



REVESTIMENTOS E PRÉ-TRATAMENTOS PARA MITIGAÇÃO DA CORROSÃO EM ARMADURAS GALVANIZADAS

Rita B. Figueira¹, Elsa V. Pereira¹

¹Departamento de Materiais, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, rmfigueira@lnec.pt, epereira@lnec.pt

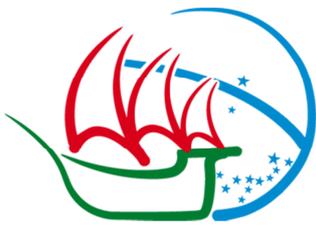
RESUMO

A corrosão de armaduras, por carbonatação do betão ou ataque por iões cloreto é uma das principais causas de degradação de estruturas de betão armado. A propagação da corrosão após o seu início é geralmente rápida e pode conduzir à deterioração das estruturas num curto espaço de tempo. Além disso está sempre associada a elevados custos de reparação. A utilização do aço galvanizado é considerada uma medida alternativa para aumentar o tempo de vida útil das estruturas expostas ao ataque de espécies agressivas. Contudo, quando o aço galvanizado é embebido no betão fresco (ambiente extremamente alcalino), a camada de zinco corrói-se durante um certo período até que se forme uma camada de passivação. Em simultâneo ocorre produção de hidrogénio, originando aumento da porosidade do betão que, por sua vez, pode comprometer a aderência entre o aço e o betão.

Para mitigar este processo de corrosão inicial utilizam-se vários procedimentos tais como o aumento do teor de cromatos no cimento ou a deposição de camadas de conversão química à base de crómio (CCC) na superfície do aço galvanizado. No entanto, devido à toxicidade dos iões Cr(VI) os cimentos atualmente comercializados possuem quantidades reduzidas de Cr(VI) e diversas alternativas têm vindo a ser propostas às CCC, nomeadamente camadas de conversão à base de cério, lantânio, zircónio ou molibdénio. Muitos revestimentos à base de resinas epóxi, sílica e silanos foram também estudados, bem como revestimentos híbridos obtidos pelo método sol-gel.

Neste trabalho serão apresentados e discutidos os resultados mais relevantes de revestimentos e pré-tratamentos alternativos destinados a aços galvanizados, publicados no período que decorreu entre 2010 e 2015. A maioria das publicações debruçou-se sobre as camadas de conversão química alternativas às de crómio, verificando-se que as camadas de conversão à base de molibdato apresentaram resultados muito promissores e comportamento semelhante às CCC.

Palavras-chave: Aço galvanizado, Corrosão, Revestimentos, Pré-tratamentos



IIº Encontro Luso-Brasileiro de Degradação de Estruturas de Betão

Lisboa • LNEC • 27 a 29 de setembro de 2016



LABORATÓRIO NACIONAL
DE ENGENHARIA CIVIL

1. INTRODUÇÃO

A corrosão das armaduras constitui uma das principais causas de degradação das estruturas de betão armado e implica sempre elevados custos de manutenção e reabilitação. Os custos associados são difíceis de estimar, no entanto, alguns estudos demonstraram que só nos Estados Unidos, devido apenas à utilização de sais de gelo-degelo, os valores oscilam entre 325 milhões e 1 bilhão de dólares por ano (National Research Council (U.S. A.) *et al.*, 1991). A Austrália, Europa e Médio Oriente não são exceção e apresentam resultados estatísticos idênticos (Böhni, 2005).

A minimização do risco de corrosão de estruturas de betão armado passa inicialmente pela identificação das classes de exposição ambiental. A utilização de um betão de elevada qualidade com uma apropriada proporção de mistura, compactação e cura, assim como uma espessura de recobrimento adequado ao ambiente de exposição conferem geralmente uma excelente proteção ao aço no betão. O recobrimento atua como uma barreira física criando condições para a passivação do aço – devido à elevada alcalinidade da solução aquosa existente na estrutura porosa da matriz cimentícia ($\text{pH} > 12,5$) – e protegendo-o simultaneamente da ação de diferentes agentes agressivos. Esta barreira física de proteção não é, contudo, perfeita devido à estrutura porosa do betão, à existência de imperfeições durante a betonagem e cura ou devido à formação de fissuras de dimensão e expressão variáveis. Estes fatores propiciam o ingresso de espécies agressivas (difusão/transporte) até à interface aço/betão originando a rotura do filme de passivação e iniciação da corrosão. As causas mais comuns são a incorporação de Cl^- no filme e a perda de passivação devido à diminuição do pH da solução intersticial por reação do CO_2 atmosférico com os constituintes do betão. O volume dos produtos de corrosão formado, devido à presença de agentes agressivos, é cerca de 4 a 6 vezes superior ao do aço de construção, pelo que a evolução da corrosão no betão armado origina forças de expansão, que se forem superiores à resistência à tração do betão conduzem inicialmente à fissuração e, posteriormente, ao destacamento do betão de recobrimento. Este processo conduz ainda à perda de aderência entre o betão e o aço de construção, à perda de ductilidade do aço e à redução da secção dos varões de aço podendo mesmo comprometer a estabilidade das estruturas. A utilização de armaduras de aço galvanizado por imersão a quente (AAG) tem vindo a ser reconhecida como uma medida efetiva para aumentar o tempo de vida útil em estruturas de betão armado (Porter, 1994; Yeomans, 2004) uma vez que têm um baixo custo, e apresentam melhor resistência à corrosão quando comparadas com armaduras ordinárias. As AAG



