

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Marina Martins Mennucci

**Avaliação da potencialidade de aditivos como inibidores de
corrosão do aço carbono CA-50 usado como armadura de
estruturas de concreto.**

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do
grau de Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear – Materiais.**

Orientadora: Dr^a. Isolda Costa

São Paulo

2006

Aos meus pais e ao meu irmão.

AGRADECIMENTOS

Ao meu querido amigo Adayr Borro Júnior por ter me trazido para o Ipen.

À Dr.^a Isolda Costa, pela sua orientação, amizade, confiança e constantes discussões.

Ao Instituto de pesquisas energéticas e nucleares (IPEN) pela oportunidade de realizar esse trabalho.

Aos colegas e/ou amigos do IPEN: Antônio, Egberto (Baby), Everson, Fernanda, Fernando, Hamilta, Júlio, Kellie, Lucia, Mara, Marcos, Marilene, Maysa, Michel, Renato, Rogério, Sérgio, Sérgio.

Ao técnico de laboratório Olandir pelo profissionalismo e pelo apoio.

Aos professores Hercílio, Isabel, Idalina e Dalva por sempre estarem dispostos a estenderem a mão.

Aos meus amigos da pós que tiveram a paciência de ler e discutir a minha dissertação: Luis Palomino, Maysa Terada, Rodrigo Liberto e Everson Banczek.

Ao Cebola por ter feito as micrografias por MEV, no Ipen, e à Clarice por ter feito as micrografias por MEV, na Poli – Metal.

Aos meus amigos: Anselmo, Betão, Cris, Fil, Flávio, Lucas, Patrick, Rodrigo, Júlia, Melissa, Manoela, Sílvia, Thais L., Thais S. por terem me aturado nesse período.

Ao Cristiano Schroeder pelo economiquês.

Ao meu pai, minha mãe e meu irmão simplesmente por tudo, principalmente pela paciência.

Sumário

Lista de Figuras	
Lista de Tabelas	
Resumo	
“Abstract”	
Capítulo 1-Introdução e Objetivos.....	01
1.1 - Introdução	01
1.2 - Objetivos	03
1.3 - Justificativa.....	04
Capítulo 2 - Corrosão de Armaduras de Concreto por Inibidores de corrosão	07
2.1- Origem do cimento	07
2.2 - Componentes do concreto armado	07
2.3 - Corrosão de armaduras de concreto.....	09
2.3.1 - Corrosão da armadura causada por carbonatação	13
2.3.2 - Corrosão da armadura causada por cloretos	16
2.4 - Formas de proteção contra a corrosão	20
2.4.1 - Inibidores de corrosão	20
2.4.2 - Classificação dos inibidores de corrosão	21
2.4.3 - Formas de atuação dos inibidores	25
2.4.4 - Grau de proteção e Eficiência de inibidores	26
2.5 - Corrosão de armaduras de concreto e proteção por inibidores	27
Capítulo 3 - Técnicas eletroquímicas usadas em estudos de corrosão de armadura	32
3.1 - Potencial de corrosão em função do tempo	32
3.2 - Curvas de polarização potenciodinâmica.....	33
3.3 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	34
3.4 - Microscopia óptica e eletrônica de varredura.....	38
Capítulo 4 - Materiais e Métodos.....	39
4.1 - Materiais.....	39
4.2 - Preparação de eletrodos para ensaios eletroquímicos	40

4.3 - Meios de ensaio	40
4.4 - Arranjos e condições experimentais dos ensaios eletroquímicos.....	41
Capítulo 5 - Resultados e Discussões.....	44
5.1 Ensaio em solução de água de poro e a de referência.....	44
5.2 Ensaio exploratório para escolha de inibidores substitutos para o nitrito	46
5.2.1 Hexametilenotetramina.....	46
5.2.2 Benzoato de sódio.....	50
5.2.3 Aditivo à base de polietilenoglicol.....	53
5.2.4 Carbonato de ítrio.....	55
5.2.5 Benzotriazol.....	58
5.2.6 Nitrito de sódio.....	61
5.2.7 Efeito da concentração de nitrito	67
5.2.8 Efeito da concentração de benzotriazol.....	70
5.2.9 Efeito do carbonato de ítrio	73
5.2.10 Nitrito versus carbonato de ítrio.....	75
5.2.11 Nitrito versus benzotriazol	76
5.2.12 Observação da superfície do aço após ensaio de imersão	86
5.2.13 Ajuste dos resultados a circuito equivalente.....	92
Capítulo 6 - Conclusões	96
Capítulo 7 - Sugestões para trabalhos futuros	98
Anexos	99
Referências Bibliográficas.....	104

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Lei de evolução de custos das intervenções (Sitter,1986)	05
Figura 2.1- Armazenamento dos vergalhões de aço em uma obra.....	10
Figura 2.2 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H ₂ O, a 25 °C, delimitando os domínios de corrosão, passivação e imunidade (Pourbaix, 1974).	11
Figura 2.3 - Formação de pilha de corrosão em concreto armado (Alvim,2002).....	.12
Figura 2.4 – Grau de corrosão em função do tempo de vida da estrutura (Hansson et al, 1998).	13
Figura 2.5 – Grau de carbonatação em função da umidade relativa do ar (Andrade, 1992).	15
Figura 2.6 – Avanço do processo de carbonatação (Andrade, 1992; Olliver, 1998).	15
Figura 2.7 - Corrosão do aço em presença de cloreto (Ollivier,1998).....	19
Figura 2.8 - Efeito da concentração de inibidor anódico: (1) sem inibidor, (2) quantidade inadequada de inibidor, e (3) quantidade adequada (Hansson et al, 1998).	22
Figura 2.9 - Efeito dos vários tipos de inibidores no potencial e corrente de corrosão.	23
Figura 2.10 - Efeito do inibidor de corrosão no <i>Ecorr</i> e no <i>icorr</i> (Hansson et al, 1998).	24
Figura 3.1 - Curvas de polarização potenciodinâmica anódica e catódica (Souza, 2005).....	34
Figura 3.2 - Modelos de circuito elétrico equivalente propostos na literatura para o sistema aço-concreto (Feliu et al, 1998)	36
Figura 3.3 Circuitos elétricos equivalentes propostos por (1) Feliu et al, (2) Dawson et al, e (3) Weger et al para a corrosão de armaduras em concreto. (Feliu et al, 1998)	36
Figura 4.1 - Célula e disposição dos eletrodos usados nos ensaios adotados neste trabalho (Queiroz, 2003).....	42
Figura 4.2 - Célula e arranjo experimental usados neste estudo	43
Figura 5.1 - Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço CA-50 em solução de água de poro e água de poro com adição de 3,5% de cloreto de sódio para 4 dias de imersão.....	45
Figura 5.2 - Diagramas de Nyquist e Bode para aço CA-50 em solução de água de poro e água de poro com 3,5% de cloreto (referência) para 4 dias de imersão.....	46

Figura 5.3 - Diagramas de Nyquist e de Bode para aço CA-50 em solução de referência acrescida de 1,5% de hexametenotetramina para 1 e 4 dias de imersão.....	47
Figura 5.4 - Diagramas de Nyquist e Bode para aço CA-50 em solução referência e esta solução acrescida de 1,5% de hexametenotetramina para 4 dias de imersão	48
Figura 5.5 - Diagramas de Nyquist e Bode para aço CA-50 em solução de água de poro e 3,5% de cloreto de sódio e hexametenotetramina em diferentes concentrações (1,5%, 2% e 2,5%) para 4 dias de imersão	49
Figura 5.6 – Curvas de polarização potenciodinâmica para aço CA-50 em solução referencial e esta acrescida de diversas concentrações de hexametenotetramina para 4 dias de imersão	50
Figura 5.7 - Diagramas de Nyquist e Bode para aço CA-50 em solução de água de poro e 3,5% de cloreto de sódio e 1,5% de benzoato de sódio para 1 e 4 dias de imersão	51
Figura 5.8 - Diagramas de Nyquist e Bode para aço CA-50 em solução de água de poro e 3,5% de cloreto de sódio, e esta solução acrescida de 1,5% de benzoato de sódio para 4 dias de imersão.....	52
Figura 5.9 – Curvas de polarização potenciodinâmica para aço CA-50 em água de poro com adição de 3,5% de cloreto de sódio e a solução com benzoato para 4 dias de imersão	52
Figura 5.10 - Diagramas de Nyquist e de Bode para aço CA-50 em solução de água de poro e 3,5% (massa) de cloreto sódio e 1,5% de polietilenoglicol para 1 e 4 dias de imersão	53
Figura 5.11 - Diagramas de Nyquist (esquerda) e de Bode (direita) para aço CA-50 em solução referencial e mesma solução com 1,5% de polietilenoglicol para 4 dias de imersão.....	54
Figura 5.12 - Curvas de polarização potenciodinâmica para aço CA-50 em solução de referência com e sem 1,5% de polietilenoglicol para 4 dias de imersão	55
Figura 5.13 - Diagramas de Nyquist (esquerda) e de Bode (direita) para aço CA-50 em solução de referência saturada com carbonato de ítrio, para 1 e 4 dias de imersão	56
Figura 5.14 - Diagramas de Nyquist (esquerda) e de Bode (direita) para aço CA-50 em solução de água de poro e 3,5% (massa) de cloreto sódio e esta solução saturada de carbonato de ítrio para 4 de imersão.....	57
Figura 5.15 - Curvas de polarização potenciodinâmica para aço CA-50 na solução de referencia e a mesma solução, porém saturada com carbonato de ítrio para 4 dias de imersão	58
Figura 5.16 - Curvas de polarização potenciodinâmica para aço CA-50 em água de poro com adição de 3,5% de NaCl e a solução com 10^{-2} M de benzotriazol para 4 dias de imersão.....	59
Figura 5.17 - Diagramas de Nyquist e de Bode para aço CA-50 em solução de água de poro e 3,5% (massa) de cloreto sódio e esta solução acrescida de 10^{-2} M de benzotriazol para 4 dias de imersão.....	60

Figura 5.18 - Diagramas de Nyquist e de Bode para aço CA-50 em solução de água de poro e 3,5% (massa) de cloreto sódio acrescida de 10^{-2} M de benzotriazol para 1 e 4 dias de imersão.....	61
Figura 5.19 - Diagramas de Nyquist (esquerda) e de Bode (direita) para aço CA-50 em solução de água de poro e 3,5% (massa) de cloreto sódio com 1,5% (massa) de nitrito de sódio para 1 e 4 dias de imersão.....	62
Figura 5.20 - Diagramas de Nyquist e de Bode para aço CA-50 em solução de água de poro com 3,5% (massa) de cloreto de sódio e em solução de água de poro e 3,5% (massa) de cloreto sódio e nitrito de sódio em diferentes concentrações (0,5%, 1,0% e 1,5%) para 4 dias de imersão	63
Figura 5.21 - Diagramas de Nyquist e de Bode para aço CA-50 em solução de água de poro e 3,5% (massa) de cloreto sódio e esta solução acrescida de 1,5% (massa) de nitrito de sódio com 4 dias de imersão	64
Figura 5.22 - Curvas de polarização potenciodinâmica para aço CA-50 em água de poro com adição de 3,5% de cloreto de sódio e nas soluções com nitrito para 4 dias de imersão	65
Figura 5.23 - Curvas de polarização potenciodinâmica para aço CA-50 em água de poro com adição de 3,5% de cloreto de sódio e as com benzotriazol e nitrito para 4 dias de imersão	67
Figura 5.24 - Diagramas de Nyquist e de Bode para aço CA-50 em solução de referência sem e com nitrito de sódio em diferentes concentrações (0,5%, 1,0% e 1,5%) para 6 dias de imersão.....	68
Figura 5.25 - Curvas de polarização potenciodinâmica para aço CA-50 em água de poro com adição de 3,5% de cloreto de sódio e as soluções com nitrito para 6 dias de imersão	70
Figura 5.26 - Diagramas de Nyquist e de Bode para aço CA-50 em solução de referência e em solução de referência com benzotriazol em diferentes concentrações (0,5%, 1,0% e 1,5%) para 6 dias de imersão	71
Figura 5.27 - Curvas de polarização potenciodinâmica para aço CA-50 em solução de referência sem e com benzotriazol em diversas concentrações para 6 dias de imersão	73
Figura 5.28 - Diagramas de impedância e curvas de polarização para o aço CA-50, para 6 dias de imersão, em solução de referência e solução com ítrio evidenciando o efeito inibidor da corrosão causado por este aditivo	74
Figura 5.29 - Diagramas de impedância e curvas de polarização para o aço CA-50 em solução de referência, solução de referência com 1,5% de nitrito e solução com ítrio	75
Figura 5.30 – Diagramas de Nyquist e de Bode para o aço CA-50 em meio de referência, sem e com 0,5% (massa) de nitrito de sódio ou com 0,5% (massa) de benzotriazol para 6 dias de imersão	77

Figura 5.31 - Curvas de polarização potenciodinâmica para aço CA-50 em solução de referência sem e com BTA ou nitrito na concentração de 0,5% massa, para 6 dias de imersão	79
Figura 5.32 – Diagramas de Nyquist e de Bode para o aço CA-50 em meio de referência, sem e com adição de 1,0 % (massa) de nitrito de sódio ou de 1,0% de benzotriazol para 6 dias de imersão.....	80
Figura 5.33 - Curvas de polarização potenciodinâmica para aço CA-50 em meio de referência sem com 1% em massa de BTA ou nitrito para 6 dias de imersão	81
Figura 5.34 – Diagramas de Nyquist e de Bode para o aço CA-50 em meio de referência, meio de referência com adição de 1,5% (massa) de nitrito de sódio e meio de referência com adição de 1,5% (massa) de benzotriazol para 6 dias de imersão	81
Figura 5.35 - Curvas de polarização potenciodinâmica para aço CA-50 em solução de referência sem e com 1,5% de BTA o nitrito, para 6 dias de imersão.....	82
Figura 5.36 - Gráfico comparativo das maiores eficiências obtidas com os aditivos carbonato de ítrio (saturado), nitrito (1,5%) e benzotriazol (1,5%). Resultados obtidos por (a) EIE e (b) polarização potenciodinâmica	85
Figura 5.37 – Micrografia ótica do aço CA-50 após 5 meses de imersão na (a) solução de referência (b) solução de referência com 0,5% de nitrito.....	86
Figura 5.38 – Micrografia ótica do aço CA-50 após 5 meses de imersão na solução de referência com (a) 1,0% de nitrito e (b) 1,5% de nitrito	87
Figura 5.39 – Micrografia eletrônica de varredura do aço CA-50 após 6 meses de imersão na solução de (a) água de poro e (b) solução de referência (água de poro com 3,5% de cloreto de sódio).....	88
Figura 5.40 – Micrografia eletrônica de varredura do aço CA-50 após 6 meses de imersão na solução de referência com 1,5% de (a) nitrito e (b) BTA	88
Figura 5.41 – Micrografia eletrônica de varredura do aço CA-50 após 6 dias de imersão na solução de água de poro(a), na solução de referência (b), na solução de referência com 1,5% de (c) nitrito e (d) BTA , e na solução de referência saturada de carbonato de ítrio.....	90
Figura 5.42 – Circuito elétrico equivalente usado para ajustar os dados experimentais de EIE deste trabalho.....	92
Figura 5.43 – Resultados do ajuste dos dados experimentais obtidos em solução de referência (água de poro com cloreto) ao circuito equivalente da Figura 5.42	93
Figura 5.44 – Resultados do ajuste dos dados experimentais obtidos em solução de referência com 1,5% de nitrito ao circuito equivalente da Figura 5.42	93

Figura 5.45 – Resultados do ajuste dos dados experimentais obtidos em solução de referência com 1,5% de BTA ao circuito equivalente da Figura 5.42	94
Figura 5.46 - Resultados do ajuste dos dados experimentais obtidos em solução de referência saturado com carbonato de ítrio ao circuito equivalente da Figura 5.42	94

Lista de tabelas

Tabela 1 - Tabela do sinduscon com índices atualizados	05
Tabela 2 - Teor limite de cloretos no concreto(Andrade,1992).....	18
Tabela 3 - Vantagens e desvantagens de técnicas eletroquímicas (Casudo, 1997; Wolyneq, 2003).....	37
Tabela 4 - Composição química do aço carbono CA-50 usado neste estudo.....	39
Tabela 5 - Valores de i_{corr} estimados das curvas de polarização nas diversas soluções de ensaio.....	66
Tabela 6 - Eficiência dos inibidores usando os valores de $1/ Z $ na frequência de 0,01 Hz, obtidos dos diagramas de EIE	83
Tabela 7 - Eficiência dos inibidores usando os valores de i_{corr} tirados da curva de polarização	83
Tabela 8 - Valores estimados para os componentes do circuito equivalente proposto para ajuste com os dados experimentais obtidos para os meios relacionados com as maiores eficiências obtidas.....	95

Avaliação da potencialidade de aditivos como inibidores de corrosão do aço carbono CA-50 usado como armadura de estruturas de concreto.

Resumo

Neste trabalho, vários tipos de compostos foram testados com o objetivo de avaliar sua potencialidade para uso como inibidores de corrosão de armadura de aço carbono em concreto armado. Os aditivos testados foram benzoato de sódio, benzotriazol, carbonato de ítrio, polietilenoglicol, e hexametilenotetramina. Inicialmente foram realizados ensaios exploratórios para seleção dos candidatos potenciais entre os compostos testados com base na eficiência de inibição determinada por ensaios eletroquímicos, especificamente ensaios de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os ensaios eletroquímicos foram realizados em uma solução sintética composta por 0,01N de hidróxido de sódio (NaOH) mais 0,05N de hidróxido de potássio (KOH), para simular a composição da solução dentro dos poros no concreto. O aditivo que apresentou melhor potencialidade para uso como inibidor de corrosão foi o benzotriazol (BTA). Após eliminação dos compostos que apresentaram potencial de aplicação, e seleção do candidato com maior eficiência de inibição no meio de estudo, o efeito da sua concentração na resistência à corrosão foi avaliado. Soluções de nitrito de sódio foram também usadas nas mesmas concentrações que as adotadas para as de BTA para efeito de comparação. O nitrito de sódio é um inibidor de corrosão já estabelecido para reforços de aço carbono em concreto, mas este tem sido associado com efeitos tóxicos. O benzotriazol (BTA) foi associado com eficiências de inibição sempre superiores às do nitrito de sódio nas mesmas concentrações. Um filme escuro e aderente foi formado na superfície do aço durante períodos longos de imersão no meio alcalino contendo BTA. Os resultados apontaram para o alto potencial de aplicação do BTA como aditivo inibidor da corrosão do aço em estruturas de concreto armado, podendo vir a substituir o nitrito nestas aplicações.

Evaluation of the potential of additives as corrosion inhibitors of CA-50 carbon steel used as reinforcement in concretes.