IIº Encontro Luso-Brasileiro de Degradação de Estruturas de Betão

Lisboa • LNEC • 27 a 29 de setembro de 2016



LABORATÓRIO NACIONAL
DE ENGENHARIA CIVIL

proporcionam uma proteção barreira adicional devido à camada de zinco que se forma durante o processo de galvanização (que se liga metalurgicamente à superfície do aço). O zinco funciona ainda como ânodo de sacrifício e protege o aço mesmo quando o betão é danificado (Porter, 1994; Yeomans, 2004). Foi demonstrado ainda que os óxidos provenientes da corrosão do zinco ocupam um volume menor (quando comparados com os produzidos pelo ferro); são não aderentes; e apresentam capacidade de migrar da superfície da AAG para a matriz do betão, reduzindo a probabilidade de ocorrência de fissuração e destacamento do revestimento de betão (Porter, 1994). Além disso, as AAG quando expostas a iões Cl^- demonstraram uma resistência à corrosão superior, pelo menos 4 a 5 vezes, quando comparadas com armaduras ordinárias e, enquanto o aço no betão desp passiva para valores de pH inferiores a 11.5, as AAG permanecem passivadas para valores inferiores de pH, oferecendo uma proteção substancial contra os efeitos da carbonatação do betão (Yeomans, 2004). A combinação destes fatores, maior resistência à carbonatação e tolerância aos iões cloreto, são geralmente aceites como a base para um desempenho superior das AAG, quando comparadas com as armaduras ordinárias (Hamad *et al.*, 2005). No entanto, durante o processo de cura do betão, o revestimento de zinco corrói-se vigorosamente até que a passivação ocorra. Nesta fase inicial, a elevada velocidade de corrosão do zinco pode contribuir para remover uma quantidade significativa deste revestimento, originando uma proteção insuficiente do aço subjacente. Em simultâneo ocorre a produção de hidrogénio (resultante da reação catódica) que pode originar um aumento da porosidade do betão comprometendo a aderência entre as AAG e o betão. Para minimizar a reação inicial, entre as AAG e o betão fresco, a aplicação de cromatos foi um procedimento amplamente utilizado, quer como pré-tratamento do substrato metálico em aço galvanizado, quer como constituinte do cimento. Porém, a elevada toxicidade do crómio hexavalente (Cr(VI)), as nefastas consequências para a saúde humana e o impacto no ambiente, resultaram na implementação de legislação restringindo severamente a sua utilização.

Neste artigo apresenta-se uma síntese dos resultados mais relevantes publicados entre 2010 e 2015, sobre o estudo de revestimentos e pré-tratamentos destinados a aços galvanizados e potenciais alternativas às camadas de conversão química à base de crómio (CCC).



2. PROCESSO DE CORROSÃO DO AÇO GALVANIZADO EM AMBIENTES ALCALINOS

A galvanização é um processo de deposição de revestimentos de zinco por imersão a quente que se começou a adotar no início do século XX. Ainda hoje é considerado o processo de excelência para deposição deste tipo de revestimento. O procedimento é bastante simples, o aço é imerso num banho de zinco fundido a uma temperatura de $\approx 450^{\circ}\text{C}$ e aí estabelece-se uma interação química entre o ferro e o zinco fundido, formando um revestimento aderente e protetor do aço (Crook, 1919; Porter, 1994; Hornsby, 1995; Goodwin *et al.*, 1998).

O betão é um ambiente extremamente alcalino ($\text{pH} \geq 12.6$) devido à presença de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH e KOH . O seu valor de pH aumenta para valores superiores a 13, nas primeiras horas de cura, atingindo um valor máximo de 13.7. Nestas condições, quando as AAG são embebidas no betão fresco o zinco corrói-se vigorosamente até que a formação de hidrogénio cesse e a superfície das armaduras passive. Este processo inicial poderá originar um consumo da espessura de zinco que varia entre 5-10 μm . Ao mesmo tempo, o hidrogénio produzido poderá causar perda de aderência entre as AAG e o betão.

Os mecanismos de corrosão e passivação do zinco em soluções alcalinas têm sido amplamente estudados (W. Lieber *et al.*, 1969; Liebau *et al.*, 1972; El Din *et al.*, 1973; Vorkapić *et al.*, 1974). Andrade *et al.* (Blanco *et al.*, 1984; Macías *et al.*, 1983, 1986, 1987; 1990; Andrade, 2009), desenvolveram trabalhos particularmente detalhados nesta área. Em soluções com $\text{pH} > 12.5$, ricas em cálcio, os principais produtos formados são hidroxizincato de cálcio ($(\text{Ca}(\text{Zn}(\text{OH})_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$) e hidróxido de zinco ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) (W. Lieber *et al.*, 1969; Rehm *et al.*, 1970). Em soluções alcalinas de hidróxido de sódio (NaOH), foi demonstrada a formação de ZnO (Grauer *et al.*, 1972). Outros estudos (El Din *et al.*, 1973) revelaram ainda que ocorria precipitação progressiva de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ em contacto com soluções de NaOH para concentrações inferiores a 0.3 mol L^{-1} e formação do anião dióxido de zinco (ZnO_2^{2-}) para concentrações superiores. Duval *et al.*, 1974, conduziram estudos em soluções saturadas de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) sobre a influência do tempo de imersão, das condições de superfície do aço e da temperatura do banho de zinco na resistência à corrosão do aço galvanizado. Estudou-se ainda, em profundidade, o comportamento do aço galvanizado em soluções de NaOH e KOH (com e sem a presença de $\text{Ca}(\text{OH})_2$) e demonstrou-se que, para valores de pH entre 12 e 13.2, a camada de zinco apresenta uma velocidade de corrosão reduzida. Para valores de pH abaixo de 12, apresenta apenas corrosão localizada e, acima



IIº Encontro Luso-Brasileiro de Degradação de Estruturas de Betão

Lisboa • LNEC • 27 a 29 de setembro de 2016



LABORATÓRIO NACIONAL
DE ENGENHARIA CIVIL

de 13.2, verificou-se que ocorre completa dissolução da camada de zinco (Macias *et al.*, 1987a, 1987b, Andrade *et al.*, 1988; Yeomans, 2004). Foi estabelecido um valor limite de pH de 12.8 para o início da libertação de H₂ e constatou-se que a morfologia dos óxidos formados na superfície do aço galvanizado dependia do pH da solução onde o processo de corrosão ocorria (Blanco *et al.*, 1984). Os mesmos autores verificaram também que, uma vez formado o filme de passivação de Ca(Zn(OH)₃)₂•2H₂O, este mantinha a sua estabilidade mesmo que o pH da solução aumentasse (Blanco *et al.*, 1984; Macías *et al.*, 1986). Na Tabela 1, apresenta-se, um resumo da influência do pH na formação dos produtos de corrosão em soluções alcalinas, na evolução de hidrogénio assim como no tipo de corrosão.

Tabela 1 – Influência do pH na formação dos produtos de corrosão e no tipo de corrosão

pH	Produtos de corrosão	Formação de H ₂	Tipo de corrosão
11 < pH < 11.4	ZnO	Não ocorre	Corrosão localizada
11.4 < pH < 12.3	Ca(Zn(OH) ₃) ₂ •2H ₂ O		Passivação
12.3 < pH < 13.3	Ca(Zn(OH) ₃) ₂ •2H ₂ O	Ocorre	Passivação
13.3 < pH < 14	ZnO e Zn(OH) ₂		Corrosão generalizada

O comportamento de aço galvanizado em contacto com meios cimentícios foi reportado em vários estudos (Bird, 1964; Yeomans, 2004; Farina *et al.*, 2007; Ghosh *et al.*, 2007; Sistonen *et al.*, 2008; Tan *et al.*, 2008; Sistonen, 2009; Tittarelli *et al.*, 2011; Fayala *et al.*, 2013; Castela *et al.*, 2013; Figueira *et al.*, 2013; Figueira *et al.*, 2014a, 2014b). Grande parte da literatura, relativa a mecanismos de corrosão e passivação de zinco embebidos em betão, sugere que a formação da camada de passivação devido à oxidação do zinco ocorre com a redução de água e a subsequente libertação de H₂ (Liebau *et al.*, 1972; Blanco *et al.*, 1984; Macias *et al.*, 1987a, 1990; Andrade *et al.*, 1988; Macias, 1991). Alguns autores defendem que a formação de camadas de passivação está relacionada com a presença de oxigénio na interface betão/armadura (Maahn *et al.*, 1986; Roberge *et al.*, 1993). Importa referir que inicialmente, a aplicação de cromatos era um procedimento a que se recorria para mitigar a formação excessiva de óxidos e hidróxidos de zinco, durante as primeiras seis semanas, após o processo de galvanização (Yeomans, 2004). No entanto, a sua utilização passou a ser prática corrente, nomeadamente como pré-tratamento do aço galvanizado, e/ou como componente do cimento para mitigação do processo de corrosão do zinco.



3. REVESTIMENTOS E PRÉ-TRATAMENTOS ALTERNATIVOS ÀS CAMADAS DE CONVERSÃO QUÍMICA À BASE DE CRÓMIO

Nos últimos anos assistiu-se a vários desenvolvimentos alternativos às CCC, nomeadamente novos tratamentos de superfície, revestimentos híbridos sol-gel, incorporação de materiais compósitos no banho de imersão e técnicas de pós-tratamento como camadas de conversão à base de fosfatos.

Na Tabela 2 apresentam-se os pré-tratamentos/revestimentos mais relevantes depositados no zinco e/ou aço galvanizado, publicados entre 2010 e 2015, assim como as principais conclusões obtidas. Procurou-se fazer uma revisão dos produtos estudados, independentemente das várias aplicações do substrato.

A Figura 1 apresenta a distribuição por tipo de pré-tratamento/revestimento, tendo por base a informação apresentada na Tabela 2. Verifica-se, inequivocamente, que grande parte dos estudos publicados entre 2010 e 2015, sobre revestimentos/pré-tratamentos para mitigação da corrosão do aço galvanizado, alternativos às CCC, se centraram no desenvolvimento de novas camadas químicas de conversão (CC), com cerca de 41%. A estes, seguiram-se depois, estudos de revestimentos híbridos pelo método sol-gel (35%). A menor percentagem (outro tipo de revestimentos/primários) é representada por pré-tratamentos que incluem revestimentos epóxi, orgânicos e óxidos inorgânicos, entre outros.

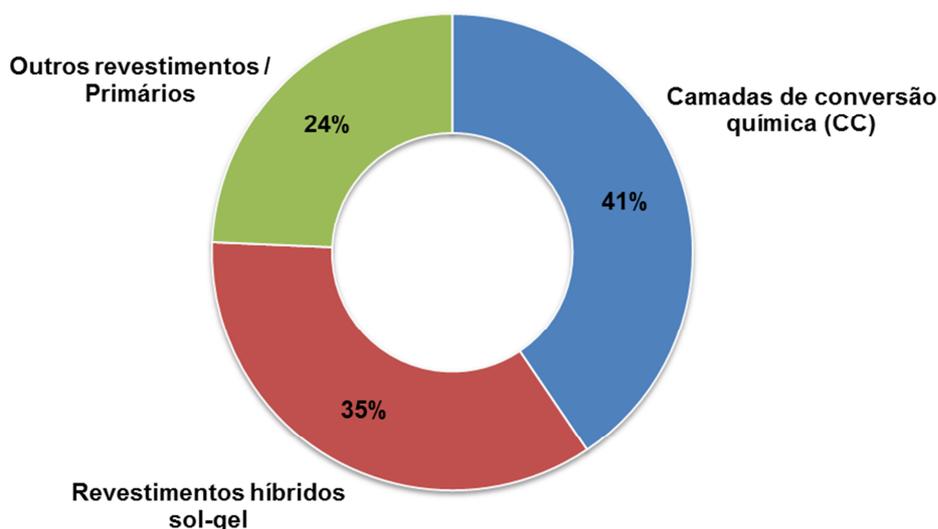


Fig. 1 – Distribuição de pré-tratamentos/revestimentos aplicados no zinco ou aço galvanizado por tipo de produto publicados entre 2010 e 2015



IIº Encontro Luso-Brasileiro de Degradação de Estruturas de Betão

Lisboa • LNEC • 27 a 29 de setembro de 2016



LABORATÓRIO NACIONAL
DE ENGENHARIA CIVIL

Tabela 2 – Pré-tratamentos e revestimentos estudados em aço galvanizado e zinco (2010-2015)