Abstract

In this work, various compounds were tested to evaluate their potential capability for their use as corrosion inhibitors of carbon steel reinforcement in concretes. The additives tested were sodium benzoate, polyethylene glycol, hexamethylenetetramine, benzotriazole and strontium carbonate. Initially, exploratory tests were carried out to select the ones to be used as corrosion inhibitors, based on the inhibition efficiency determined from electrochemical tests, specifically polarization tests and electrochemical impedance spectroscopy. These tests were carried out in a solution composed of 0.01N sodium hydroxide (NaOH) and 0.05N potassium hydroxide (KOH) to simulate the composition of the solution inside the pores in concretes. The additive that presented the most promising potential to be used as corrosion inhibitor was benzotriazole (BTA). After the elimination of some compounds and selection of the additive with higher corrosion inhibition efficiency in the test medium, the effect of its concentration on the corrosion inhibition efficiency was evaluated. Sodium nitrite solutions with the same concentrations as those solutions with BTA were tested for comparison reasons. Sodium nitrite is a well established corrosion inhibitor for carbon steel reinforcement in concretes but it has been related to toxic effects. The BTA was associated to higher corrosion inhibition efficiencies than that of sodium nitrite in similar concentrations. A blackish adherent film was formed on the steel surface exposed to BTA solutions during long periods of immersion in the alkaline medium. The results suggest that BTA is a potential candidate for substitution of nitrites as corrosion inhibitor of reinforcements in concrete.

Capítulo 1

Introdução e Objetivos

1.1 Introdução

Nos últimos anos, com a significativa melhora nas características do cimento, o concreto tem sido encomendado simplesmente com base em sua resistência aos 28 dias. Os fornecedores de concreto se beneficiaram disso reduzindo o consumo de cimento, o que resultou em uma enorme quantidade de estruturas feitas com concretos que atendem à resistência especificada, mas que não apresentam durabilidade adequada. Sabe-se que um concreto sem aditivos especiais precisa possuir um consumo de cimento da ordem de 300 kg/m^3 para que haja uma compactação com poucos poros e, conseqüentemente, longa vida útil. Concretos com cimento em torno de 180 kg/m^3 , como se chegou a usar indiscriminadamente, dificilmente atingem uma vida útil maior do que 30 anos, e estes possuem uma elevada quantidade de poros grandes (Vasconcelos, 2002; Yigiter et al,2006).

Esta situação de elevada porosidade é prejudicial para a resistência à corrosão do concreto armado, pois agentes agressivos presentes no meio ambiente penetram no concreto através de seus poros e microfissuras, atingindo a superfície metálica, e criando as condições necessárias para o início do processo corrosivo — tais como diminuição do pH do concreto e quebra da película passiva.

A alcalinidade protege a armadura da corrosão ao possibilitar a formação de uma camada ou película passivante que a envolve, o que é chamado de proteção química. Este filme passivo é muito aderente ao aço, compacto e contínuo, e sua espessura varia de 10^{-3} a $10^{-1} \mu\text{m}$. É composto por óxido de

ferro, formado a partir das reações de oxidação do ferro e de redução do oxigênio presente na fase líquida dos poros do concreto (Cascudo, 1997).

No estado passivo, a corrosão não é exatamente nula, mas limitada pela resistência ôhmica da camada passiva. A taxa de corrosão do aço com filme passivo no concreto é da ordem de 0,1 $\mu\text{m}/\text{ano}$, sendo considerada praticamente desprezível em termos de vida útil para as estruturas de concreto (Cascudo, 1997).

A película passiva na superfície do aço embebido no concreto é de ferrato de cálcio (óxido duplo de cálcio e ferro), resultante da combinação da ferrugem superficial $\text{Fe}(\text{OH})_3$ com o hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Helene, 1986).

Pode-se afirmar que enquanto a armadura estiver passivada e, desde que o concreto mantenha sua boa qualidade (não fissure e não modifique suas características físicas e/ou mecânicas), não haverá corrosão, uma vez que a película dificulta o acesso de umidade, oxigênio e agentes agressivos à superfície do aço, além de dificultar a dissolução do ferro (Cascudo, 1997, Ormellese et al, 2006).

A quebra da camada passiva geralmente ocorre pela penetração de íons agressivos, como o cloreto, que ao atingirem a superfície do aço causam o ataque localizado desta película e sua despassivação, ou pela carbonatação do concreto, causando a diminuição do pH do concreto, até valores onde a corrosão do aço é possível. A quebra localizada da camada passiva provoca a corrosão conhecida como corrosão por pite, formando cavidades (ânodo da pilha de corrosão) que progridem em profundidade, podendo chegar a produzir a ruptura da barra. No caso da carbonatação, a perda da camada passiva ocorre em toda sua extensão. Com a perda da camada

passiva em toda sua extensão, o aço corrói de forma generalizada, tal como se estivesse simplesmente exposto à atmosfera sem nenhuma proteção. Neste caso há, porém, um agravante, a umidade permanece no interior do concreto e, portanto, em contato com a armadura muito mais tempo do que se esta estivesse exposta livremente ao ar, já que o concreto absorve umidade muito rapidamente, porém seca muito lentamente (Andrade, 1992; Ormellese et al,2006).

Considerando a tendência atual de diminuição no teor do cimento, levando ao aumento da porosidade do concreto e, conseqüentemente, diminuição da capacidade de proteção oferecida pela cobertura de concreto à armadura, além da tendência à corrosão localizada em atmosferas marinhas, este trabalho foi realizado com o intuito de selecionar novos aditivos inibidores de corrosão para a armadura de aço no concreto.

1.2 Objetivos

Os objetivos deste trabalho são primeiramente, investigar a potencialidade de diversos tipos de compostos como candidatos para utilização como inibidores de corrosão do aço CA-50 em condições que simulem as do concreto contaminado por cloreto e apresentem as seguintes características: alta eficiência, baixo custo e ausência de dano ao meio ambiente. Em segundo lugar, comparar a eficiência do(s) inibidor(es) escolhido(s) com a do nitrito de sódio, em composições similares, por ser este último um inibidor estabelecido já utilizado em estruturas de concreto armado, mas que, deveria ser substituído, pois apresenta propriedades tóxicas que podem ser prejudiciais à saúde e ao meio ambiente.

1.3 Justificativa do estudo

Segundo o BNDES (Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social), o aumento do poder de compra do consumidor brasileiro, fruto do plano de estabilização econômica, impulsionou em 1995 e 1996 o consumo aparente de diversos produtos, dentre eles o do cimento, que cresceu nesses dois anos, 12,6% e 22,5%, respectivamente¹.

O consumo médio mundial *per capita* de cimento gira em torno de 290 Kg/ano. A indústria brasileira ocupa a 12ª maior colocação como produtora e a 9ª como consumidora de cimento, em relação ao mercado mundial. Em 2005, foram produzidos 36,7 milhões de toneladas e consumidos 35,4 milhões de toneladas².

A Tabela 1 indica o consumo de cimento em São Paulo e no Brasil desde o ano 2000 até o ano passado, observando-se a tendência de queda entre os anos 2000 e 2004, e, entre 2004 e 2005, a tendência de recuperação no consumo de cimento, no Brasil e, em menor escala, em São Paulo.

Considerando o cenário de retomada do crescimento do PIB brasileiro, bem como o aumento de financiamentos concedidos para o mercado imobiliário, torna-se iminente o aumento de estruturas sujeitas à corrosão e da demanda por técnicas de prevenção e manutenção das estruturas de concreto.

Os custos oriundos da corrosão na maioria dos países industrializados são em torno de 2-4% do produto interno bruto (PIB) (Sastri, 2001). Considerando estes custos na construção civil, medidas de proteção que retardem os processos corrosivos resultam em economia a longo prazo, já que a prevenção compensa o investimento inicial. Em 1986, a “Lei dos 5” proposta por Sitter indicou que os custos das intervenções aumentam

¹ <http://www.bndes.gov.br/conhecimento/bnset/cimento.pdf> acessado 19/04/2006.

² www.snic.org.br acessado dia 19/04/2006.

exponencialmente com o tempo, em função do estado de deterioração da estrutura, dependendo do estágio no qual se faz a intervenção, conforme é indicado na Figura 1.

Tabela 1 – Tabela do Sinduscon com índices atualizados em 22/03/2006³.

Ano	PIB		Mercado Imobiliário(1)			Consumo de Cimento	
	Taxa acumulada no ano		Lança/os unidades	Vol. Vendas (%)	SFH (2) unid. financiadas	Mil toneladas	
	Total	C. Civil				São Paulo	Brasil
2000	4,36	2,62	29.666	8,6	35.710	11.860	39.394
2001	1,31	-2,66	23.785	7,6	35.589	11.263	38.264
2002	1,92	-1,85	21.157	8,4	28.790	10.657	37.620
2003	0,55	-5,19	26.367	7,2	36.376	9.525	33.562
2004	4,94	5,68	22.315	7,6	51.903	9.129	33.923
2005	2,28	1,33	25.287	8,8	59.872	9.347	35.422
2006 (3)	-	-	327	-	5.385	-	-

(1) Lançamentos e V.V. referem-se ao município de São Paulo e, SFH, ao Brasil (2) Total = Construção e Aquisição (3) Acumulado no ano

Fonte: FIBGE, Embraesp, Secovi-SP, Bacen e SNIC

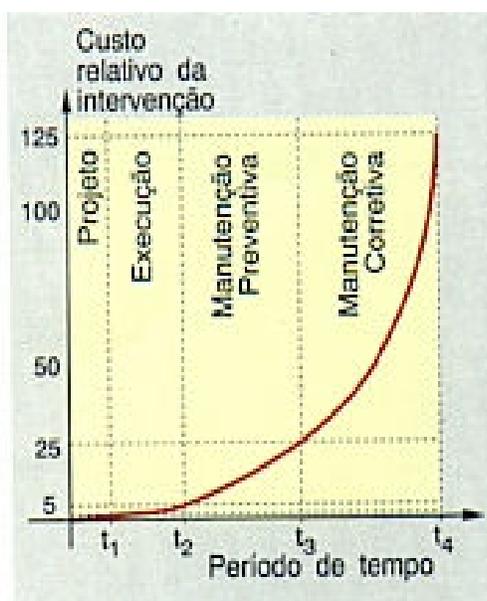


Figura 1.1 - Lei de evolução de custos das intervenções (Sitter,1986).

Os estudos de corrosão e sua prevenção são de grande valia, tanto do ponto de vista técnico quanto econômico.

³<http://www.sindusconsp.com.br/frame.asp?page=../secao/secao.asp?area=Indicadores&numpai=1&escpai=economia> 22 de março de 2006 Ano 7 n° 264, acessado dia 19/04/2006.

Ainda que os efeitos da corrosão dos metais sejam conhecidos há muitos séculos, as pesquisas científicas e/ou tecnológicas relacionadas aos seus princípios e fenômenos tiveram grande impulso no século passado, devido a fatores como o aumento da poluição do ar, responsável pelo aumento das taxas de corrosão atmosférica, tendo como consequência o aumento dos prejuízos e, assim, criando a necessidade de diminuí-los (Souza, 2005).

O uso de inibidores diminui em muito os custos de manutenção de estruturas de concreto armado e, dependendo da agressividade do ambiente, pode até eliminar a necessidade desta. A composição química da maioria dos inibidores de corrosão não é de conhecimento público, sendo usualmente guardada como informação sigilosa pelas indústrias químicas (Sastri, 2001). Os inibidores estabelecidos comercialmente e atualmente usados na área de construção civil para proteção de armaduras de concreto são à base de nitrito. O nitrito, todavia, é tóxico (Tritthart, 2003; Zhang, 2003; Schmitt, 2005), e, devido a esta propriedade, é de interesse que seja substituído por outros compostos não prejudiciais à saúde nem ao meio ambiente, e que sejam economicamente viáveis. Segundo Schmitt (2005), vários países europeus estão banindo o uso de nitritos por motivo ambiental. O presente estudo se justifica pelo principal objetivo proposto, que é de procurar potenciais candidatos para substituição do nitrito como inibidor de corrosão de armaduras de concreto contaminadas por cloreto.

Capítulo 2

Corrosão e Proteção de Armaduras de Concreto por Inibidores de Corrosão

2.1 Origem do cimento

As ruínas egípcias mostram que alguns séculos antes de Cristo o cimento já era empregado como aglomerante entre os blocos de pedra de seus monumentos. Assim como os egípcios, gregos e romanos usavam calcário calcinado e, posteriormente, adicionavam cal, água e agregados (Neville,1982). Para as construções subaquáticas, os romanos misturavam cal e cinza vulcânica, ou certos tipos de argilas moídas. A sílica e alumina ativas das cinzas ou argilas combinavam com a cal, produzindo o chamado cimento pozolânico⁴, oriundo do nome da Vila de Pozzuoli, perto de Vesúvio, onde as cinzas foram inicialmente encontradas (Neville,1982). Porém, só em 1824, Joseph Aspdin, um construtor de Leeds, patenteou o cimento Portland (cimento utilizado atualmente), cujo nome foi dado pela semelhança de coloração, após a pega, com as pedras de Portland de uma jazida em Dorset (Neville,1982). Foram necessários 30 anos, após a descoberta de um processo industrial para a fabricação da 'pedra artificial' (cimento Portland endurecido), até que se montou na Alemanha (1855) a primeira fábrica desse cimento.

2.2 Componentes do concreto armado

Cimento é um material com propriedades aglomerantes, ou seja, tem capacidade de unir fragmentos minerais formando uma massa compacta (Andriolo, 1984).

⁴ cimento pozolânico é o nome dado atualmente para designar cimentos obtidos pela moagem conjunta de clínquer, gesso e material pozolânico.

Segundo Neville (Neville, 1982), cimento pode ser considerado todo material com propriedades adesivas e coesivas, capaz de ligar fragmentos de minerais entre si, de modo a formar um conjunto compacto.

No campo da construção civil, o significado do termo cimento restringe-se aos materiais ligantes usados com pedras, areia, tijolos, blocos, etc. Seus constituintes principais são os calcários — de modo que na construção civil se lida com cimento calcário. Os cimentos que apresentam vantagem para o preparo do concreto têm a propriedade de dar pega⁵ e endurecer em presença de água, devido a reações químicas e, por isso, são denominados cimentos hidráulicos (Neville, 1982).

Concreto é a mistura íntima e proporcionada de aglomerante hidráulico (cimento Portland), agregado miúdo (areia lavada de rio), agregado graúdo (pedra britada) e água (Banduk, 1999).

A água é o componente mais barato, e a quantidade utilizada (fator água/cimento) determina a resistência final do concreto. Caso seja empregada água não potável ou com alto teor de cloretos, a construção pode apresentar sintomas patológicos graves, como o aparecimento precoce do processo de corrosão das armaduras — no caso do concreto armado (Ripper, 1999).

A pasta (cimento e água) constitui a parte ativa no concreto, cuja função é envolver as barras de aço e os agregados, ocupando os espaços e promovendo a ligação entre eles, além de proporcionar o acabamento das superfícies concretadas. Os agregados (miúdo e graúdo) entram na composição para baratear o produto final, diminuir as variações de volume provocadas pela reação da parcela ativa (pasta de cimento), e pela perda ou aquisição de água (o concreto é

⁵ Pega: condição de perda da plasticidade da pasta, argamassa ou concreto, medida pela resistência à penetração ou deformação em ensaios padronizados.

considerado um pseudo-sólido) e, especificamente no caso do agregado graúdo, aumentar a resistência à abrasão do concreto, reduzir a retração, e elevar a resistência aos esforços mecânicos (Banduk, 1999; Ripper, 1999). Os agregados miúdos devem ser isentos de limo e de outras matérias orgânicas que diminuem a aderência à pasta de cimento, prejudicando o endurecimento do concreto.

A densidade do concreto está relacionada com a qualidade do agregado miúdo; uma baixa densidade indica que o agregado é poroso e pouco resistente (Ripper, 1999).

Há vários tipos de concretos — pré-moldados, protendidos, armados, leves, porosos, bombeados, projetados, pesados, etc. — dentre estes se destacam os concretos armados, com um material a mais, além dos já citados (água, areia, brita e cimento): o aço. A armadura — conjunto de barras de aço imersas no concreto — possibilita o aumento da resistência das estruturas, o que é fundamental para aquelas que necessitem de resistência à tração, já que o concreto possui apenas boa resistência à compressão (Miserque et al, 2005).

2.3 Corrosão de armaduras no concreto

A armadura dentro do concreto não só está protegida fisicamente pela cobertura de concreto, como também quimicamente, devido à passivação do aço no concreto (pH da solução do poro do concreto). Todavia, durante a estocagem na obra, antes da introdução na estrutura de concreto, a barra de aço geralmente sofre corrosão atmosférica. Os componentes sólidos gerados durante as reações de corrosão são importantes, pois, frequentemente, formam uma barreira que isola o metal de seu ambiente e, portanto, afetam a velocidade da reação (Crivelaro, 2002).

A Figura 2.1 ilustra a estocagem de barras de aço (armaduras) em uma obra, mostrando a presença de produtos de corrosão de coloração marrom já sobre algumas destas barras, enquanto outras ainda apresentam aspecto metálico.



Figura 2.1 - Armazenamento dos vergalhões de aço em uma obra.

As condições de pH e potencial, nas quais o ferro, principal elemento de liga do aço, pode sofrer corrosão, ficar passivo ou inerte, foram determinadas por Pourbaix, e são indicadas no clássico diagrama de equilíbrio potencial-pH, para o sistema ferro/água a 25°C (Figura 2.2). Este diagrama tem sido usado como boa aproximação para o sistema aço carbono embebido no concreto, considerando-se o pH da água presente nos poros do concreto.

Observa-se neste diagrama que para os valores de pH típicos da água de poro, nos períodos iniciais após a fabricação do concreto armado, e, para os valores de potencial típicos do ferro embebido no concreto, o ferro encontra-se no estado passivo. Por analogia, a corrosão da armadura só poderia ocorrer pelo ataque localizado à camada passiva, ou pela diminuição do pH nos poros do concreto, o que ocorre pela

carbonatação deste. No presente estudo, visa-se estudar o efeito do cloreto na corrosão da armadura de aço.

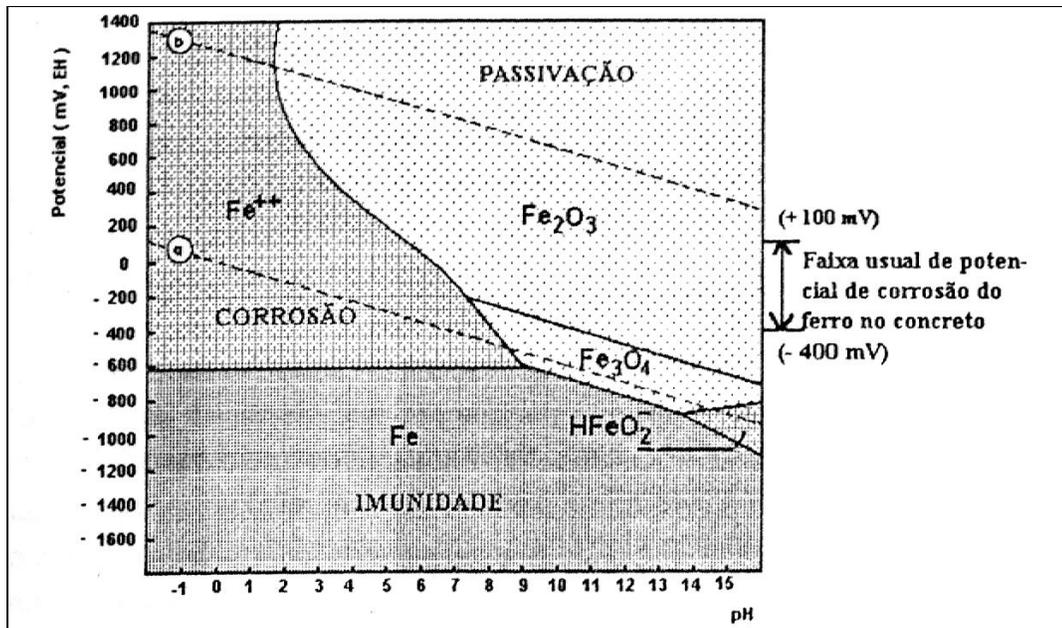


Figura 2.2 - Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H₂O, a 25°C, delimitando os domínios de corrosão, passivação e imunidade (Pourbaix, 1974; Helene, 1986).

A película passiva é a grande defesa da armadura contra a corrosão. Entretanto, esta pode ser atacada nas seguintes condições: primeiramente, devido à presença de uma quantidade suficiente de íons cloreto, os quais podem advir tanto do meio externo e atingir a armadura por difusão, quanto já podem estar no interior do concreto, vindos da água de amassamento e/ou de agregados contaminados e; em segundo lugar, pela diminuição da alcalinidade do concreto, que pode ocorrer devido principalmente às reações de carbonatação ou, mesmo, à penetração de substâncias ácidas no concreto (Cascudo, 1997).

Ocasionalmente, os íons cloretos também podem penetrar por sucção capilar da água que os contém; como exemplo tem-se as estruturas de concreto submetidas a ciclos de molhagem-secagem (Figueiredo, 1994).

A corrosão eletroquímica representa uma situação em que duas ou mais reações eletroquímicas ocorrem simultaneamente, de forma espontânea, sendo pelo menos uma de natureza anódica e outra catódica (Wolyneec, 2003). Essas reações promovem a formação de pilhas eletroquímicas, que ocorrem em regiões de um mesmo metal, no caso deste estudo, a armadura no interior do concreto, como mostra a Figura 2.3 (Cascardo, 2000).

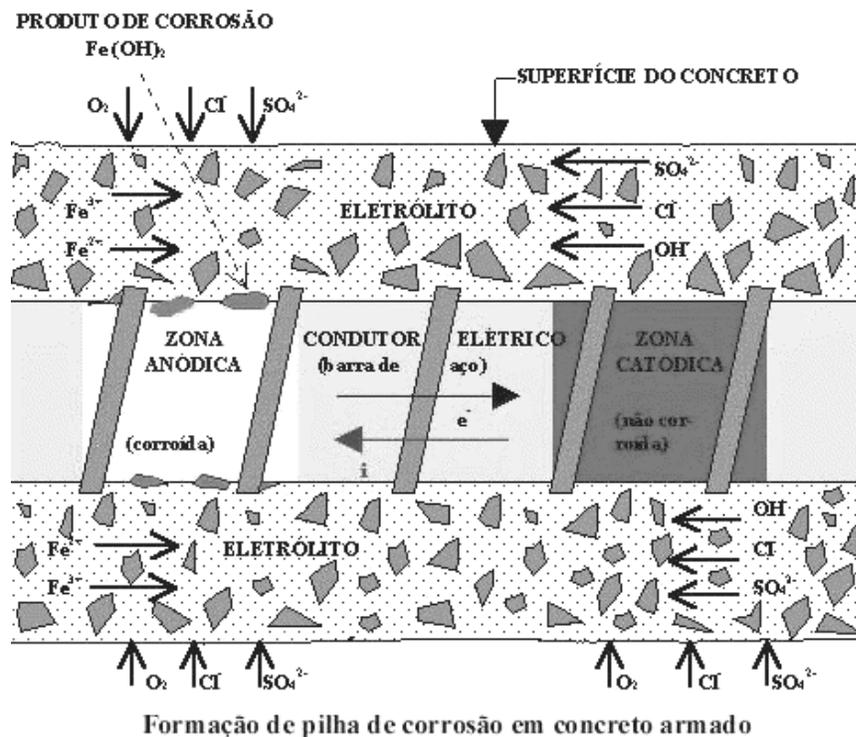


Figura 2.3 - Formação de pilha de corrosão em concreto armado (Alvim, 2002).

O modelo proposto por Tuuti (1982) divide o processo de corrosão em *início* e *propagação*. O *início* corresponde ao período de tempo que vai desde a execução da estrutura, até o momento que o agente agressivo, após atravessar o cobrimento de concreto, alcança a armadura e causa a sua despassivação; a *propagação* corresponde ao período de desenvolvimento da corrosão, até que esta atinge um grau inaceitável (Figura 2.4).

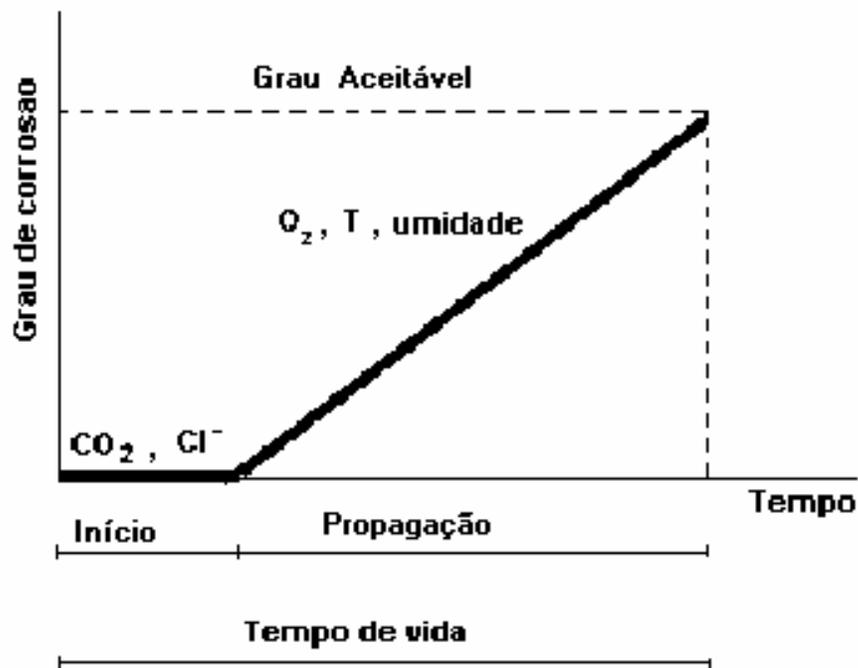


Figura 2.4 – Grau de corrosão em função do tempo de vida da estrutura (Tuuti,1982; Hansson et al, 1998).

Existe um consenso geral entre os tecnólogos do concreto de que a corrosão de armaduras é, de longe, a causa principal da deterioração deste. Este tipo de corrosão é atribuído predominantemente à habilidade de dois agentes agressivos, o cloreto e o dióxido de carbono, de alcançar a superfície do aço. Estes agentes podem ser provenientes dos componentes da mistura do concreto, ou penetrar no concreto endurecido, vindos do ambiente externo (Dry e Corsaw, 1998; Williamson e Clark, 2000; Ngala et al, 2002; Saricimen et al, 2002 ; Al-Amoudi et al, 2003; Alvarenga et al, 2004; De Schutter e Luo, 2004).

2.3.1 Corrosão da armadura causada por carbonatação

Da reação do hidróxido de cálcio (existente na água de poro do concreto nas primeiras idades) com o gás carbônico do

meio ambiente, surge a carbonatação do concreto, principalmente em ambientes poluídos, como por exemplo, a cidade de São Paulo. A carbonatação é uma reação de neutralização dos hidróxidos presentes no concreto (Crivelaro, 1997), reduzindo o pH de 12 para 8. Esta redução no pH leva o aço de uma região de estabilidade de produtos de corrosão insolúveis (passivação) para uma região de estabilidade de produtos solúveis (corrosão), conforme pode ser visto no diagrama de Pourbaix (Figura 2.1).

O CO_2 entra no concreto por mecanismo de difusão, devido à diferença de concentração entre o ambiente externo e a água nos poros do concreto, sendo este mecanismo dependente do coeficiente de difusão. Por sua vez, o coeficiente de difusão depende da porosidade, distribuição dos poros, tamanho dos poros, grau de saturação dos poros (grau de umidade), concentração do gás, temperatura ambiente e das interações entre o gás e o concreto (Crivelaro, 1997).

A carbonatação caracteriza-se pela existência de uma “frente” de avanço que separa zonas com pHs diferentes, uma com pH em torno de 12,5 (não carbonatada) e outra com pH da ordem de 8 ou menor (carbonatada) (Andrade, 1992). Quando a frente carbonatada chega até a armadura, causa a sua despassivação de forma uniforme, devido à diminuição do pH. Nesta condição, a superfície corrói em toda a sua extensão, sem áreas preferenciais de ataque, nem distinção clara entre as áreas anódicas e as catódicas.

A carbonatação máxima ocorre quando a umidade relativa está entre 50% e 70% (Figura 2.5), e é insignificante em dois casos: quando a umidade estiver próxima a 100%, porque o acesso de dióxido de carbono fica extremamente reduzido, ou para uma umidade relativa abaixo de 30%, pela falta de água (Bennison, 1992). Um diagrama esquemático do processo de carbonatação é apresentado na Figura 2.6.

O processo de carbonatação geralmente resulta em corrosão uniforme do material metálico.

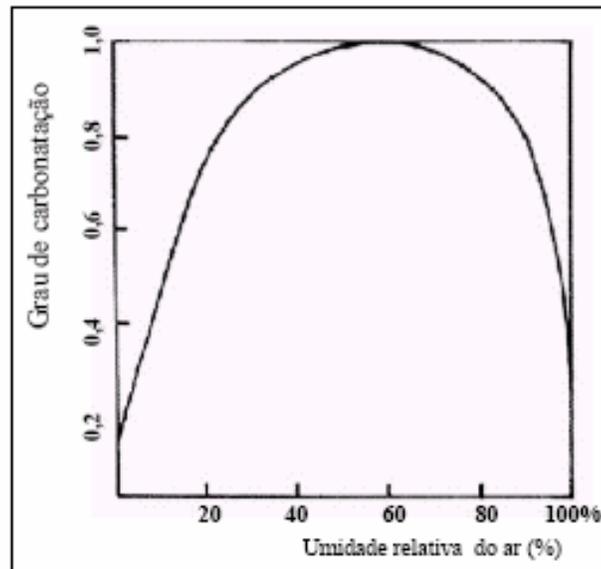


Figura 2.5 - Grau de carbonatação em função da umidade relativa do ar (Andrade, 1992).

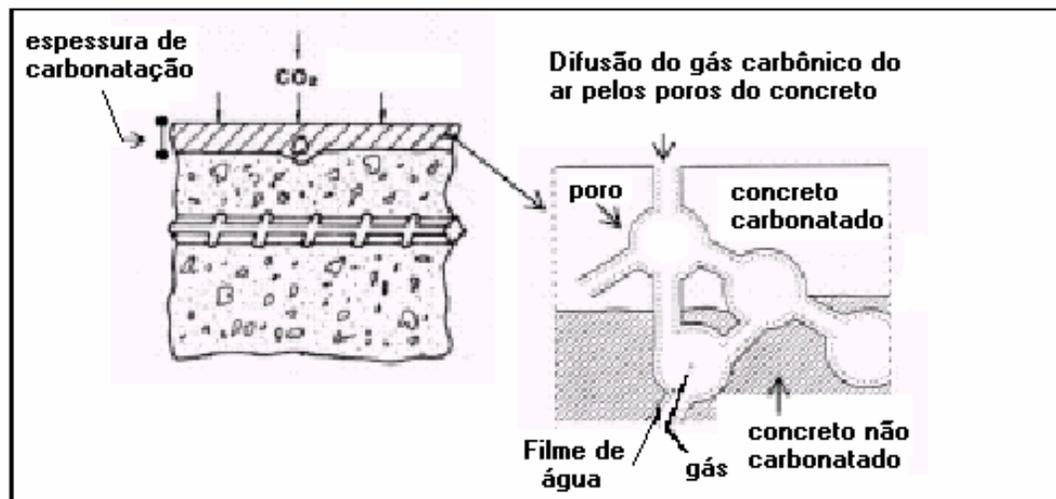


Figura 2.6 - Avanço do processo de carbonatação (Bakker, 1988; Andrade, 1992; Olliver, 1998).

A corrosão uniforme é a forma de corrosão mais comum entre os tipos de corrosão sendo caracterizada pelo ataque uniforme, químico ou eletroquímico, sobre toda a superfície exposta. O metal perde espessura e, eventualmente,

ocorre a sua falha. Este tipo de corrosão não representa a maior ameaça para os profissionais de corrosão, porque a vida da estrutura pode ser estimada, o que pode ser feito usando uma amostra do material imersa no meio de interesse para calcular a taxa de corrosão. A taxa de corrosão pode então ser usada no projeto da estrutura, fazendo com que outro material seja escolhido ou, que um método de proteção, como proteção catódica ou o uso de inibidores, seja adotado (Sastri, 2001).

2.3.2 Corrosão da armadura causada por cloretos

Os cloretos podem ser adicionados ao concreto, involuntariamente, a partir da utilização de aditivos aceleradores de pega e endurecimento, agregados e águas contaminadas, ou penetrar no concreto através de sua estrutura porosa, advindos de ambiente marinho ou dos sais de degelo (Cascardo, 1997; Andrade, 1992). No último caso, a quantidade de cloretos no concreto aumenta com o tempo, podendo causar o ataque localizado da superfície da armadura com taxas muito intensas e altamente perigosas (Andrade, 1992).

Alguns inconvenientes causados pela presença de altos teores de cloretos no concreto são (Andrade, 1992):

- em dias de temperatura ambiente elevada, podem causar um endurecimento do concreto tão rápido na concretagem, que poderá impedir o total enchimento das fôrmas e o acabamento das superfícies;

- em casos de cobrimento pouco espesso, podem acelerar o processo de corrosão das armaduras;

- podem aumentar a retração do concreto, aumentando a fissuração interna e superficial.

O tempo que os cloretos demoram até chegar à armadura é denominado “período de iniciação” e este depende principalmente dos seguintes fatores (Andrade, 1992):

- concentração de cloretos no meio externo;
- natureza do cátion que acompanha o cloreto;
- qualidade do concreto (tipo de cimento, relação água/cimento, porosidade etc.);
- temperatura;
- abertura e quantidade de fissuras.

Os cloretos se apresentam no concreto sob três formas distintas, a saber: (a) ligados ao aluminato tricálcico (C_3A) formando principalmente o cloroaluminato de cálcio, conhecido por sal de Friedel ($C_3A.CaCl_2.10H_2O$); (b) incorporados às fases sólidas do cimento hidratado ou adsorvidos na superfície dos poros; ou (c) dissolvidos na fase aquosa dos poros, formando os cloretos livres, os quais são perigosos (Hansson et al, 1998).

A NBR 6118 limita o teor de cloretos presentes na água de amassamento do concreto a 500mg/L. Todavia, o teor máximo (limite) de cloreto admitido em concreto armado, na bibliografia internacional, é uma questão bastante polêmica, pois cada norma leva em consideração uma variável (tipo de cimento, granulometria, outros). É possível porém admitir 0,4% em relação à massa de cimento como um valor de consenso pela maioria das normas indicadas na Tabela 2. Outra forma de se delimitar a concentração crítica de cloretos é pelo quociente entre a concentração de cloreto e a concentração de hidroxila, devendo este ser no máximo 0,6. Caso seja superior a 0,6, ocorrerá o rompimento do filme passivo (Casudo, 1997).

Tabela 2 - Teor limite de cloretos no concreto (Andrade, 1992).

<i>NORMA</i>	<i>Teor limite de Cl⁻ para concreto armado (% em relação à massa de cimento)</i>
EH – 88 ⁶	0,40
pr EN – 206 ⁷	0,40
BS – 8110/85 ⁸	0,20 – 0,40*
ACI – 318/83 ⁹	0,15 – 0,30 – 1,00**
* O limite varia em função do tipo de cimento.	
** O limite varia em função da agressividade ambiental.	

A atual norma NBR6118/2003 recomenda que se leve em consideração no projeto a durabilidade da obra e esta depende das condições climáticas onde a obra será feita. A obra exposta à atmosfera marinha é classificada como tipo III, ou seja, nessa atmosfera tem-se grande chance de haver patologia devido à corrosão. A norma exige que o construtor faça um manual de manutenção para o morador.

O processo de corrosão do aço em presença de cloretos é ilustrado na Figura 2.7. Inicialmente, íons cloreto, além de umidade e oxigênio, penetram o revestimento de concreto, atingem a superfície externa do aço, causando a despassivação localizada deste, dando início ao ataque corrosivo nesta região (anódica) que é contrabalançado por reações catódicas nas regiões circunvizinhas (catódicas).

⁶ Comisión Permanente Del Hormigón – Instrucción para el proyecto y la ejecución de obras de hormigón en masa o armado EH-88. Madrid, Ministerio de Obras Públicas y Urbanismo, España, 1988.

⁷ Pr EN 206 – Projecte Européen de Normalization (Mercado Comum Europeu). Performance production, mise em oeuvre et critères de conformité.

⁸ BS 8110 – British Standard (Inglaterra). Structural use of concrete.

⁹ ACI 318 – Comité Euro-International du Béton- CEB. Assessment of concrete structures and design procedures for upgrading (redesign). Paris, Bulletin D'Information n°162, August 1983.