Revestimentos	Principais resultados/conclusões	Autores
Híbrido sol-gel	Revestimentos preparados com os precursores GPTMS, TEOS, MTES e nano-partículas de argila de Montmorilonita com e sem óxido de cério. A presença do óxido de cério não melhorou o comportamento do revestimento à corrosão.	(Deflorian <i>et al.</i> , 2010)
	Estudo sobre o efeito das condições de eletrodeposição em aço galvanizado pré-tratado com híbridos preparados com GPTMS, TEOS e MTES.	(Fedel <i>et al.</i> , 2010)
Molibdato/silano	O filme composto de molibdato/silano melhorou a resistência à corrosão do aço galvanizado.	(Kong <i>et al.</i> , 2010)
Camada de	CC à base de flúor, fosfato de manganês, ácido fosfórico e compostos orgânicos.	(Le Manchet <i>et al.</i> , 2010)
Conversão	CC à base de Cr(III), Cr(VI), Co(II) e Ni(II) preparadas a partir de Cr(NO ₃) ₃ , CrO ₃ , CoCl ₂ e NiCl ₂ respetivamente.	(Ramezanzadeh <i>et al.</i> , 2010)
química (CC)a	CC à base de molibdato. Melhorou a resistência à corrosão de aço galvanizado com um comportamento muito semelhante às CC à base de Cr(VI).	(Liu <i>et al.</i> , 2010)
	CC à base de Cério melhorou a resistência à corrosão do aço galvanizado.	(Olivier <i>et al.</i> , 2010)
	CC à base de Lantânio (La) modificada com ácido cítrico cujo comportamento à corrosão foi superior à CC à base de La comum.	(Kong <i>et al.</i> , 2010)
	Efeito do Mg ²⁺ na microestrutura e resistência à corrosão de CC à base de fosfatos. A presença de Mg ²⁺ melhorou o comportamento à corrosão do aço galvanizado.	(Tsai <i>et al.</i> , 2010)
Óxidos inorgânicos	Filmes de MgO, NiO e ZrO ₂ foram depositados no aço galvanizado. NiO e ZrO ₂ aumentaram a resistência à corrosão do substrato.	(Romero <i>et al.</i> , 2010)
Híbrido sol-gel	Revestimento híbrido preparado com TIPT e PAPTES conferiu proteção à corrosão do substrato.	(Guin <i>et al.</i> , 2011)
Poli-imide	Os revestimentos testados melhoraram o comportamento à corrosão do ácido galvanizado.	(H-Saarivirta <i>et al.</i> , 2011)
Primário	Concluiu-se que a CCC pode ser substituída com sucesso por um primário composto por fosfo-silicato de alumínio.	(Simões <i>et al.</i> , 2011)
CC	CC à base de vanádio que conferiu um aumento na proteção à corrosão do substrato.	(Zou <i>et al.</i> , 2011)
	CC preparada à base de silicatos conferindo capacidade de auto-regeneração ao aço galvanizado.	(Yuan <i>et al.</i> , 2011)
	CC à base de lantânio modificada com ácido cítrico melhorando a resistência à corrosão do aço galvanizado.	(Kong <i>et al.</i> , 2011)
	Deposição de CC à base de Cr(III), Cr(VI), Cr(III)-Co(II) e Cr(III)-Ni(II) seguido da deposição de nano-compósitos epóxi. (nano-ZnO). A adição partículas de nano-ZnO (3.5 wt.%) melhora significativamente o comportamento do aço galvanizado à corrosão.	(Ramezanzadeh <i>et al.</i> , 2011)
	CC à base de silicatos foram estudadas. Os resultados demonstraram que as CC à base de silicatos têm capacidades de auto-regeneração nas condições estudadas. Rácios molares de SiO ₂ :Na ₂ O originaram capacidade de auto-regeneração superior.	(Yuan <i>et al.</i> , 2011)
Híbrido sol-gel	Revestimento preparado com GPTMS, TEOS e MTES incorporado com Ce ³⁺ e argila de Montmorilonita.	(Motte <i>et al.</i> , 2012)
	Revestimento híbrido com <i>nano-contentores</i> com inibidores de corrosão aumentou as propriedades anticorrosivas em comparação com os revestimentos com <i>nano-contentores</i> vazios ou só com inibidor.	(Kartsonakis <i>et al.</i> , 2012)
CC	Adicionou-se PMS a uma CC baseada em silicatos e a resistência à corrosão do substrato foi melhorada.	(Min <i>et al.</i> , 2012)
	CC à base de silicatos foram aplicadas em aço galvanizado por imersão e em aço galvanizado por eletrodeposição. A CC bloqueia a reacção de dissolução do zinco. A CC à base de silicatos foi mais eficiente no aço galvanizado por imersão.	(Jiang <i>et al.</i> , 2012)
Primário	Primário epóxi modificado com dois tipos de <i>nano-contentores</i> com mercaptobenzotiazol como inibidor de corrosão. Os resultados demonstraram melhoria do substrato no comportamento à corrosão.	(Montemor <i>et al.</i> , 2012)
Híbrido sol-gel	Revestimentos híbridos (GPTMS e BPA) dopados com Ce ³⁺ melhoraram as propriedades barreira.	(Zand <i>et al.</i> , 2013)

Abreviaturas – AZC – Carbonato de amónia e zircónio; BPA – Bisfenol A; BTSE – Bis – 1,2 – trietoxi-silil-etano; CC – Camada de conversão; GPTMS – (3-Glicidoxipropil)trimetoxi-silano; MTES – Metil-trietoxi-silano; PAPTES – N-Fenil-3-Amino-propil-trietoxi-silano; TEOS – Tetraetoxi-silano; TIPT – Isopropóxido de titânio.



IIº Encontro Luso-Brasileiro de Degradação de Estruturas de Betão

Lisboa • LNEC • 27 a 29 de setembro de 2016



LABORATÓRIO NACIONAL
DE ENGENHARIA CIVIL

Tabela 2. (continuação)