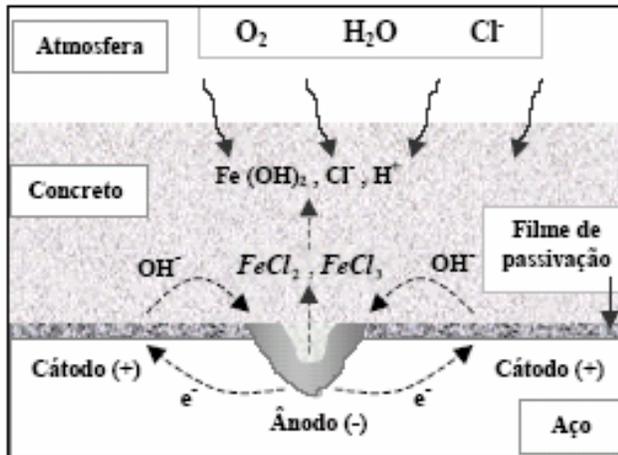


Figura 2.7 - Corrosão localizada do aço em presença de cloretos mostrando o ataque do filme passivo (Ollivier, 1998).

A corrosão que é geralmente associada à presença de cloretos é a corrosão por pite. Esta é uma forma de ataque localizado que se estabelece em áreas preferenciais ou pontos discretos de um material metálico. Neste tipo de corrosão, as áreas anódicas e catódicas são visivelmente identificadas. As formas localizadas de ataque são as mais prejudiciais às estruturas, comprometendo seu desempenho, bem como a segurança dos usuários, pois embora se tenha menor perda de massa, elas podem resultar em ataques de grande profundidade, ou, mesmo, causar a ruptura do metal, (Sastri, 2001; Aoki, 2004).

A corrosão por pite é uma forma de corrosão localizada que produz cavidades a partir da superfície metálica, sendo um caso extremo de ataque localizado, onde áreas muito pequenas são atacadas, enquanto a maioria da superfície permanece inalterada. Pites geralmente ocorrem em superfícies metálicas cobertas com películas de óxido muito finas, frequentemente invisíveis, aderentes e protetoras, isto é, passivadoras (Ramanathan, 1988).

2.4 Formas de proteção contra a corrosão

Visando retardar o processo corrosivo, medidas preventivas podem ser adotadas, dentre as quais se tem a proteção catódica, eliminação do eletrólito, extração eletroquímica de cloretos, uso de concretos com baixa permeabilidade, revestimentos protetores, impregnação do concreto com polímeros, e inibidores de corrosão (Cascardo, 1997; Sastri, 2001; Monteiro, 2002; Vaysburd e Emmons, 2004; Saraswathy, 2005). Para uma boa prevenção e durabilidade da obra, primeiramente, deve-se projetar um concreto com boa qualidade e com cobrimento adequado (Ormellese, 2006). Neste estudo, o interesse é no uso de inibidores de corrosão como forma de prevenção da corrosão de armaduras de concreto.

2.4.1 Inibidores de Corrosão

Inibidores de corrosão são substâncias químicas que, quando adicionada ao meio, causam a redução na taxa de corrosão do material exposto àquele meio (Callister Jr., 2002). Existem duas maneiras de se adicionar o inibidor ao concreto: a primeira consiste em adicioná-lo junto com o concreto fresco para prevenção da corrosão; a segunda consiste em aplicá-lo na superfície das estruturas de concreto já existentes para manutenção ou conservação (De Schutter e Luo, 2004). Neste trabalho o objetivo é o uso de inibidores como um método preventivo da corrosão.

Os aditivos inibidores, como quaisquer outros aditivos, não devem mudar as características do cimento, tais como: resistência, tempo de pega, aderência, retração, ou mesmo provocar expansões (Callister Jr., 2002). Assim, estes terão que ser compatíveis com o concreto e, como são adicionados à água de amassamento, não precisam de mão de obra especializada, facilitando sua utilização (Lima, 1996).

Os inibidores de corrosão não necessitam de manutenção. Porém, no caso de corrosão por penetração de cloretos vindos do exterior, pode ser que, eventualmente, a quantidade de inibidor não seja suficiente para conter a ação dos cloretos, dando origem à corrosão localizada (Andrade, 1992).

2.4.2 Classificação dos inibidores de corrosão

Os inibidores podem ser classificados de diversas maneiras, dentre elas: seguros, perigosos, anódicos, catódicos, mistos, oxidantes e não-oxidantes, orgânicos e inorgânicos.

Inibidor de corrosão seguro é aquele que, quando presente em concentração insuficiente para proteger toda a superfície do metal, provoca corrosão uniforme, logo, não causa danos localizados. O *inibidor de corrosão perigoso*, todavia, quando presente em concentrações insuficientes para proteger toda a superfície do metal, provoca corrosão localizada, principalmente a corrosão por pite, e, em muitos casos, pode resultar em corrosão mais acentuada do que no mesmo sistema sem inibidor (Shreir, 1979). A Figura 2.8 ilustra efeito da concentração deste tipo de inibidor.

Inibidores de corrosão anódicos são geralmente ânions que migram para as superfícies anódicas e, em situações favoráveis, causam a passivação desta, quase sempre na presença de oxigênio dissolvido (Wranglén, 1972). São inibidores de grande eficiência, porém, são perigosos, podendo levar à corrosão por pite (Lima, 1996). Como exemplos deste tipo de inibidor podem ser citados os nitritos, cromatos, ortofosfatos e silicatos.

Inibidores de corrosão catódicos são geralmente seguros, mas o sulfato de zinco é uma exceção (Griffin, 1975 apud Lima, 2000). Um inibidor catódico desloca o potencial de

corrosão em direção a potenciais mais negativos. São menos eficazes que os anódicos, pois os produtos da reação de inibidores catódicos geralmente não são aderentes à superfície do metal, como ocorre com os anódicos. Geralmente são bases, tais como hidróxido de sódio, carbonato de sódio ou hidróxido de amônia, aumentando o pH do meio e, assim, diminuindo a dissolução do ferro. Estes compostos são geralmente usados na dosagem de 2% a 4% em relação à massa de cimento (Gouda and Monforte, 1965 apud Lima, 2000).

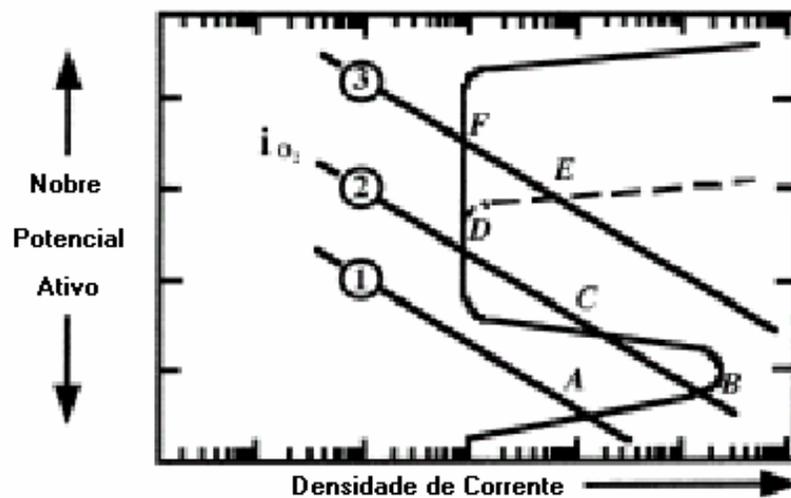


Figura 2.8 - Efeito da concentração de inibidor anódico: (1) sem inibidor, (2) quantidade insuficiente de inibidor, e (3) quantidade adequada de inibidor (Hansson et al, 1998).

Inibidores de corrosão mistos provocam pequenas variações no potencial em relação ao valor obtido na ausência deste, em qualquer dos dois sentidos, e sua forma de atuação predominante é determinada pelo efeito relativo do deslocamento do potencial, nas direções anódica ou catódica. Comportam-se como inibidores mistos, os inibidores orgânicos contendo nitrogênio e/ou enxofre (Wranglen, 1972).

Inibidores de corrosão oxidantes são aqueles que não precisam de oxigênio dissolvido para manter a passivação do metal, enquanto que os *inibidores não-oxidantes* são aqueles

que necessitam da presença de oxigênio para manutenção do filme de passivação, composto por óxidos (Shreir,1979).

Inibidores de corrosão orgânicos são compostos orgânicos onde o processo de inibição se dá usualmente por adsorção. Acredita-se que moléculas orgânicas inibem a corrosão pelo processo de adsorção química que ocorre na interface metal-solução, criando uma camada de proteção e dificultando as reações catódicas e anódicas na superfície. Exemplos deste tipo de inibidores são as aminas, aminoálcool, sulforetos e sulforóxidos, assim como o benzoato de sódio (Maeder,1996 apud Lima, 2000). Por não ocorrer um mecanismo competitivo com os íons cloreto, a proteção conferida é independente da concentração destes (Nmai et al.,1992 apud Lima, 2000).

As Figuras 2.9 e 2.10 ilustram o efeito de vários tipos de inibidores no E_{corr} e i_{corr} .

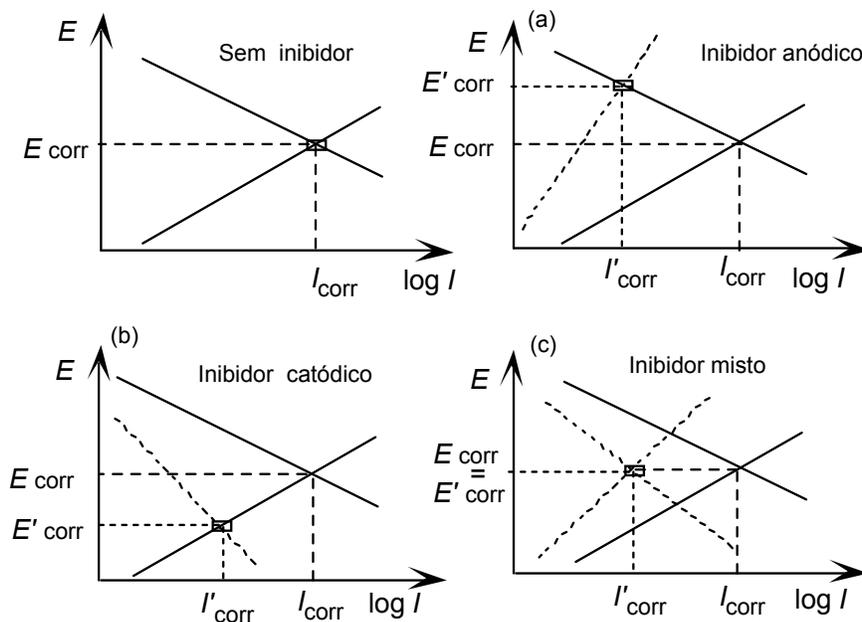


Figura 2.9 - Efeito dos vários tipos de inibidores no potencial e corrente de corrosão.

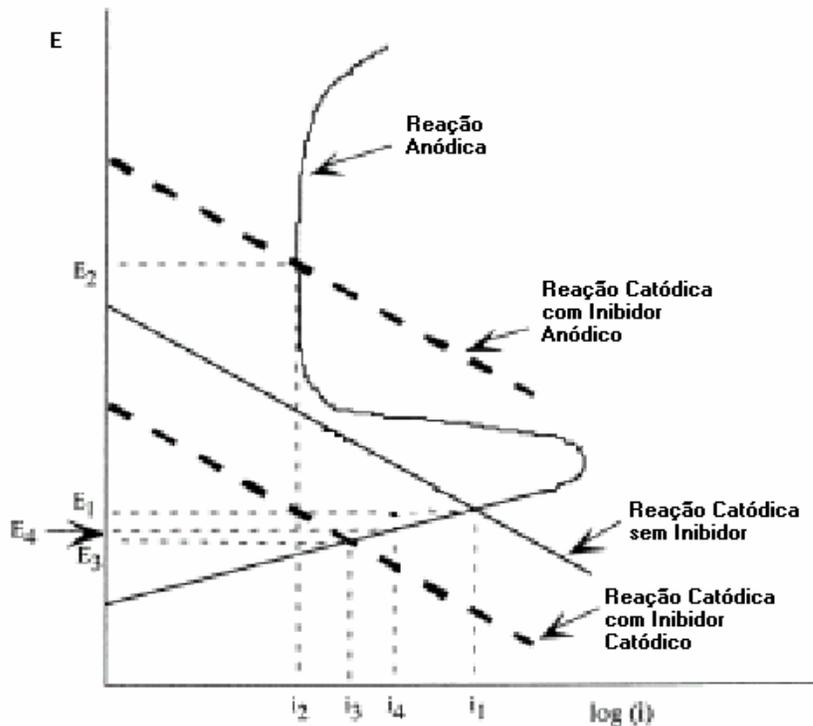


Figura 2.10 - Efeito de inibidor anódico ou catódico no E_{corr} e na corrente de corrosão i_{corr} de um metal/liga passivável (Hansson et al, 1998).

Outra maneira muito comum de se classificar inibidores de corrosão para concreto é separá-los em *inibidores de mistura* e *inibidores migratórios*.

Inibidores de mistura são aqueles compostos que serão misturados com a mistura do concreto, ou seja, inibidores com o objetivo de prevenção da corrosão.

Já os *inibidores migratórios* são inibidores utilizados para diminuição do processo corrosivo ou reparo da estrutura de concreto com corrosão na armadura, sendo aplicados na superfície do concreto, de onde depois estes migram até a superfície do metal.

2.4.3 Formas de atuação dos inibidores

Os inibidores geralmente atuam de duas maneiras:

1. pela formação de uma película tri-dimensional, ou
2. pela formação de uma camada adsorvida na superfície metálica

A inibição em meios aerados ocorre devido à formação de uma película tri-dimensional, enquanto que em meios ácidos, ou em soluções neutras e em ausência de oxigênio, a adsorção de inibidores na superfície é geralmente a responsável pela inibição.

A adsorção consiste na fixação das moléculas de uma substância (o adsorvato) na superfície de outra substância (o adsorvente). Este fenômeno se dá de forma espontânea e com diminuição de energia livre superficial (ΔG°) e também da entropia, ΔS , em que:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S \quad (1)$$

Como a adsorção é um processo exotérmico, a entalpia do sistema (ΔH°) irá diminuir.

O adsorvente é em geral um sólido com grande área superficial. Os átomos ou as moléculas podem ser adsorvidos na superfície de um sólido, seja por meio de interações fracas ou fortes (Guedes, 2004).

Se o grau de cobertura da superfície do metal, que é conferido pelo inibidor adsorvido, aumenta, a interação lateral entre as moléculas do inibidor pode variar, e influenciar no processo de inibição. A interação molecular na camada de adsorção pode ter valores tanto positivos quanto negativos. Os positivos mostram que houve um aumento na energia de adsorção, conduzindo a um aumento do grau de cobertura, θ . A adsorção torna-se mais forte à medida que aumenta a interação lateral, o que conduz a um aumento da eficiência de inibição,

fato este que ocorre para compostos que possuem longas cadeias carbônicas (Guedes, 2004).

A adsorção é influenciada pela natureza e superfície do metal, pelo tipo de eletrólito agressivo e pela estrutura química do inibidor (Tamil Selvi, 2003).

Adsorção Física: é quando o inibidor interage com a superfície metálica via interações fracas, como por exemplo, através de forças de van der Waals. A adsorção física ocorre através das forças de natureza eletrostática entre o composto inibidor e o metal, possuindo uma baixa energia de ativação (Rodrigues, 1997).

Quimissorção: é quando a interação do inibidor com a superfície é forte, como, por exemplo, na formação de complexos. A quimissorção ocorre através de reações químicas entre o composto inibidor e o metal, possuindo uma energia de ativação maior do que para a adsorção física (Rodrigues, 1997).

A distinção entre adsorção química ou quimissorção e adsorção física, é geralmente baseada na variação de energia livre do sistema. Valores entre 6 kcal/mol e 20 kcal/mol estão relacionados à adsorção física, enquanto valores superiores a estes estão associados à adsorção química (Guedes, 1996).

As maneiras para avaliar a efetividade de um inibidor de corrosão são pela determinação do grau de proteção e da sua eficiência.

2.4.4 Grau de proteção e Eficiência de inibidores

O grau de proteção (θ) é definido como a fração coberta da superfície de um metal exposto a um meio corrosivo, em que exista a presença de moléculas de substâncias que tenham a capacidade de se adsorver na superfície do metal, quer por um processo físico ou químico (Guedes, 1996).

O grau de proteção ou de cobertura (θ) é dado por:

$$\theta = (i_o - i_i) / i_o \quad (2)$$

onde i_o e i_i são as taxas de corrosão, sem e com inibidor, respectivamente.

A eficiência de um inibidor de corrosão, E_f , é definida em termos das taxas de corrosão, com e sem inibidor, segundo:

$$E_f = (i_o - i_i) / i_o * 100 \quad (3)$$

2.5 Corrosão de Armaduras de Concreto e Proteção por Inibidores

Segundo Andrade e González (1988) a evolução histórica das pesquisas na área de corrosão de armaduras pode ser separada em três períodos:

1°. até 1959, quando os artigos eram raros e a avaliação da corrosão era efetuada com base em observações visuais;

2°. de 1960 a 1980, quando as técnicas eletroquímicas de avaliação da corrosão se generalizaram e houve grande aumento no número de centros de pesquisa dedicados ao tema;

3°. a partir de 1980 até o presente, sendo este período marcado por uma grande expansão dos estudos e da preocupação dos governos, empresas e centros de pesquisa mundiais em encontrar uma solução para os problemas patológicos.

O início do uso de inibidores em estruturas de concreto armado só ocorreu a partir da década de 70, porém o uso em larga escala só começou na década de 80 (Saricimen et al, 2002).

A investigação do efeito do uso de areia marinha em concreto com armaduras metálicas só começou a partir dos anos 70. Anteriormente esta era usada indiscriminadamente, mas, depois desse período, foi estabelecida uma quantidade

máxima de cloretos que poderia estar presente no concreto e, também, deu-se início ao uso de inibidores (Soeda and Ichimura, 2003). Os inibidores de corrosão mais utilizados em concreto armado são aqueles à base de nitrito, os quais têm demonstrado bom desempenho para esta aplicação (Dry and Corsaw, 1998; Hansson et al, 1998; Mommoliti et al, 1999; Monticelli et al, 2000; Lima, 2001; Tritthart, 2001; Ngala et al, 2002; Tritthart, 2003; Zhang, 2003; Schimitt, 2005; Trabanelli et al, 2005; Vennesland e Dahl, 2005).

Nitrito de sódio

O nitrito de sódio é um sal que funciona como inibidor anódico, geralmente associado com alta eficiência e baixo custo, mas os produtos da reação de compostos do concreto com o nitrito são tóxicos (Tritthart, 2003; Zhang e Li, 2003; Schimitt, 2005). Geralmente, o aditivo inibidor é adicionado na água de amassamento do concreto e/ou da argamassa (Lima, 1996; Fonseca, 1998; Lima, 2000).