Revestimentos	Principais resultados/conclusões	Autores
Híbrido sol-gel	Aço galvanizado revestido com híbrido usando BTSE e RE como precursores. O revestimento híbrido foi depositado por eletroforese e por imersão. Os substratos onde o revestimento foi depositado por eletroforese apresentaram melhor desempenho na proteção contra a corrosão comparado com o substrato revestido com o mesmo híbrido por imersão.	(Xue <i>et al.</i> , 2013)
	Híbridos preparados com ICPTES e Jeffamine® minimizaram a evolução do H ₂ no aço galvanizado em contacto com argamassas cimentícias.	(Figueira <i>et al.</i> , 2013)
	Revestimentos híbridos (GPTMS e BPA) dopados com Ce ³⁺ . Melhor performance foi na presença de [Ce ³⁺]=0.05M.	(Zand <i>et al.</i> , 2013)
	Estudos sobre o efeito de ultrassons (sonicação) nas propriedades anticorrosivas de revestimentos híbridos preparados com GPMS, TEOS e MTES e Na-Montmorilonita.	(Fedel <i>et al.</i> , 2013)
TiO ₂ sol-gel	Preparam-se filmes foto-catalíticos utilizando uma solução sol-gel de alcóxidos com nano-partículas TiO ₂ . Depositou-se uma camada de CC à base de cério entre o aço galvanizado e o filme preparado. A resistência do substrato à corrosão aumentou.	(Park <i>et al.</i> , 2013)
CC	CC à base de Zircónio depositadas em aço galvanizado. Estudou-se a cinética e os mecanismos de formação deste tipo de CC.	(Cerezo <i>et al.</i> , 2013)
AZC	Obtiveram-se resultados promissores no aumento da resistência à corrosão do aço galvanizado utilizando AZC.	(Sako <i>et al.</i> , 2013)
Híbrido sol-gel	Estudo do efeito da adição do nitrato de zircónio ao revestimento sol-gel preparado com os precursores APTMS e GPTMS no comportamento à corrosão Os revestimentos dopados com zircónio apresentaram propriedades anticorrosivas superiores.	(Guin <i>et al.</i> , 2014)
Primário	Foi estudada a influência da adição de partículas de sílica organo-modificadas (SOM). A incorporação de 2.5 wt% partículas de SOM levou ao melhoramento da aderência assim como da protecção contra a corrosão.	(Puig <i>et al.</i> , 2014)
CC	CC à base de lantânio (La). Com o aumento do tempo de deposição o comportamento à corrosão do aço galvanizado melhora.	(Zhang <i>et al.</i> , 2014)
Híbrido sol-gel	Estudo de diferentes revestimentos híbridos em argamassas. Os substratos revestidos apresentaram menor velocidade de corrosão.	(Figueira <i>et al.</i> , 2015)
	Estudo do efeito da temperatura na cura do revestimento preparado com GPTMS, TEOS e MTES e dopado com montmorilonita de sódio. O aumento da temperatura de cura origina revestimentos com melhor comportamento na protecção contra a corrosão.	(Fedel <i>et al.</i> , 2015; Poelman <i>et al.</i> , 2015)
Primário	A dissolução de ácido fenil-fosfórico num primário (butiral de polivinilo) inibiu a corrosão do aço galvanizado.	(Glover <i>et al.</i> , 2015)

Abreviaturas – AZC – Carbonato de amónia e zircónio; APTMS – Amino-propil-trimetoxi-silano; BPA – Bisfenol A; BTSE – Bis – 1,2 – trietoxisilil-etano; CC – Camada de conversão; GPTMS – (3-Glicidoxipropil)trimetoxi-silano; ICPTES - 3-Isocianato-propil-trietóxi-silano; MTES – Metil-trietoxi-silano; PAPTES – N-Fenil-3-Aminopropil-trietoxi-silano; RE – Resina epóxi; TEOS – Tetraetoxi-silano; TIPT – Isopropóxido de titânio.



IIº Encontro Luso-Brasileiro de Degradação de Estruturas de Betão

Lisboa • LNEC • 27 a 29 de setembro de 2016



LABORATÓRIO NACIONAL
DE ENGENHARIA CIVIL

O número de publicações aumentou significativamente após 2006 (Figueira *et al.*, 2014c). Este crescimento está diretamente relacionado com a Diretiva 2002/95/EC que restringe a utilização de substâncias perigosas, adotada em 2003 pela União Europeia, e que entrou em vigor em Julho de 2006.

Em materiais cimentícios têm particular relevância os trabalhos de Magalhães *et al.*, 1999; Yeomans, 2004; Hansson *et al.*, 2007; Tan *et al.*, 2008; Recio *et al.*, 2011; Figueira *et al.*, 2013, 2014b conduzidos especificamente para encontrar alternativas que mitiguem os efeitos nocivos da reação excessiva inicial entre as pastas de cimento e o zinco. Também os trabalhos de Tittarelli *et al.*, 2010 merecem especial referência pelo seu carácter inovador onde foi reportada a incorporação de silanos na preparação do betão para proteger as AAG, em estruturas de betão armado. Os autores concluíram que a hidrofobicidade proporcionada ao betão (devido à incorporação de silanos) protegia as AAG na presença de fissuras.

4. CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS

A maioria das publicações realizadas entre 2010 e 2015, independentemente do tipo de pré-tratamento/revestimento utilizado, apresentaram resultados bastante promissores, em particular as CC à base de molibdénio que apresentaram um desempenho semelhante às CCC. No entanto, os elevados custos associados obrigam a que se continuem a procurar outras soluções.

O desenvolvimento de revestimentos híbridos obtidos pelo método sol-gel, para aplicação em aço galvanizado, teve um crescimento significativo. Sobretudo quando comparado com as publicações anteriores a 2010 (Figueira, *et. al.*, 2014c). Porém, este tipo de materiais ainda enfrenta muitas limitações e desafios, particularmente, no que diz respeito à produção industrial em larga escala.

As tendências futuras serão claramente centradas no desenvolvimento e aperfeiçoamento de sistemas de revestimento de baixo custo, verdes, fáceis de produzir e eficientes na prevenção e mitigação da corrosão. Prevê-se ainda grandes desenvolvimentos em sistemas inteligentes com capacidade de regeneração que permitirão reagir de acordo com as necessidades do meio envolvente do substrato.