Lima (2000) investigou o efeito do nitrito de sódio, molibdato de sódio e benzoato de sódio como inibidores de corrosão em corpos-de-prova compostos por concreto e argamassa de reparo durante um período de três meses. A menor taxa de corrosão, segundo Lima, foi obtida para corpos-de-prova de argamassa com 1% (em massa) de nitrito de sódio, e o traço que provocou a redução da taxa de corrosão, tanto para argamassa quanto para o concreto, foi o que continha 6% de benzoato de sódio.

Ngala e colaboradores (2002) estudaram o efeito do nitrito de cálcio como inibidor de corrosão e concluíram que este não foi eficiente nas condições estudadas, provavelmente devido ao pouco cobrimento da armadura e baixa qualidade do concreto utilizado, além da alta agressividade a que este foi exposto. Mammoliti et al (1999) também observaram

ineficiência deste tipo de inibidor com o aumento da concentração de cloreto na água de poro. Segundo Tritthart e Banfill (2001) há uma “competição” entre os íons nitrito livres e os íons cloreto livres na superfície metálica e, para se estabelecer a dosagem mínima efetiva de nitrito, a concentração de íons livres deveria ser determinada.

Apesar das controvérsias observadas na literatura com relação aos sais de nitrito como inibidores de corrosão, estes são usados em quantidades significativas como aditivo na mistura do concreto, no mundo todo, para proteção da armadura contra a corrosão causada por cloretos (Tritthart and Banfill, 2001; Saraswathy, 2005). Por ser um inibidor anódico, se não for adicionado em quantidade suficiente, pode se tornar um inibidor perigoso.

Em países da Europa e nos Estados Unidos, novos compostos inibidores de corrosão estão sendo desenvolvidos para substituição daqueles considerados nocivos ao meio ambiente, os quais estão sendo banidos, entre estes, os cromatos e o óxido de chumbo. A substituição do nitrito devido aos efeitos tóxicos de seus produtos com compostos presentes no concreto deve também ser considerada. Muitos países europeus têm banido o uso dos nitritos por razões ambientais (Schmitt, 2005). A atuação destes novos inibidores não prejudiciais ao meio ambiente, em estruturas de concreto armado precisa ser investigada.

A procura por outros inibidores eficientes, de baixo custo e que não resultem em problemas ambientais, é de grande interesse, principalmente de várias empresas.

Polietilenoglicol

O polietilenoglicol é um composto orgânico que tem sido associado com aumento na resistência à corrosão por pite

do zinco. Este se mostrou um efetivo inibidor de corrosão para aço carbono em solução de ácido clorídrico, sendo que o aumento da eficiência foi diretamente proporcional ao aumento da concentração (Ashassi-Sorkhabi et al, 2006; Ashassi-Sorkhabi e Ghalebsaz-Jeddi, 2006). Em solução alcalina, o polietilenoglicol também mostrou-se um inibidor eficiente para zinco (Ein-Eli et al, 2003). Este composto foi também objeto de investigação neste estudo para avaliar sua potencialidade para inibição de armaduras de aço.

Benzoato de Sódio

O benzoato de sódio tem sido utilizado como inibidor de corrosão para alumínio, cobre, aço e zinco (Slaiman and Davies, 1971; Mostafa et al, 1981; Shu et al, 1982; Aramaki, 2001; Ein-Eli et al, 2003; Blustein and Zinola, 2004; Blustein et al, 2005; Elayyachy et al, 2005; Trabanelli et al, 2005). Segundo Slaiman e Davies (1971) o benzoato só atua como inibidor em presença de oxigênio. É um inibidor anódico, que requer concentrações altas para a passivação efetiva, geralmente, usado em teores de 6 a 8% (massa) no concreto (Lima, 1996). A adsorção do benzoato compete com a do ânion cloreto (Blustein et al, 2004).

Hexametilenotetramina

O hexametilenotetramina foi utilizado por Lima e colaboradores (2001) como inibidor de corrosão na solução de decapagem do aço CA-50. Sawant e colaboradores (1994) testaram vários compostos do aço em água do mar e água do mar artificial e concluíram, com base nas curvas de polarização, que o hexametilenotetramina teve uma boa eficiência de inibição da corrosão do aço em água do mar artificial, mas não apresentou bom desempenho em água do mar natural.

Sais de ítrio

Sais de terras raras, entre os quais os sais de ítrio, têm sido usados como inibidores de corrosão de vários metais (Hinton, 1992; Zhang e Li, 2003). O efeito benéfico destes elementos na resistência à corrosão dos metais alumínio, ferro e zinco tem sido associado à capacidade de passivação e formação de filmes passivos mais fortes sobre estes metais quando presentes no meio (Hinton, 1992; Zhang e Li, 2003).

Benzotriazol

O benzotriazol ($C_6H_5N_3$) de peso molecular 119,2 g/mol é uma amina aromática, anfótera podendo se apresentar em meio aquoso, de três maneiras diferentes: neutra (BTAH), catiônica ($BTAH_2^+$) e aniônica (BTA^-) (Rodrigues, 1997; Yao et al, 2003).

A solubilidade do BTAH em água à temperatura de 20°C, é 1,9 %m/m e a sua temperatura de fusão é de 96°C. O benzotriazol possui as seguintes características: não oxidante, não higroscópico e não tóxico (Rodrigues, 1997). Existem controvérsias sobre a toxicidade do benzotriazol. Pillard e colaboradores(2001) afirmam que apesar deste o ser menos tóxico dentre os azóis, ele também apresenta um certo grau de toxicidade.

O benzotriazol é um inibidor muito conhecido para diversos metais, como cobre, aço inox, e aço carbono em meio ácido (Neznamova and Romanova,1969; Rodrigues, 1997; Zhang et al, 2004). A literatura sobre a aplicação deste aditivo em meios alcalinos, embora escassa, indica que o benzotriazol também atua favoravelmente neste meio (Subramanyam e Mayanna, 1985; Tamil Selvi et al, 2003; Zhang et al, 2004).

Capítulo 3

Técnicas eletroquímicas usadas em estudos de corrosão de armadura

A corrosão em meios aquosos é um processo eletroquímico e, portanto, técnicas eletroquímicas são freqüentemente utilizadas, sendo extremamente úteis na caracterização da resistência à corrosão de materiais metálicos. Neste capítulo serão apenas abordados conceitos gerais sobre as técnicas que foram adotadas neste trabalho, a saber, medidas do potencial de corrosão em função do tempo de ensaio, curvas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

3.1 Potencial de corrosão (E_{corr}) em função do tempo

O potencial de corrosão, E_{corr} , corresponde ao potencial de eletrodo desenvolvido naturalmente quando a amostra está imersa na solução eletrolítica, sendo este um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental. Para fazer-se a medida direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência é necessário utilizar um voltímetro de alta impedância (Wolyneq, 2003).

Uma informação importante obtida da medida do potencial de corrosão é na caracterização do tipo de inibidor quanto à reação predominantemente afetada por sua presença, ou seja, se este é um inibidor anódico, catódico ou misto, uma vez que os inibidores anódicos causam o aumento de E_{corr} , enquanto os predominantemente catódicos resultam na diminuição de E_{corr} .

3.2 Curvas de polarização potenciodinâmica

Há interesse, tanto prático quanto teórico, no conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal ou liga num potencial de eletrodo diferente do potencial de corrosão. Para isso, necessita-se de um potenciostato através do qual se pode impor ao eletrodo o potencial desejado com relação ao eletrodo de referência, medir a corrente resultante da polarização e, registrá-la em função do potencial por meio, geralmente, de um computador. Curvas de polarização experimentais representam a relação entre potencial aplicado ao eletrodo e a corrente correspondente medida no potenciostato (Wolyneec, 2003).

O princípio da técnica de polarização é o da aplicação de sobretensões em relação ao E_{corr} , tanto no sentido anódico como no sentido catódico, exercendo-se assim uma polarização nesse metal (Casculo, 1997).

Informações importantes do mecanismo do eletrodo no eletrólito são obtidas a partir das curvas de polarização, tais como coeficientes anódicos (b_a) e catódicos (b_c) de Tafel, densidades de corrente de corrosão (i_{corr}), mecanismos de dissolução do metal e de redução da espécie catódica. Sendo a equação de Tafel de natureza logarítmica, as curvas de polarização devem ser apresentadas num diagrama E vs. $\log i$, para facilitar a obtenção do valor de i_{corr} , obtido da extrapolação da reta de Tafel até o (E_{corr}), conforme indicado na Figura 3.1.

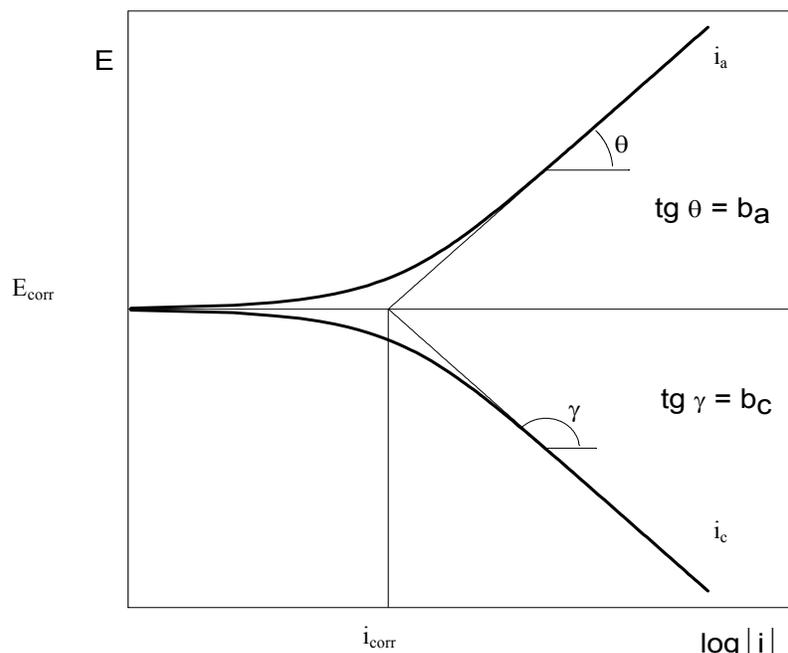


Figura 3.1 - Curvas de polarização potenciodinâmica, anódica e catódica e extrapolação das retas de Tafel para determinação do valor da taxa de corrosão (i_{corr})(Souza, 2005).

3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A impedância de um circuito elétrico representa o nível de dificuldade pelo qual um sinal elétrico (potencial ou corrente) enviado a esse circuito encontra ao percorrê-lo. (Cascardo, 1997). A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) consiste em aplicar um sinal de corrente alternada com diferentes valores de frequência ao material em análise, neste estudo a armadura do concreto, e medir a resposta de corrente ao sinal aplicado.

Essa técnica é cada vez mais aplicada em diversos estudos de corrosão, por possibilitar a separação de vários processos que ocorrem com cinéticas diferentes, além de permitir a identificação de propriedades que não envolvam a transferência de carga, como por exemplo, a capacitância da dupla camada elétrica (Mansfeld e Shih, 1988).

A análise dos resultados dos experimentos de EIE por ajuste com circuitos equivalentes fornece modelos que permitem descrever a resposta da interface em termos de

componentes conhecidos de um circuito elétrico, como resistores, capacitores e indutores.

O modelo de circuito equivalente deve respeitar duas condições (Bonora et al, 1996):

1) Todos os elementos propostos no circuito devem ter um significado físico claro. Devem estar associados com propriedades físicas do sistema que possam gerar esse tipo de resposta elétrica.

2) Os circuitos devem gerar espectros, os quais, com valores adequados dos elementos, são diferentes dos dados experimentais apenas por uma pequena quantidade (o erro deve ser pequeno e, também, não periódico ou regular com a variação da frequência). O circuito deve ser o mais simples possível.

Os procedimentos indicados para o ajuste dos resultados experimentais com circuitos equivalentes incluem a seguinte seqüência: examinar os diagramas de Nyquist e de Bode para identificar as constantes de tempo; propor um circuito equivalente que descreva a interface eletroquímica mais adequadamente; atribuir valores iniciais para cada parâmetro; ajustar os dados de impedância com um software apropriado; avaliar a qualidade do ajuste (erros); repetir todos os procedimentos anteriores até que um ajuste satisfatório seja obtido.

Segundo Felio et al (1998) no estudo da corrosão de armaduras em concreto, vários modelos de circuito elétrico equivalente foram propostos na literatura, os quais são apresentados na Figura 3.2. Nesta figura R_e representa a resistência do eletrólito, R_t a resistência à transferência de cargas, R_1 é uma resistência indefinida, C_d é a capacitância da dupla camada elétrica, C_1 é uma capacitância indefinida, CPE representa um elemento de fase constante e Z_D representa o componente de difusão de Warburg. Outros modelos propostos

para o sistema aço-concreto são mostrados na Figura 3.3. O modelo 1 foi proposto por Feliu et al, enquanto os modelos 2 e 3 foram sugeridos por Dawson et al e Wenger et al, respectivamente.

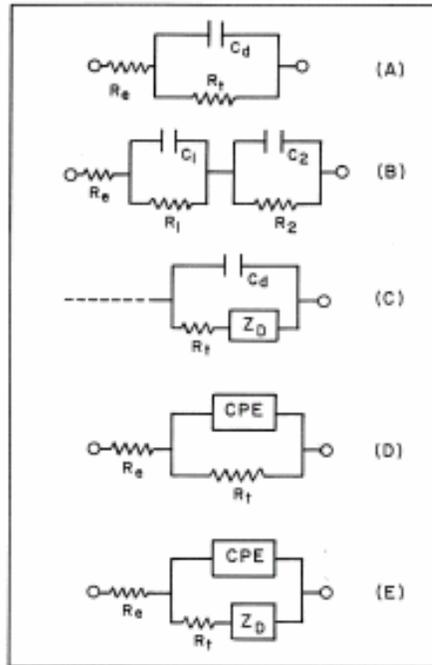


Figura 3.2 - Modelos de circuito elétrico equivalente propostos na literatura para o sistema aço-concreto (Feliu et al, 1998).

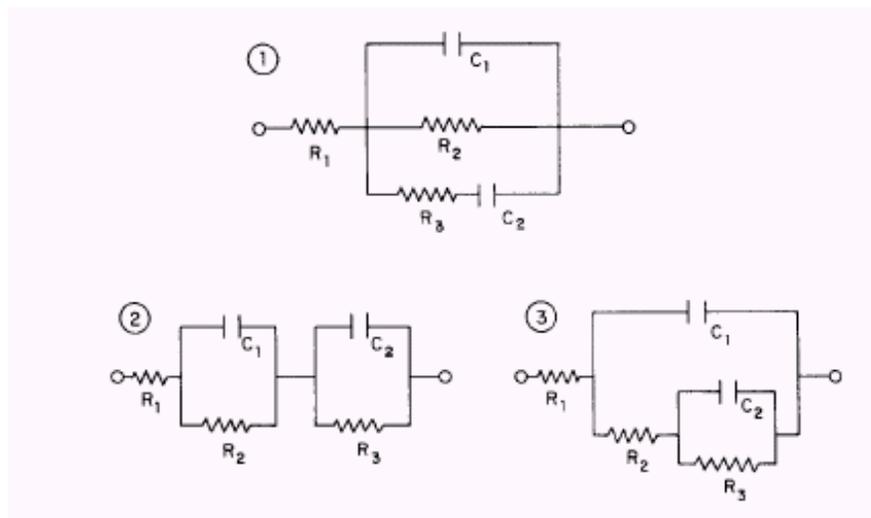


Figura 3.3 - Circuitos elétricos equivalentes propostos por (1) Feliu et al, (2) Dawson et al.e (3) Wenger et al. para a corrosão de armaduras de concreto (Feliu et al, 1998).

A Tabela 3 compara as vantagens e desvantagens das várias técnicas eletroquímicas usadas neste estudo, para estudo da corrosão da armadura de aço em concreto.

Tabela 3. Vantagens e desvantagens de técnicas eletroquímicas (Cascardo,1997 e Wolyneec, 2003).

Técnica	Vantagens	Desvantagens
E_{corr} versus tempo	<ul style="list-style-type: none"> -Delimita áreas comprometidas. -Sensível para detectar a evolução da corrosão. -Não destrutivo com aplicação <i>in situ</i>. -Rapidez e facilidade nas medidas. -Simplicidade de equipamento e baixo custo. 	<ul style="list-style-type: none"> -Não fornece taxa de corrosão. -Fatores limitantes: camada superficial resistiva, umidade, cobrimento, qualidade do concreto, correntes de fuga, etc. -Não identifica a morfologia do ataque. -Não pode haver descontinuidade elétrica das armaduras.
Curvas de Polarização	<ul style="list-style-type: none"> -Fornece taxa de corrosão. -Informa sobre a morfologia do ataque. -Estabelece as regiões de ativação, passivação e transpassivação. -Prevê comportamento de corrosão em sistemas apassiváveis. -Indica a capacidade de proteção da amostra. 	<ul style="list-style-type: none"> -Queda ôhmica elevada do concreto. -Perturbativa (requer corpos-de-prova novos a cada ensaio).
EIE	<ul style="list-style-type: none"> -Fornece taxa de corrosão. -Precisa, reprodutível e adequada para ambiente de alta resistividade (concreto). -Informa sobre o mecanismo do controle eletroquímico. -Sensível para detectar e caracterizar o estado do aço. -A resistência de polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas numa mesma medida. 	<ul style="list-style-type: none"> -Necessidade de meios independentes para determinar as constantes de Tafel. -Extrapolações gráficas para a obtenção da taxa de corrosão podem acarretar erros. -Equipamento de custo médio.

3.4 Microscopia Óptica e Eletrônica de Varredura

Microscopia Óptica

A microscopia óptica permite a análise de grandes áreas e possui dois princípios de funcionamento: por reflexão e por transmissão de luz. Os metais e semicondutores são analisados pelo modo reflexivo, onde a penetração da luz é muito pequena (Padilha e Ambrosio F^o, 1985).

Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) possui excelente profundidade de foco, permitindo a análise de superfícies irregulares. As vantagens desta técnica são: a facilidade na preparação de amostras e a quantidade de análises estatísticas coletadas em uma única amostra, que permite a realização de dados estatísticos (Gourgues, 2002).

O MEV analisa superficialmente a amostra, baseado em um feixe incidente de elétrons de alta energia. Os elétrons podem sofrer aceleração entre 2kV e 40kV e são direcionados para uma coluna formada por um conjunto de três lentes magnéticas (Phillips, 1971). O feixe de elétrons, ao incidir na amostra, causa fenômenos como: absorção de elétrons, emissão de elétrons secundários, retroespalhados, Auger, raios X característicos, e de luz. Para cada tipo de emissão ou sinal pode-se usar um ou mais tipos de detector. Por exemplo, para detecção e análise dos raios X característicos pode ser utilizada tanto a análise por dispersão de energia como a análise por comprimento de onda (Padilha e Ambrosio F^o, 1985).