5. REFERÊNCIAS

- Andrade, C., 2009, Reinforcement corrosion: Research needs in: Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting II, Taylor and Francis Group, London, UK p. 81–88.
- Andrade, M. C., and A. Macias, 1988, Galvanized Reinforcements in Concrete, in A. D. Wilson, J. W. Nicholson, and H. J. Prosser, eds., Surface Coatings—2: Springer Netherlands, p. 137–182.
- Bird, C. E., 1964, The Influence of Minor Constituents of Portland Cement on the Behaviour of Galvanized Steel in Concrete: South African Council for Scientific and Industrial Research, 5 p.
- Blanco, M. T., C. Andrade, Macias, A. 1984, SEM Study of the corrosion products of galvanized reinforcements immersed in solutions in the pH range 12.6 to 13.6, British Corrosion Journal, 19 (1), p. 41–48.
- Böhni, H., 2005, Corrosion in Reinforced Concrete Structures, H. Böhni, Woodhead Publishing Ltd, Cambridge, UK.
- Castela, A. S., Fonseca, B. S. da, Duarte, R. G., Neves, R. e Montemor, M. F. 2013, Influence of Unsupported Concrete Media in Corrosion Assessment for Steel Reinforcing Concrete by Electrochemical Impedance Spectroscopy, Electrochimica Acta, 124, p. 52–68.
- Cerezo, J., Vandendael, I., Posner, R., Lill, K. Wit, J. H. W., Mol, J. M. C., Terryn, H. 2013, Initiation and growth of modified Zr-based conversion coatings on multi-metal surfaces, Surface and Coatings Technology, 236, p. 284–289.
- Crook, W. J., 1919, A Study of the Hot-dip Galvanizing Process, Stanford University, 245 p.
- Deflorian, F., Rossi, S., Fedel, M., Motte, C. 2010, Electrochemical investigation of high-performance silane sol-gel films containing clay nanoparticles, Progress in Organic Coatings, 69 (2), p. 158–166.
- Duval, R., Arliguie, R. 1974, Passivation du zinc dans l'hydroxyde de calcium eu egard au comportement de l'acier galvanisé dans le beton, Memoires Scientifiques de la Revue de Metallurgie, 71 (11), p. 719–727.
- El Din, El Wahab A. A., M. S., F. M., El Haleem, S. M. A. 1973, Effect of electrolyte concentration on the passivation of Zn in alkaline solutions, Materials and Corrosion, 24 (5), p. 389–394.
- Farina, S. B., Duffó, G. S. 2007, Corrosion of zinc in simulated carbonated concrete pore solutions, Electrochimica Acta, 52 (16), p. 5131–5139.
- Fayala, I., Dhouibi, L., Nóvoa, X.R., Ouezdou, M. B. 2013, Effect of inhibitors on the corrosion of galvanized steel and on mortar properties, Cement and Concrete Composites, 35 (1), p. 181–189.
- Fedel, M., Callone, E., Diré, S., Deflorian, F., Olivier, M.-G., Poelman, M. 2013, Effect of Na-Montmorillonite sonication on the protective properties of hybrid silica coatings, Electrochimica Acta, 124, p. 90–99.
- Fedel, M., Druart, M.-E., Olivier, M., Poelman, M., Deflorian, F. e Rossi, S. 2010, Compatibility between cataphoretic electro-coating and silane surface layer for the corrosion protection of galvanized steel, Progress in Organic Coatings, 69 (2), p. 118–125.
- Fedel, M., Poelman, M., Zago, M., Vandermiers, C., Cossement, D., Olivier, M.-G., Deflorian, F. 2015, Influence of formulation and application parameters on the performances of a sol-gel/clay nanocomposite on the corrosion resistance of hot-dip galvanized steel. Part II. Effect of curing temperature and time, Surface and Coatings Technology, 274, p. 9–17.
- Figueira, R. B., Silva, C. J. R., Pereira, E.V. 2015, Hybrid sol-gel coatings for corrosion protection of hot-dip galvanized steel in alkaline medium, Surface and Coatings Technology, 265, p. 191–204.
- Figueira, R. B., Silva, C. J. R., Pereira, E. V. 2014a, Organic-inorganic hybrid sol-gel coatings for metal corrosion protection: a review of recent progress, Journal of Coatings Technology and Research, 12 (1), p. 1–35.
- Figueira, R. B., Silva, C. J. R., Pereira, E. V., Salta, M. M. 2014b, Alcohol-Aminosilicate Hybrid Coatings for Corrosion Protection of Galvanized Steel in Mortar, Journal of The Electrochemical Society, 161 (6), p. C349–C362.
- Figueira, R. B., C. J. R. Silva, E. V. Pereira, and M. M. Salta, 2014c, Corrosion of Hot-Dip Galvanized Steel Reinforcement, Corrosão e Protecção dos Materiais, 33 (3), p. 51–61.
- Figueira, R. B., Silva, C. J. R., Pereira, E. V., Salta, M. M. 2013, Ureasilicate Hybrid Coatings for Corrosion Protection of Galvanized Steel in Cementitious Media, Journal of The Electrochemical Society, 160 (10), p. C467–C479.
- Ghosh, R., Singh, D. D. N. 2007, Kinetics, mechanism and characterisation of passive film formed on hot dip galvanized coating exposed in simulated concrete pore solution, Surface and Coatings Technology, 201 (16–17), p. 7346–7359.
- Glover, C. F., Subramanian, R. Williams, G. 2015, In-Coating Phenyl Phosphonic Acid as an Etch-Primer Corrosion Inhibitor System for Hot Dip Galvanized Steel, Journal of The Electrochemical Society, 162, (9), p. C433–C441.
- Goodwin, F. E., Committee, T. F. M., Dubois, M., Kim, J. S. 1998, Zinc-based steel coating systems: production and performance, Proceedings of the international symposium held at the TMS Annual Meeting, February 16–19, 1998, San Antonio, Texas: Minerals, Metals & Materials Society, 382 p.
- Grauer, R., Kaesche, H. 1972, Elektronenmikroskopische und elektrochemischeuntersuchungen über die passivierung von zink in 0,1 M natronlauge, Corrosion Science, 12, (8), p. 617–624.



II° Encontro Luso-Brasileiro de Degradação de Estruturas de Betão

Lisboa • LNEC • 27 a 29 de setembro de 2016



LABORATÓRIO NACIONAL
DE ENGENHARIA CIVIL

- Guin, A. K., Bhadu, M., Sinhababu, M., Udayabhanu, G. 2014, The effect of zirconia ions on corrosion performance of sol-gel coated galvanized steel, *Journal of Coatings Technology and Research*, 11 (6), p. 967–977.
- Guin, A. K., Nayak, S. K., Rout, T. K., Bandyopadhyay, N., Sengupta, D. K. 2011, Corrosion behavior of nanohybrid titania-silica composite coating on phosphated steel sheet, *Journal of Coatings Technology and Research*, 9 (1), p. 97–106.
- Hamad, B. S., Mike, J. A. 2005, Bond strength of hot-dip galvanized reinforcement in normal strength concrete structures, *Construction and Building Materials*, 19 (4), p. 275–283.
- Hansson, C. M., Poursaee, A., Jaffer, S. J. 2007, *Corrosion of reinforcing bars in concrete: Portland Cement Association*, Skokie.
- Hornsby, M. J., 1995, *Hot-dip galvanizing: a guide to process selection and galvanizing practice*, Intermediate Technology Publications, and Food and Agriculture Organisation of the United Nations, 84 p.
- Huttunen-Saarivirta, E., Yudin, V. E. Myagkova, L. A., Svetlichnyi, V. M. 2011, Corrosion protection of galvanized steel by polyimide coatings: EIS and SEM investigations, *Progress in Organic Coatings*, 72 (3), p. 269–278.
- Jiang, L., M. Wolpers, P. Volovitch, Ogle, K. 2012, An atomic emission spectroelectrochemical study of passive film formation and dissolution on galvanized steel treated with silicate conversion coatings, *Surface and Coatings Technology*, 206 (13), p. 3151–3157.
- Kartsonakis, I. A., Balaskas, A. C., Koumoulos, E. P., Charitidis, C. A., Kordas, G. C. 2012, Incorporation of ceramic nanocontainers into epoxy coatings for the corrosion protection of hot dip galvanized steel, *Corrosion Science*, 57, p. 30–41.
- Kong, G., Lingyan, L., Lu, J., Che, C., Zhong, Z. 2011, Corrosion behavior of lanthanum-based conversion coating modified with citric acid on hot dip galvanized steel in aerated 1M NaCl solution, *Corrosion Science*, 53 (4), p. 1621–1626.
- Kong, G., Liu, L. Lu, J. Che, C. Zhong, Z. 2010, Study on lanthanum salt conversion coating modified with citric acid on hot dip galvanized steel, *Journal of Rare Earths*, 28 (3), p. 461–465.
- Kong, G., Lu, J., Zhang, S., Che, C. Wu, H. 2010, A comparative study of molybdate/silane composite films on galvanized steel with different treatment processes, *Surface and Coatings Technology*, 205 (2), p. 545–550.
- Le Manchet, S., Landoulsi, J., Richard, C., Verchère, D. 2010, Study of a chromium-free treatment on Hot-Dip Galvanized steel: Electrochemical behaviour and performance in a saline medium, *Surface and Coatings Technology*, 205, (2), p. 475–482.
- Liebau, F., Amel-Zadeh, A. 1972, The Crystal Structure of $\text{Ca}[\text{Zn}_2(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - A Retarder in the Setting of Portland Cement, *Kristall und Technik*, 7 (1–3), p. 221–227.
- Liu, D., Yang, Z., Wang, Z., Zhang, C. 2010, Synthesis and evaluation of corrosion resistance of molybdate-based conversion coatings on electroplated zinc, *Surface and Coatings Technology*, 205 (7) p. 2328–2334.
- Maahn, E., Sorensen, B. 1986, The Influence of Microstructure on the Corrosion Properties of Hot-Dip Galvanized Reinforcement in Concrete, *Corrosion*, 42 (4) p. 187–196.
- Macias, A., 1991, Comparison of different electrochemical techniques for corrosion-rate determination of zinc-coated reinforcements in simulated concrete pore solutions, *Materials and Structures*, 24 (6), p. 456–465.
- Macias, A., Andrade, C. 1987, Corrosion of galvanized steel reinforcements in alkaline solutions: Part 1: Electrochemical results, *British Corrosion Journal*, 22 (2), p. 113–118.
- Macias, A., Andrade, C. 1987b, Corrosion of galvanized steel reinforcements in alkaline solutions: Part 2: SEM study and identification of corrosion products, *British Corrosion Journal*, 22 (2), p. 119–130.
- Macias, A., Andrade, C. 1983, Corrosion Rate of Galvanized Steel Immersed in Saturated Solutions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the pH Range 12–13.8, *British Corrosion Journal* 18, p. 82–87.
- Macias, A., Andrade, C. 1986, Stability of the calcium hydroxizincate protective layer developed on galvanized reinforcement after a further increase of the pH value, *Materials de Construccion*, 36 (204), p. 19–27.
- Macias, A., Andrade, C. 1990, The behaviour of galvanized steel in chloride-containing alkaline solutions-I. The influence of the cation, *Corrosion Science*, 30 (4–5), p. 393–407.
- Magalhães, A. A. O., Margarit, I. C., Mattos, O. 1999, Electrochemical characterization of chromate coatings on galvanized steel, *Electrochimica Acta*, 44, (24), p. 4281–4287.
- Min, J., Park, J. H., Sohn, H.-K., Park, J. M. 2012, Synergistic effect of potassium metal silicate on silicate conversion coating for corrosion protection of galvanized steel, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18 (2), p. 655–660.
- Montemor, M. F. Snihirova, D.V., Taryba, M. G., Lamaka, S. V., Kartsonakis, I. A., Balaskas, A. C., Kordas, G. C., Tedim, J., Kuznetsova, A., Zheludkevich, M. L., Ferreira, M.G.S. 2012, Evaluation of self-healing ability in protective coatings modified with combinations of layered double hydroxides and cerium molybdate nanocontainers filled with corrosion inhibitors, *Electrochimica Acta*, 60, p. 31–40.
- Motte, C., Poelman, M. Roobroeck, A., Fedel, M., Deflorian, F., Olivier, M.-G. 2012, Improvement of corrosion protection offered to galvanized steel by incorporation of lanthanide modified nanoclays in silane layer, *Progress in Organic Coatings*, 74 (2), p. 326–333.