Capítulo 4

Materiais e Métodos

4.1 Materiais

O material metálico usado neste estudo foi o aço carbono CA-50, muito usado como aço de reforço (armadura) em concreto armado, cuja composição química foi determinada por análise química quantitativa, por ensaios de acordo com a norma ASTM E 1019 (Método de Combustão) e ASTM E 415 (Método de Espectroscopia de Emissão Óptica), e é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4. Composição química do aço carbono CA-50 usado neste estudo.

Elementos determinados	Aço CA-50 (% massa)
Ferro (Fe)	98,77
Carbono (C)	0,26
Manganês(Mn)	0,91
Fósforo(P)	0,03
Enxofre(S)	0,026

Os aditivos testados neste estudo para avaliar suas potencialidades para uso como inibidores de corrosão, foram os seguintes, incluindo o nitrito:

- Nitrito de sódio
- Carbonato de ítrio
- Benzoato de sódio
- Hexametilenotetramina
- Polietilenoglicol
- Benzotriazol

Para reproduzir características similares às da fase líquida presente nos poros do concreto envelhecido (eletrólito), utilizou-se uma solução sintética composta por 0,01N de hidróxido de sódio (NaOH) e 0,05N de hidróxido de potássio (KOH), chamada de água de poro (Cascardo, 1997). Como solução de referência foi utilizada a solução sintética de água de poro acrescida de 3,5% (massa) de cloreto de sódio, para simular a agressividade de uma atmosfera marinha.

Os métodos eletroquímicos usados para investigar o efeito dos aditivos na resistência à corrosão do aço foram os seguintes: medidas de potencial de corrosão em função do tempo de ensaio, espectroscopia de impedância eletroquímica, e curvas de polarização potenciodinâmica.

4.2 Preparação de eletrodos para ensaios eletroquímicos

O material utilizado neste estudo foi o aço CA-50 (aço mais utilizado como armadura de concreto na construção civil). Eletrodos de trabalho deste aço foram preparados a partir de barra com cerca de 20 mm de diâmetro. Após corte, amostras deste aço foram embutidas em resina epóxi de cura a frio, deixando uma área de cerca de 0,63 cm² para exposição ao meio de ensaio. A outra face foi conectada eletricamente a fio de cobre. A superfície de exposição ao meio de ensaio foi lixada com lixas d'água nas seqüências, 320, 400 e 600, e em seguida lavada com água destilada.

4.3 Meios de ensaio

Os meios de ensaio usados nos **ensaios preliminares** adotados neste trabalho foram os seguintes:

1. solução de água de poro do concreto (0,01N NaOH+0,05N KOH);
2. solução (1) + 3,5% NaCl (solução de referência);
3. solução (2) + 1,5% em massa de benzoato de sódio;
4. solução (2) + 1,0% em massa de hexametilenotetramina;

5. solução (2) + 1,5% em massa de hexametilenotetramina;
6. solução (2) + 2,0% em massa de hexametilenotetramina;
7. solução (2) + 0,5% em massa de nitrito de sódio,
8. solução (2) + 1,0% em massa de nitrito de sódio,
9. solução (2) + 1,5% em massa de nitrito de sódio,
10. solução (2) + carbonato de ítrio até saturação.
11. solução (2) + 10^{-2} M de benzotriazol;
12. solução (2) + 1,5% em massa de polietilenoglicol.

Para os **ensaios finais** foram usadas as seguintes soluções:

1. solução (2) com adição de 0,5% em massa de nitrito de sódio,
2. solução (2) com adição de 1,0% em massa de nitrito de sódio,
3. solução (2) com adição de 1,5% em massa de nitrito de sódio,
4. solução (2) com adição de 0,5% em massa de benzotriazol;
5. solução (2) com adição de 1,0% em massa de benzotriazol;
6. solução (2) com adição de 1,5% em massa de benzotriazol.

4.4 Arranjos e condições experimentais dos ensaios eletroquímicos

Para os ensaios eletroquímicos adotou-se um sistema de três eletrodos com eletrodo de Ag/AgCl e fio de platina como eletrodos de referência e contra-eletrodo, respectivamente. Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados utilizando-se interface eletroquímica (Solartron SI 1287) acoplada a um analisador de resposta em frequências (Solartron SI 1260), ambos acoplados a um computador e controlados pelo software Corrware/ Z_{plot} .

Ensaio exploratório ou preliminar

As medidas de EIE foram realizadas potenciostaticamente no potencial de corrosão (E_{corr}) na faixa de frequências de 10^4 Hz a 10^{-2} Hz, aplicando-se tensão com amplitude de 10 mV e obtendo-se 8 medidas por década de

freqüência. Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados na faixa de $-0,5\text{ V}$ a 1 V em relação ao potencial a circuito aberto, utilizando-se potenciostato (Solartron SI 1287), a uma taxa de varredura de $0,5\text{ mV/s}$. Os ensaios foram conduzidos à temperatura de $(20 \pm 2)^\circ\text{ C}$ e a solução manteve-se naturalmente aerada durante todo o ensaio.

Ensaio Finais

As medidas de EIE foram realizadas potenciostaticamente no potencial de corrosão (E_{corr}) na faixa de freqüências de 10^4 Hz a $5 \cdot 10^{-2}\text{ Hz}$, com amplitude de tensão de 10 mV e 8 medidas por década de freqüência. Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados utilizando-se potenciostato (Solartron SI 1287) na faixa de $-0,25\text{ V}$ em relação ao potencial de corrosão a $0,25\text{ V}$, a uma taxa de varredura de $0,5\text{ mV/s}$. Os ensaios foram conduzidos à temperatura de $(20 \pm 2)^\circ\text{ C}$ e a solução manteve-se naturalmente aerada durante todo o ensaio.

A Figura 4.1 ilustra a célula adotada e disposição dos eletrodos, e a Figura 4.2, mostra fotos desta célula e do arranjo experimental, usados neste estudo.

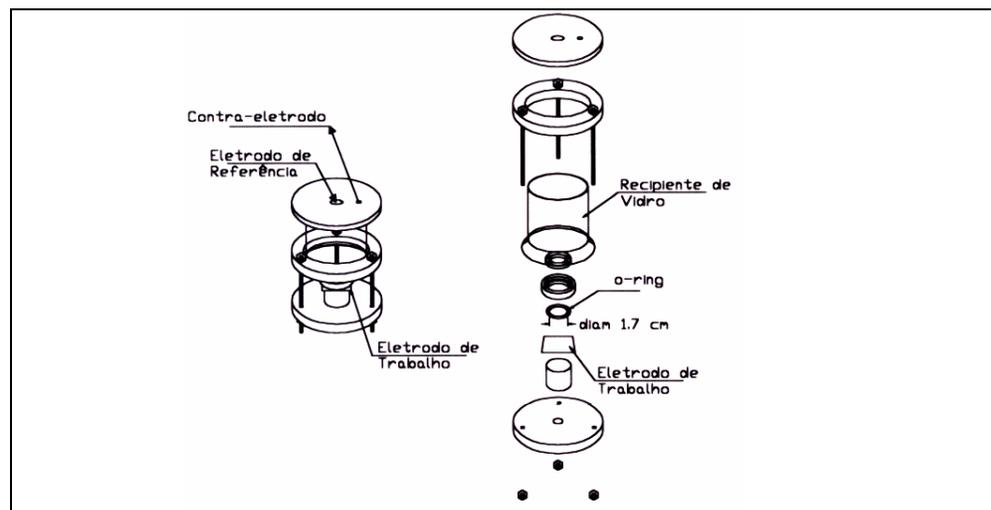


Figura 4.1 - Célula e disposição dos eletrodos usados nos ensaios adotados neste trabalho (Queiroz, 2003).



Figura 4.2 - Célula e arranjo experimental usados neste estudo.

Capítulo 5: Resultados e Discussão

5.1 Ensaio em solução de água de poro e a de referência

A Figura 5.1 mostra as curvas de polarização para o aço CA-50 após 4 dias de imersão na solução que simula a água de poro e água de poro com adição de 3,5 % (massa) de NaCl. A curva de polarização em água de poro mostra que o aço encontra-se passivo neste meio, e mantém-se assim até potenciais da ordem de 0,7 V, quando então ocorre a quebra da película passiva. Apesar da indicação do comportamento passivo, nota-se um pequeno aumento na corrente com a sobretensão, sugerindo que o filme passivo apresenta permeabilidade permitindo a passagem de corrente através dos defeitos da película passiva.

A adição de cloreto de sódio causou um aumento de cerca de 10 vezes na taxa de corrosão (i_{corr}) e a diminuição do potencial de corrosão (E_{corr}), de aproximadamente $-0,40$ V para cerca de $-0,70$ V. Este último valor de potencial é típico do aço em meios neutros, naturalmente aerados e com cloreto, indicando que neste meio a camada passiva ou não se forma, ou se forma de maneira descontínua e o substrato é exposto na base dos defeitos desta camada.

Devido à sua agressividade ao material, a solução de água de poro com 3,5% NaCl foi utilizada como referência para avaliação do efeito dos aditivos na resistência à corrosão do aço CA-50.

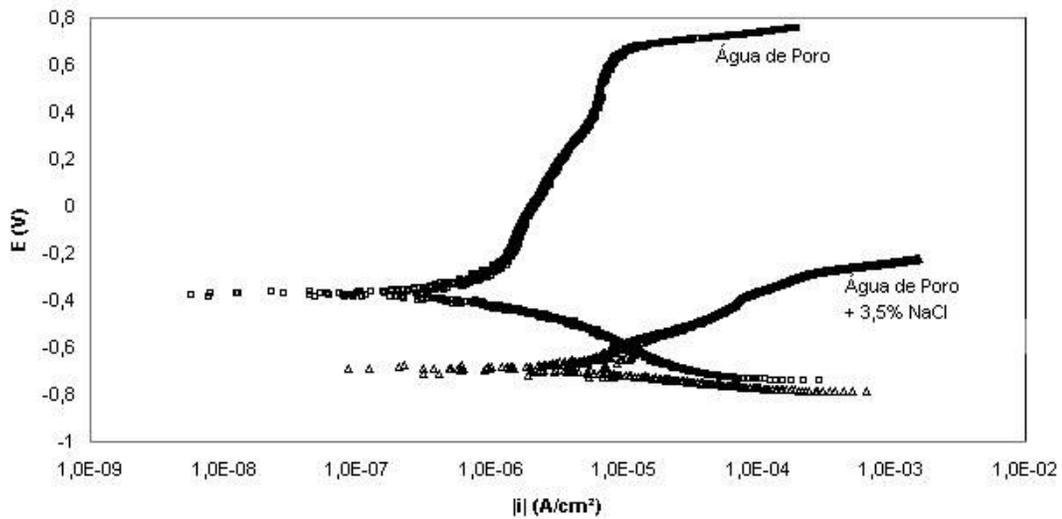


Figura 5.1 - Curvas de polarização potenciodinâmica para aço CA-50 em solução de água de poro e água de poro com adição de 3,5% de cloreto de sódio para 4 dias de imersão.

Os resultados de EIE nas duas soluções, água de poro e água de poro com cloreto, são mostrados na Figura 5.2. Os diagramas de Nyquist e de Bode (log módulo de Z vs. log f) mostram uma grande diminuição da impedância (da ordem de 10 vezes) no meio com adição de cloreto em comparação ao meio que simula a água de poro. O diagrama de Bode para o meio com cloreto mostra claramente a presença de duas constantes de tempo bem distintas, enquanto apenas uma é claramente identificada no meio sem cloreto. Estes resultados sugerem a quebra da película passiva pelo cloreto, presente em altas concentrações, causando a exposição do substrato metálico. A constante de tempo a frequências mais altas (ordem de 100 Hz) pode estar relacionada à presença do óxido remanescente na superfície do aço, enquanto aquela a menores frequências (cerca de 1 Hz), deve-se provavelmente a processos de transferência de carga, relacionados com o processo corrosivo. Estes resultados apóiam os obtidos pelo método de polarização potenciodinâmica, que também indicaram a quebra do filme protetor pelo cloreto adicionado ao meio.

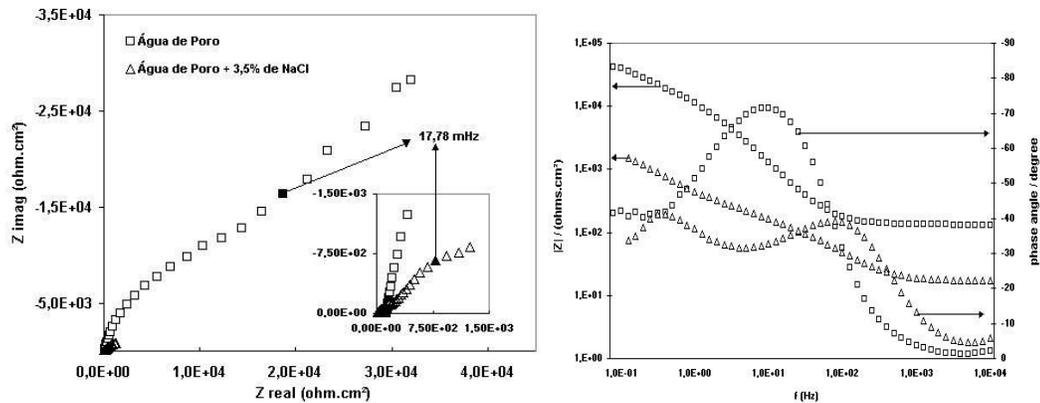


Figura 5.2 - Diagramas de Nyquist (esquerda) e de Bode (direita) para aço CA-50 em solução de água de poro e água de poro com 3,5% (massa) de cloreto sódio (referência) para 4 dias de imersão.

5.2 Ensaios Exploratórios para Escolha de Inibidores Substitutos para o Nitrito

Inicialmente foram realizados ensaios exploratórios visando a escolha de substâncias potencialmente inibidoras da corrosão da armadura de aço CA-50 em meios alcalinos típicos do concreto. As seguintes substâncias foram testadas: hexametilenotetramina, carbonato de ítrio, benzoato de sódio, polietilenoglicol e benzotriazol. Como referência foi testado também o nitrito de sódio que é um inibidor estabelecido para aço de construção civil (Tritthart and Banfill, 2001; Ngala et al, 2002), em concentrações típicas das adotadas na prática (0,5% a 1,5% em massa) (Lima, 2000). As concentrações escolhidas nos ensaios exploratórios para a maioria das substâncias foram da mesma ordem das usadas para o estudo com nitrito.

5.2.1 Hexametilenotetramina

A Figura 5.3 mostra o efeito do aumento do tempo de imersão do aço CA-50 na solução com 1,5% de hexametilenotetramina. Nota-se uma diminuição da impedância do aço com o aumento do tempo de imersão neste meio, o que indica que este aditivo não atua como inibidor efetivo do aço estudado.

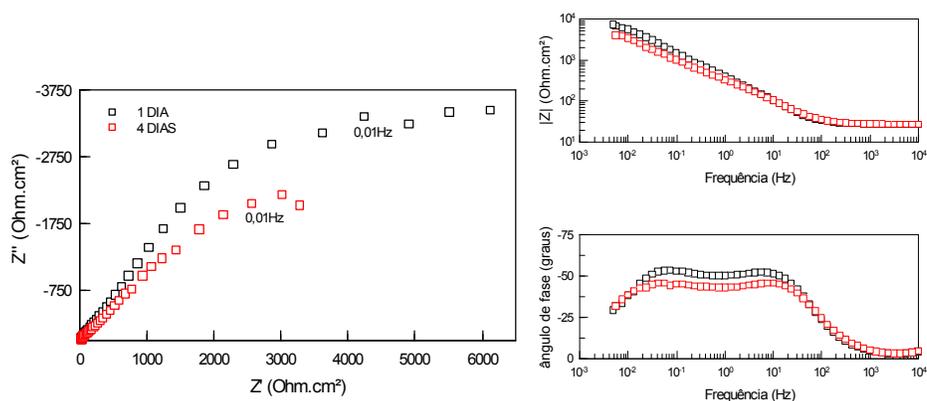


Figura 5.3 - Diagramas de Nyquist (esquerda) e de Bode (direita) para aço CA-50 em solução de referência acrescida de 1,5% de hexametilenotetramina para 1 e 4 dias de imersão.

A Figura 5.4 compara os resultados de EIE para o aço no meio de referência (água de poro com cloreto), com e sem hexametilenotetramina. Os diagramas de ângulo de fase de Bode indicam mecanismos similares para o aço nestes dois meios. Nota-se, todavia, respostas ligeiramente mais capacitivas e maiores impedâncias para o aço no meio com aditivo. O diagrama de Nyquist indica um pequeno aumento da impedância nas baixas frequências associado a este meio, o que poderia sugerir uma resistência à corrosão do aço ligeiramente maior em presença da hexametilenotetramina. Este resultado, todavia, não foi confirmado pelos resultados de polarização. Além disso, a variação entre os resultados no meio com e sem este aditivo foi muito pequena, não sendo possível afirmar que este atua como um inibidor efetivo neste meio, sendo então desconsiderado para posterior estudo.

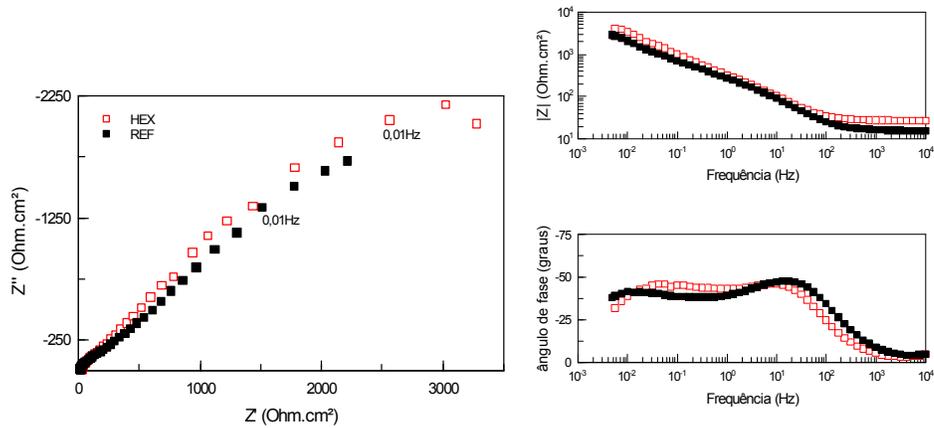


Figura 5.4 - Diagramas de Nyquist (esquerda) e de Bode (direita) para aço CA-50 em solução referência e esta solução acrescida de 1,5% de hexametilenotetramina para 4 dias de imersão.

A Figura 5.5 mostra o efeito da concentração de hexametilenotetramina na resposta eletroquímica do aço CA-50. Nota-se uma diminuição da impedância do aço com o aumento da concentração deste composto em meio de água de poro, mostrando o efeito prejudicial do aumento da concentração deste aditivo na resistência à corrosão do aço. Este efeito foi confirmado pelos ensaios de polarização potenciodinâmica, que são apresentados na Figura 5.6, e que mostram que a hexametilenotetramina não atua como inibidor de corrosão do aço estudado, mas, ao contrário, acelera o ataque corrosivo.

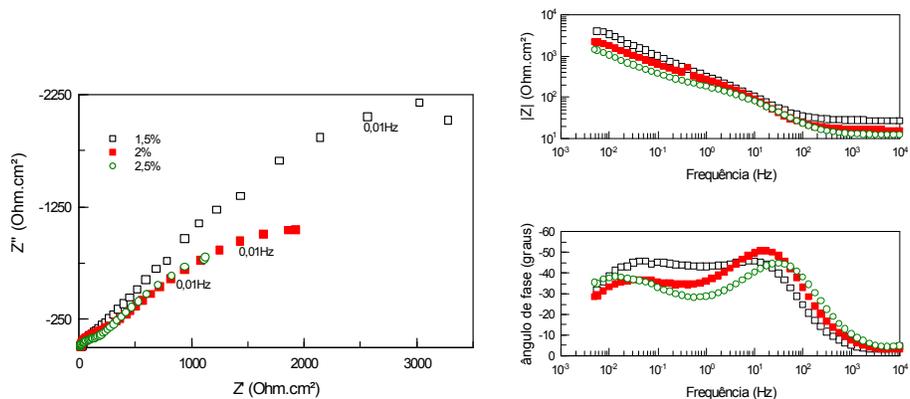


Figura 5.5 - Diagramas de Nyquist e de Bode para aço CA-50 em solução de água de poro e 3,5% (massa) de cloreto sódico e hexametilenotetramina em diferentes concentrações (1,5%, 2% e 2,5%) para 4 dias de imersão.

Observa-se nas curvas de polarização da Figura 5.6 que o aumento da concentração de hexametilenotetramina no meio de ensaio, causou o deslocamento do potencial de corrosão para valores mais negativos e aumento na taxa de corrosão, evidenciando claramente o efeito prejudicial do incremento na concentração deste composto. Os resultados também mostram que o aumento na concentração de inibidor resultou na despolarização da reação anódica, principalmente para as concentrações de 2,5% e 2% deste aditivo. O aumento de 2% para 2,5% não causou uma variação significativa na taxa de corrosão. Nesta Figura também se observa que o efeito da adição de 1,5% em massa de hexametilenotetramina foi pouco significativo em relação à solução usada como referência.

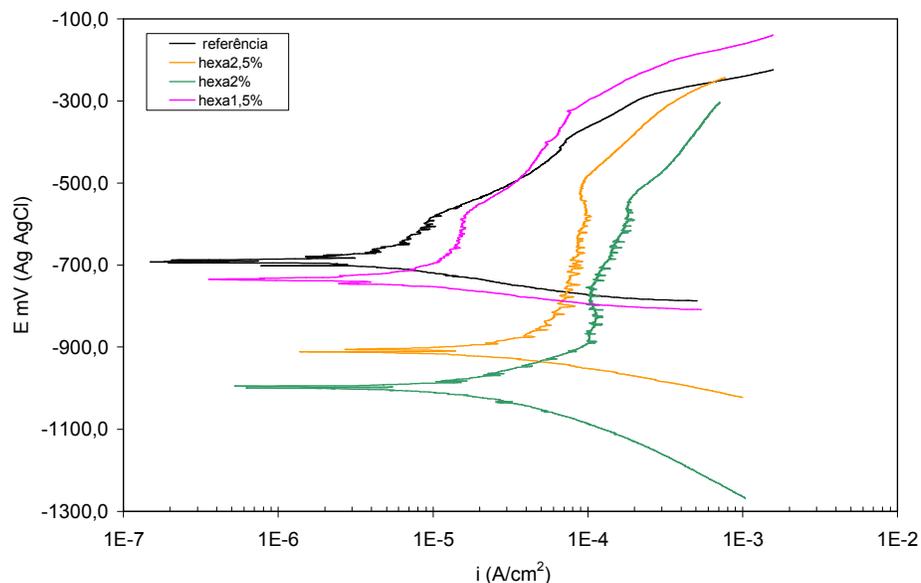


Figura 5.6 - Curvas de polarização potenciodinâmica para aço CA-50 em solução referencial e esta acrescida de diversas concentrações de hexametilenotetramina para 4 dias de imersão.

5.2.2 Benzoato de Sódio

A Figura 5.7 mostra o efeito do tempo de imersão sobre o comportamento de impedância do aço CA-50 na solução de referência com 1,5% de benzoato de sódio. De forma similar ao observado para a hexametilenotetramina, observa-se uma diminuição da impedância com o aumento do

tempo de ensaio. Nota-se uma mudança no comportamento com o tempo, sendo que para 1 dia este é similar ao obtido em solução de água de poro, sugerindo a presença de óxido passivante, e para 4 dias, a resposta é similar à obtida em solução de água de poro com 3,5% de cloreto. Estes resultados sugerem que o benzoato de sódio não é um inibidor efetivo para proteção do substrato do aço CA-50 no meio de ensaio.

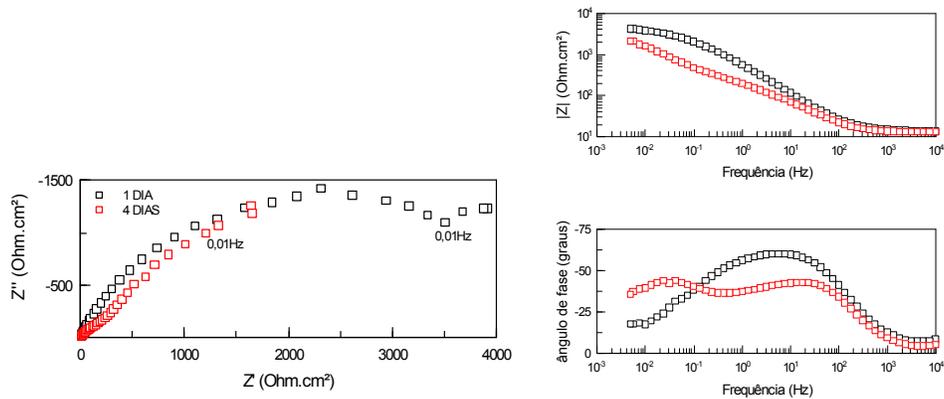


Figura 5.7 - Diagramas de Nyquist (esquerda) e de Bode (direita) para aço CA-50 em solução de água de poro e 3,5% (massa) de cloreto sódio e 1,5% de benzoato de sódio para 1 e 4 dias de imersão.

A Figura 5.8 compara os resultados de EIE para o aço na solução de referência com e sem benzoato de sódio. Os diagramas de Bode (ângulo de fase) mostram mecanismos similares para o aço nestes dois meios. Porém, no meio sem aditivo os resultados mostram maior impedância em comparação com o meio com benzoato mostrando que o benzoato não é um potencial inibidor de corrosão do aço em meios alcalinos, pelo menos não na concentração adotada neste trabalho. Este resultado foi comprovado pelas curvas de polarização potenciodinâmica, as quais são apresentadas na Figura 5.9.

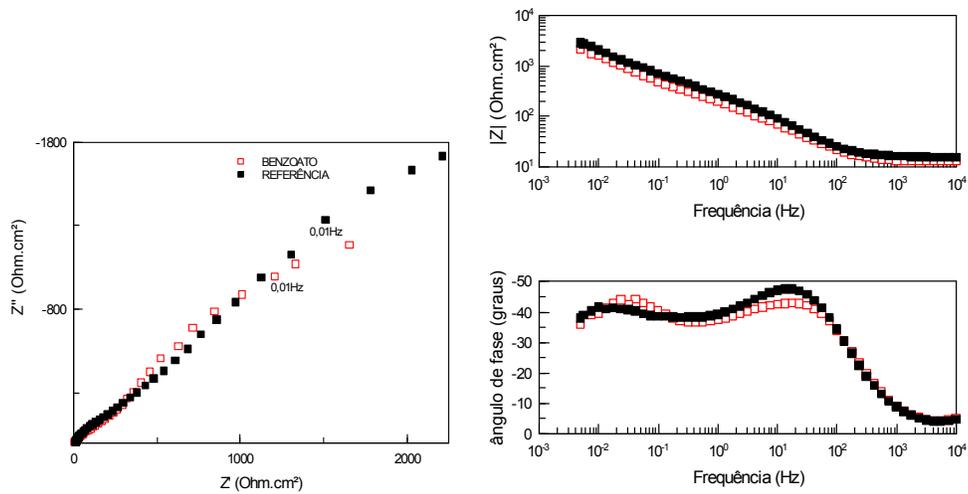


Figura 5.8 - Diagramas de Nyquist (esquerda) e de Bode (direita) para aço CA-50 em solução de água de poro e 3,5% (massa) de cloreto sódico e esta solução acrescida de 1,5% de benzoato de sódio para 4 dias de imersão.

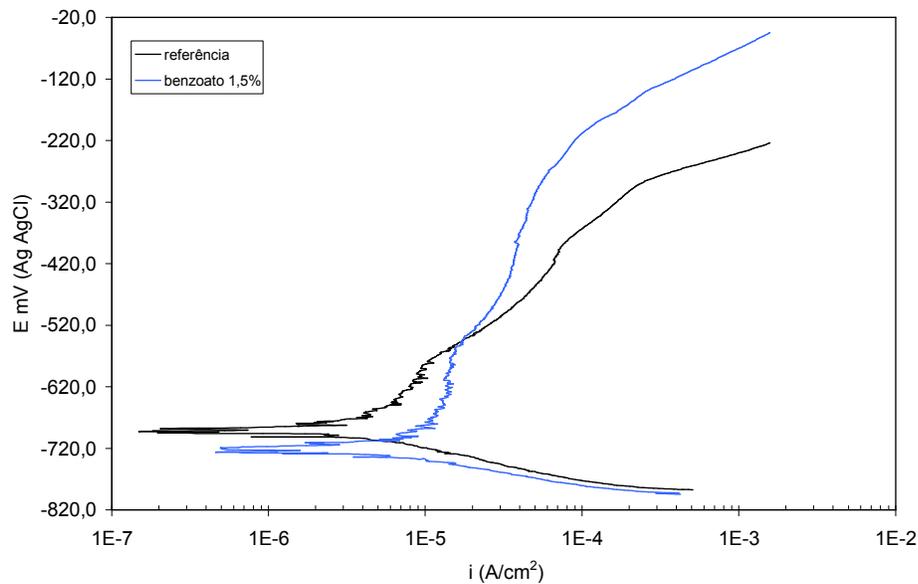


Figura 5.9 - Curvas de polarização potenciodinâmica para aço CA-50 em água de poro com adição de 3,5% de cloreto de sódio e a solução com benzoato para 4 dias de imersão.

5.2.3 Aditivo à base de polietilenoglicol

A Figura 5.10 mostra o efeito do polietilenoglicol no comportamento eletroquímico do aço CA-50 na solução com 1,5% de polietilenoglicol. Nota-se um pequeno aumento da

impedância do aço com o tempo de imersão. Para um dia de imersão observa-se a presença de uma constante de tempo no diagrama de ângulo de fases de Bode na região de altas frequências, provavelmente devido à formação de um filme superficial (camada adsorvida pouco aderente). Esta constante não é identificada para 4 dias de imersão, porém para este tempo de ensaio duas constantes de tempo são claramente identificadas no diagrama de ângulo de fases de Bode. A primeira destas, em frequências entre 100 Hz e 10 Hz, pode estar relacionada à presença do óxido remanescente na superfície do aço e transferência de carga através deste óxido e a segunda, em frequências entre 0,1 e 0,01 Hz, deve-se provavelmente ao processo de corrosão na base dos defeitos da camada de óxido.

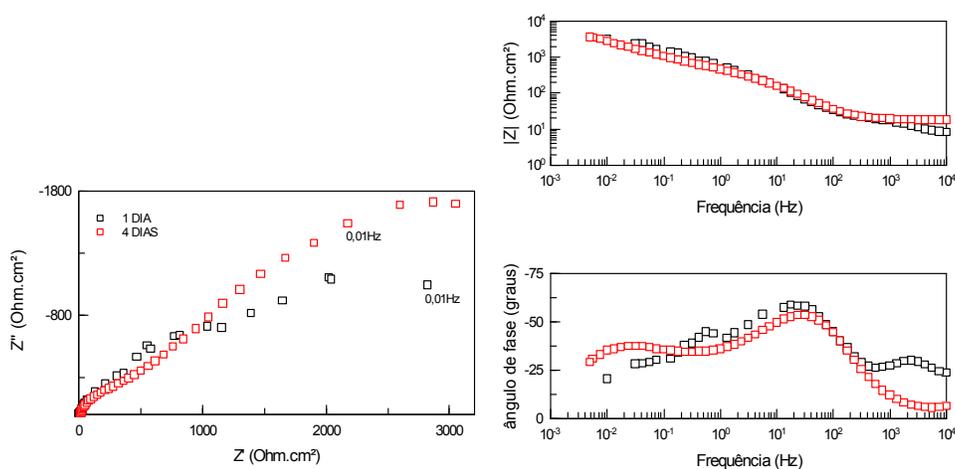


Figura 5.10 - Diagramas de Nyquist (esquerda) e de Bode (direita) para aço CA-50 em solução de água de poro e 3,5% (massa) de cloreto sódio e 1,5% de polietilenoglicol para 1 e 4 dias de imersão.

Os resultados de EIE nos meios, com e sem polietilenoglicol, após quatro dias de imersão (Figura 5.11) indicam mecanismos similares para o aço nestes dois meios. Nota-se, todavia, respostas ligeiramente mais capacitivas para o aço no meio com aditivo, na região de altas a médias frequências, havendo uma inversão deste comportamento a

baixas frequências. Os diagramas de módulo de Z indicam um pequeno aumento da impedância em toda a faixa de frequências associado a este meio. Os resultados de polarização (Figura 5.12) para o meio com este aditivo, todavia, não indicaram efeito benéfico, sendo este, portanto, não considerado como inibidor potencial, sendo assim desconsiderado para um estudo mais detalhado.

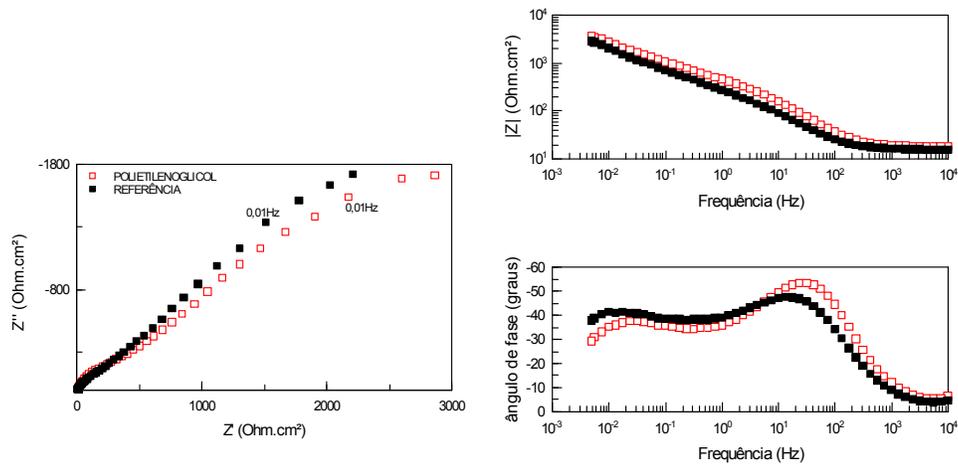


Figura 5.11 - Diagramas de Nyquist (esquerda) e de Bode (direita) para aço CA-50 em solução referencial e mesma solução com 1,5% de polietilenoglicol para 4 dias de imersão.

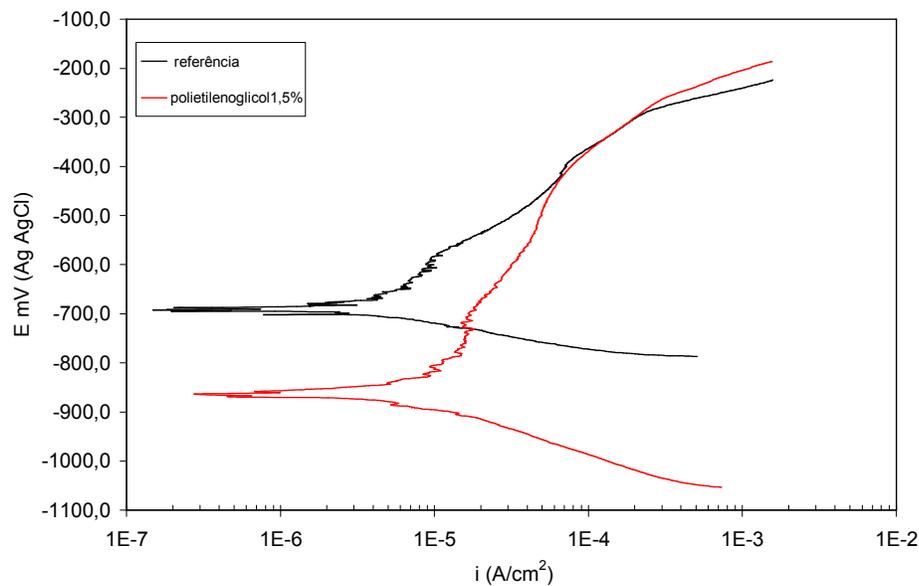


Figura 5.12 - Curvas de polarização potenciodinâmica para aço CA-50 em solução de referência, com e sem 1,5% de polietilenoglicol, para 4 dias de imersão.

5.2.4 Carbonato de ítrio

A Figura 5.13 mostra a resposta de EIE com o tempo de imersão do aço CA-50 na solução com carbonato de ítrio. Nota-se o aumento da impedância do aço com o aumento do tempo de imersão.

Durante a adição do carbonato de ítrio ao meio de referência, observou-se que este aditivo apresenta baixa solubilidade no meio de ensaio. Portanto, embora tenha sido adicionado ao meio 2% em massa deste composto, parte do composto não foi solubilizada e a concentração efetiva dos íons de ítrio em solução não foi conhecida.

A resposta da impedância eletroquímica mostra que a adição deste composto causa um claro aumento da impedância com o aumento do tempo de imersão, até 4 dias, o que indica uma melhora das características do filme formado em comparação com a solução de referência. A presença deste composto causou o aumento do caráter capacitivo a médias e baixas frequências, que, juntamente com o aumento de impedância, sugere um efeito benéfico deste aditivo no aumento na resistência à corrosão do aço. Entre um e quatro dias ocorreu uma melhor definição de uma segunda constante de tempo a baixas frequências.