IIº Encontro Luso-Brasileiro de Degradação de Estruturas de Betão

Lisboa • LNEC • 27 a 29 de setembro de 2016



LABORATÓRIO NACIONAL
DE ENGENHARIA CIVIL

- National Research Council (U.S.) et al. 1991, Highway deicing: comparing salt and calcium magnesium acetate, Special Report 235, Washington, D.C., Transportation Research Board, National Research Council.
- Olivier, M., Lanzutti, A., Motte, C., Fedrizzi, L. 2010, Influence of oxidizing ability of the medium on the growth of lanthanide layers on galvanized steel, *Corrosion Science*, 52 (4), p. 1428–1439.
- Park, J. H., Kim, W. S., Jo, D.-H., Kim, J. S., Park, J. M. 2014, Effect of Ce conversion underlayer coating on the photo-catalytic activity of TiO₂ sol-gel film deposited on hot-dip GI, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), p.1965-1972.
- Poelman, M., Fedel, M. Motte, C., Lahem, D., Urios, T., Paint, Y., Deflorian, F., Olivier, M.-G. 2015, Influence of formulation and application parameters on the performances of a sol-gel/clay nanocomposite on the corrosion resistance of hot-dip galvanized steel. Part I. Study of the sol preparation parameters, *Surface and Coatings Technology*, 274, p. 1–8.
- Porter, F. C., 1994, *Corrosion Resistance of Zinc and Zinc Alloys*: CRC Press, 540 p.
- Puig, M., Cabedo, L., Gracene, J. J., Jiménez-Morales, A., Gámez-Pérez, J., Suay, J. J. 2014, Adhesion enhancement of powder coatings on galvanized steel by addition of organo-modified silica particles, *Progress in Organic Coatings*, 77 (8), p. 1309–1315.
- Ramezanzadeh, B., Attar, M. M. 2011, An evaluation of the corrosion resistance and adhesion properties of an epoxy-nanocomposite on a hot-dip galvanized steel (HDG) treated by different kinds of conversion coatings, *Surface and Coatings Technology*, 205 (19), p. 4649–4657.
- Ramezanzadeh, B., Attar, M. M., Farzam, M. 2010, Corrosion performance of a hot-dip galvanized steel treated by different kinds of conversion coatings, *Surface and Coatings Technology*, 205 (3), p. 874–884.
- Recio, F. J., Alonso, M. C., Gaillet, L., Sánchez, M. 2011, Hydrogen embrittlement risk of high strength galvanized steel in contact with alkaline media, *Corrosion Science*, 53 (9), p. 2853–2860.
- Rehm, G., Lämmke, A. 1970, Untersuchungen über reaktionen des zinks unter einwirkung von alkalien im Hinblick auf das verhalten verzinkter stähle im beton, *Betonsteinzeitung*, 36 (6), p. 360–365.
- Roberge, R., Zheng, W. 1993, Hydrogen embrittlement susceptibility of galvanized 4135 steel in cement environment, *Corrosion Science*, 35 (1–4), p. 507–514.
- Romero, R., Martin, F., Ramos-Barrado, J. R., Leinen, D. 2010, Study of different inorganic oxide thin films as barrier coatings against the corrosion of galvanized steel, *Surface and Coatings Technology*, 204 (12–13), p. 2060–2063.
- Sako, R., Sakai, J. 2013, Effect of curing temperature on coating structure and corrosion resistance of ammonium zirconium carbonate on galvanized steel surface, *Surface and Coatings Technology*, 219, p. 42–49.
- Simões, A. M. P., Carbonari, R. O., Sarli, A. R. D., del Amo, B. Romagnoli, R. 2011, An environmentally acceptable primer for galvanized steel: Formulation and evaluation by SVET, *Corrosion Science*, 53 (1), p. 464–472.
- Sistonen, E., 2009, Service life of hot-dip galvanized reinforcement bars in carbonated and chloride-contaminated concrete, Dissertation for the degree of Doctor of Science in Technology, p. 177.
- Sistonen, E., Cwirzen, A., Puttonen, J. 2008, Corrosion mechanism of hot-dip galvanized reinforcement bar in cracked concrete, *Corrosion Science*, 50 (12), p. 3416–3428.
- Tan, Z. Q., Hansson, C. M. 2008, Effect of surface condition on the initial corrosion of galvanized reinforcing steel embedded in concrete, *Corrosion Science*, 50 (9), p. 2512–2522.
- Tittarelli, F., Moriconi, G. 2011, Comparison between surface and bulk hydrophobic treatment against corrosion of galvanized reinforcing steel in concrete, *Cement and Concrete Research*, 41 (6), p. 609–614.
- Tittarelli, F., Moriconi, G. 2010, The effect of silane-based hydrophobic admixture on corrosion of galvanized reinforcing steel in concrete, *Corrosion Science*, 52 (9), p. 2958–2963.
- Tsai, C.-Y., Liu, J.-S., Chen, P.-L., Lin, C.-S. 2010, Effect of Mg²⁺ on the microstructure and corrosion resistance of the phosphate conversion coating on hot-dip galvanized sheet steel, *Corrosion Science*, 52 (12), p. 3907–3916.
- Vorkapić, L., Dražić, D. M., Despić, A. R., 1974, Corrosion of pure and amalgamated zinc in concentrated alkali hydroxide solutions, *Journal of the Electrochemical Society*, 121 (11), p. 1385–1392.
- Lieber, W., Gebauer, J. 1969, Einbau von Zink in Calciumsilicathydrate, *Zement-kalk-Gips*, 4, p. 161-164.
- Xue, D., Van Ooij, W. J. 2013, Corrosion performance improvement of hot-dipped galvanized (HDG) steels by electro-deposition of epoxy-resin-ester modified bis-[tri-ethoxy-silyl] ethane (BTSE) coatings, *Progress in Organic Coatings*, 76 (7–8), p. 1095–1102.
- Yeomans, S. R., 2004, *Galvanized steel reinforcement in concrete*: Amsterdam, Elsevier.
- Yuan, M., Lu, J., Kong, G., Che, C. 2011, Self-healing ability of silicate conversion coatings on hot dip galvanized steels, *Surface and Coatings Technology*, 205 (19), p. 4507–4513.
- Zand, R. Z., Verbeken, K., Adriaens, A. 2013, Influence of the Cerium Concentration on the Corrosion Performance of Ce-doped Silica Hybrid Coatings on Hot Dip Galvanized Steel Substrates, *International Journal of Electrochemical Science*, 8, p.548-563.
- Zhang, S., G. Kong, J. Lu, C. Che, and L. Liu, 2014, Growth behavior of lanthanum conversion coating on hot-dip galvanized steel, *Surface and Coatings Technology*, 259, Part C, p. 654–659.
- Zou, Z., Li, N., Li, D., Liu, H., Mu, S. 2011, A vanadium-based conversion coating as chromate replacement for electrogalvanized steel substrates, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2), p. 503–507.