A Figura 5.14 compara os resultados de EIE para o aço nos meios com e sem carbonato de ítrio, para quatro dias de imersão. Nota-se maiores valores de impedâncias para o aço no meio com aditivo, indicando uma maior resistência à corrosão do aço em presença do aditivo. Os diagramas de ângulo de fase de Bode mostram o aumento e deslocamento do pico a médias frequências para frequências mais baixas, sugerindo uma desaceleração dos processos interfaciais.

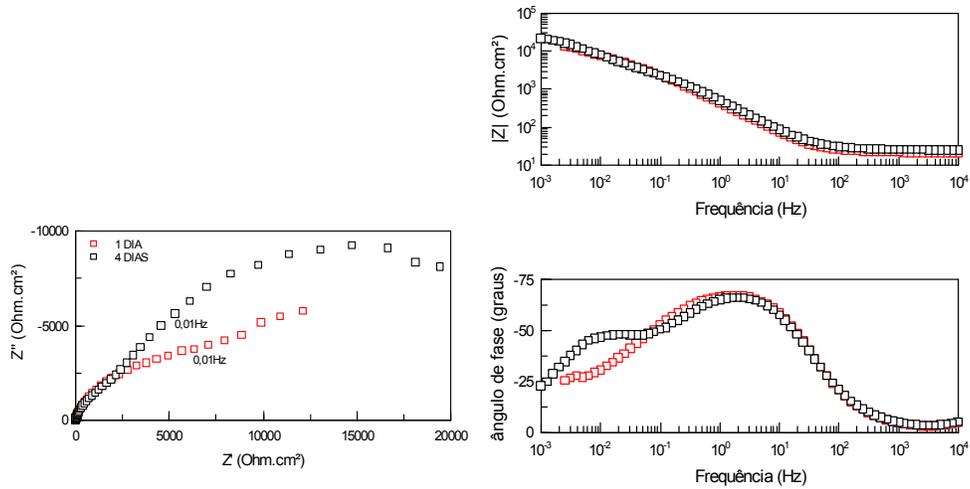


Figura 5.13 - Diagramas de Nyquist (esquerda) e de Bode (direita) para aço CA-50 em solução de referência saturada com carbonato de ítrio, para 1 e 4 dias de imersão.

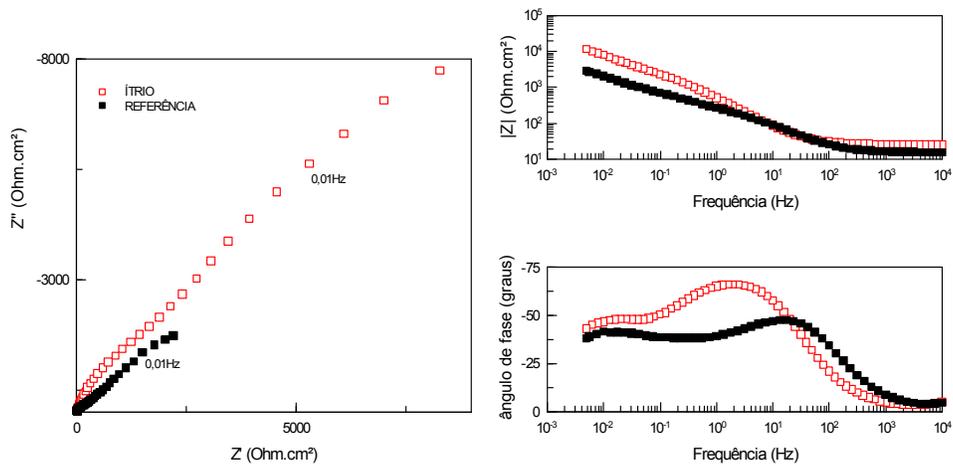


Figura 5.14 - Diagramas de Nyquist (esquerda) e de Bode (direita) para aço CA-50 em solução de água de poro e 3,5% (massa) de cloreto sódio, e esta solução saturada de carbonato de ítrio, para 4 dias de imersão.

As curvas de polarização para o aço CA-50 nos dois meios, referência e referência com aditivo são comparadas na Figura 5.15, para 4 dias de imersão. Nota-se que a adição do aditivo causou a diminuição do potencial de corrosão, mas, também resultou em uma região de passivação bem mais definida, e que se prolongou por uma faixa de potenciais bem maior do que na solução de referência. As curvas de polarização sugerem, portanto, que o ítrio favorece a formação

de uma camada passiva mais estável do que a formada na solução de referência.

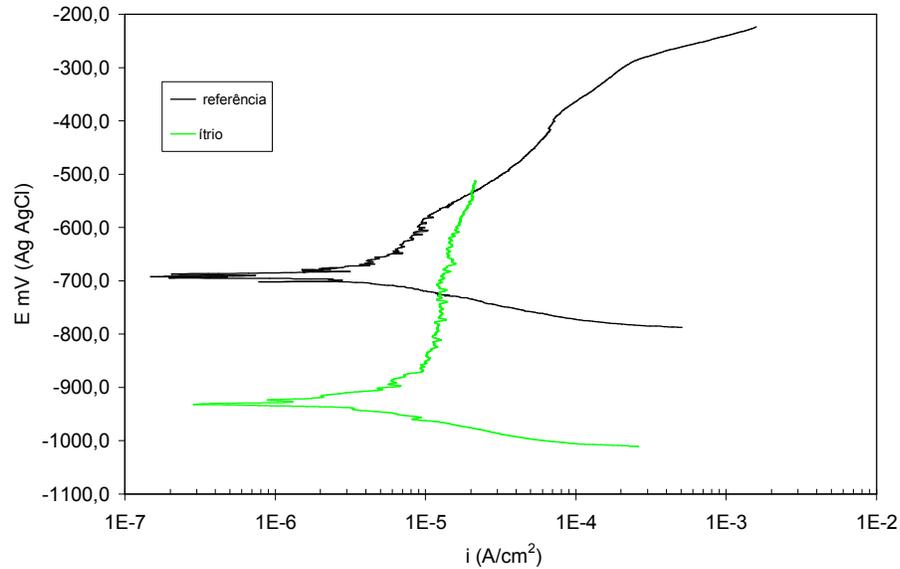


Figura 5.15 - Curvas de polarização potenciodinâmica para aço CA-50 na solução de referência e a mesma solução, porém saturada com carbonato de ítrio para 4 dias de imersão.

5.2.5 Benzotriazol

As curvas de polarização do aço em solução contendo BTA (10^{-2} M ou 0,12% em massa) e na solução sem este aditivo são mostradas na Figura 5.16. Os resultados mostram que o BTA causa a polarização de ambas as reações, catódica e anódica, mas preferencialmente da reação catódica, resultando em uma redução da ordem de 10 vezes na taxa de corrosão e a diminuição no potencial de corrosão de aproximadamente -0,65 V (sem BTA) para -0,75 V (com BTA).

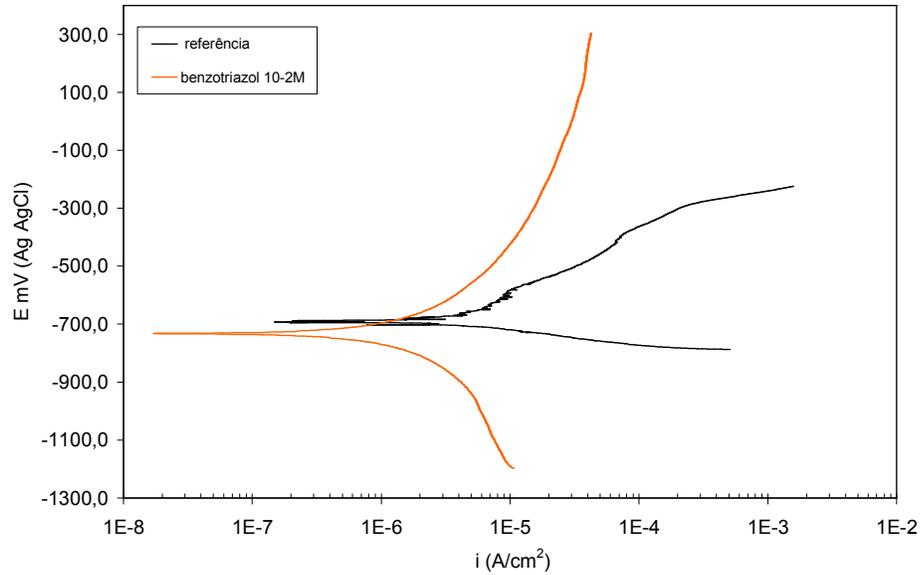


Figura 5.16 - Curvas de polarização potenciodinâmica para aço CA-50 em água de poro com adição de 3,5% de NaCl e a solução com 10^{-2} M de benzotriazol para 4 dias de imersão.

A Figura 5.17 compara os resultados de EIE para o aço no meio com 10^{-2} M (0,12% em massa) de benzotriazol (BTA) e sem aditivo após 4 dias de imersão nestes meios. Os diagramas de ângulo de fase de Bode indicam mecanismos similares para o aço nestes dois meios. Os diagramas de Bode (módulo de Z) e Nyquist mostram o aumento da impedância em praticamente toda a faixa de freqüências investigada, sugerindo maior resistência à corrosão do aço em presença do aditivo. Nota-se, todavia, no meio com BTA o aumento do caráter capacitivo da constante de tempo em freqüências entre 10 e 100 Hz, indicando a presença de uma camada superficial com melhores características protetoras.

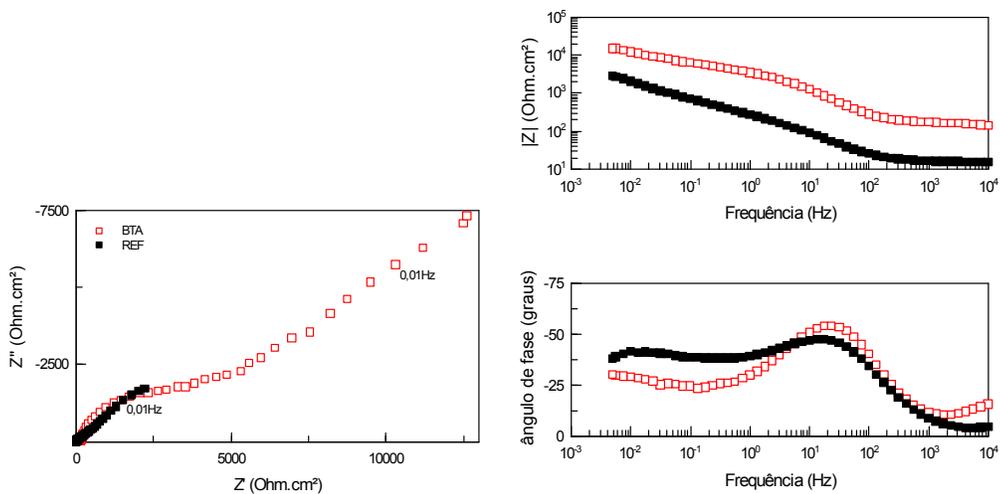


Figura 5.17 - Diagramas de Nyquist (esquerda) e de Bode (direita) para aço CA-50 em solução de água de poro e 3,5% (massa) de cloreto sódio e esta solução acrescida de 10^{-2} M de benzotriazol para 4 dias de imersão.

A Figura 5.18 mostra o efeito do aumento do tempo de imersão de 1 para 4 dias em solução com BTA. Os diagramas de Nyquist e de módulo de Z indicam apenas uma pequena diminuição da impedância com o tempo de ensaio. Nota-se apenas uma pequena diminuição do pico da constante de tempo entre 10 e 100 Hz, sugerindo uma relativamente alta estabilidade da camada formada neste meio.

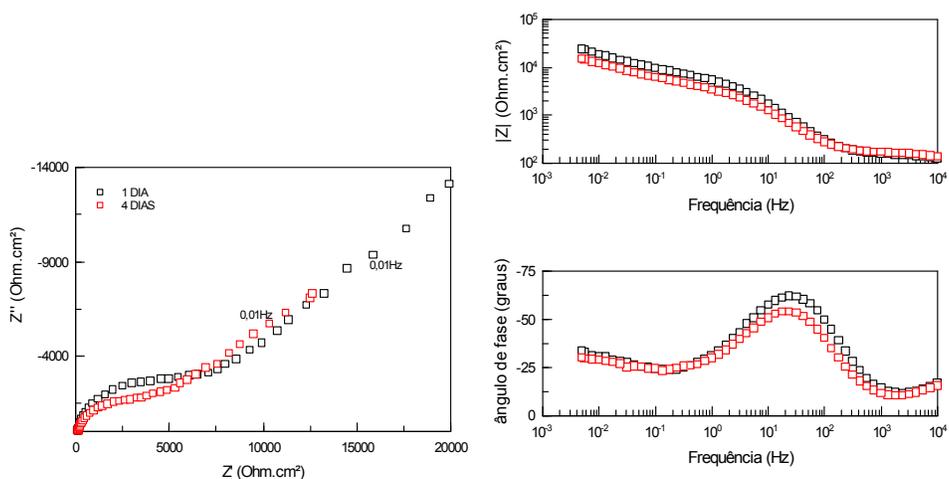


Figura 5.18 - Diagramas de Nyquist (esquerda) e de Bode (direita) para aço CA-50 em solução de água de poro e 3,5% (massa) de cloreto sódio acrescida de 10^{-2} M de benzotriazol para 1 e 4 dias de imersão.

Uma vez que os resultados obtidos com este aditivo se mostraram promissores para sua atuação como inibidor de corrosão, este foi escolhido para um estudo mais detalhado visando a avaliar sua potencialidade para substituição do nitrito de sódio. Antes, todavia, é importante que se avalie também, para efeito de comparação o efeito do próprio nitrito de sódio como inibidor da corrosão do aço em estudo.

5.2.6 Nitrito de sódio

A Figura 5.19 mostra os resultados de EIE no meio com 1,5% de nitrito e o efeito do tempo no comportamento do aço neste meio. Nota-se que com o aumento do tempo de imersão no meio com alto teor de cloreto, ocorreu a diminuição da impedância deste, indicando que a eficiência da proteção conferida por este tende a diminuir. Este efeito é mais evidente nos diagramas de Nyquist, e isto se deve provavelmente ao ataque localizado do cloreto à camada superficial causando uma aceleração dos processos interfaciais. Esta hipótese é

reforçada pelo fato de que, para o período investigado não houve modificação na resposta de impedância em altas frequências, associada à presença da camada passiva, indicando que a mesma não é significativamente deteriorada.

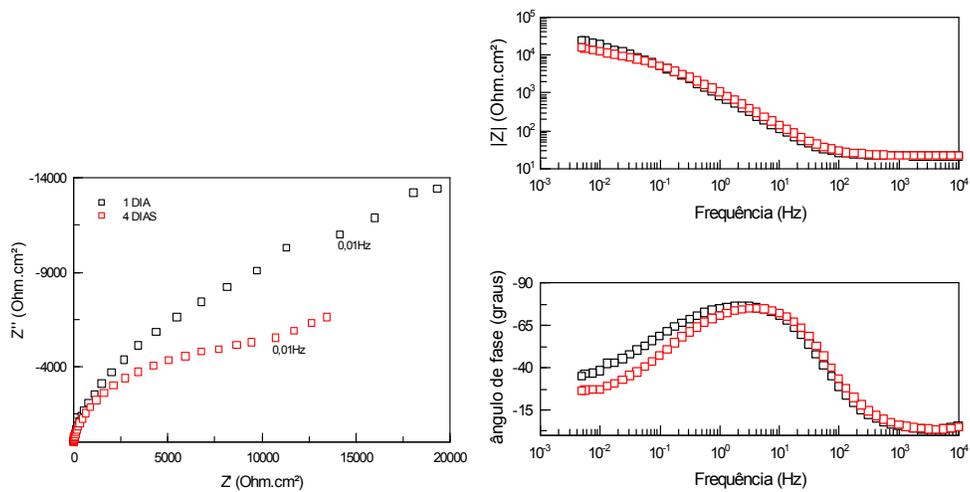


Figura 5.19 - Diagramas de Nyquist (esquerda) e de Bode (direita) para aço CA-50 em solução de água de poro e 3,5% (massa) de cloreto sódico com 1,5% (massa) de nitrito de sódio para 1 e 4 dias de imersão.

O efeito do aumento da concentração de nitrito de sódio no comportamento de corrosão do aço CA-50 é mostrado na Figura 5.20.

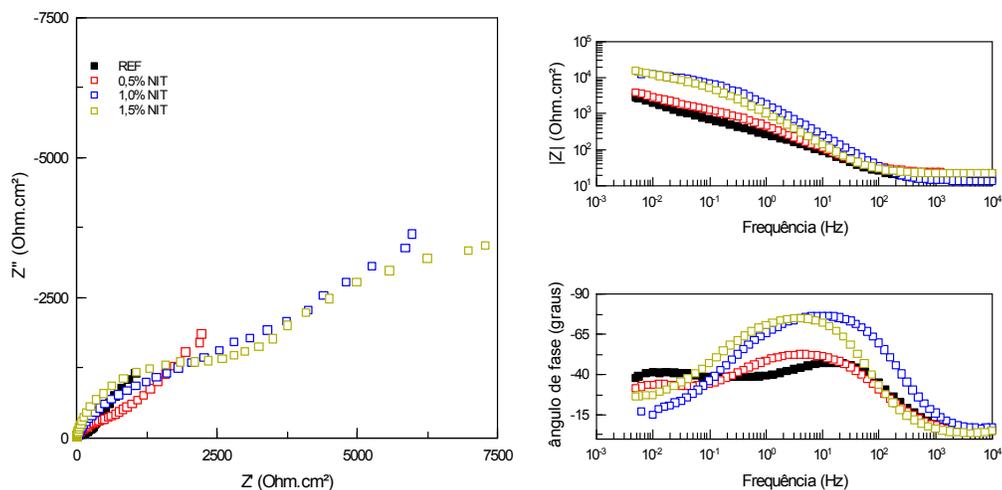


Figura 5.20 - Diagramas de Nyquist e de Bode para aço CA-50 em solução de referência e esta com nitrito de sódio em diferentes concentrações (0,5%, 1,0% e 1,5%) para 4 dias de imersão.

Um grande aumento de impedância ocorre quando a concentração de nitrito aumenta de 0,5% para 1%. Os diagramas de ângulo de fase de Bode mostram o aumento do pico a mais altas frequências provavelmente pelas melhores características protetoras do óxido superficial formado neste meio, e quando a concentração foi aumentada para 1,5% o pico de ângulo de fases moveu-se para menores frequências. É provável que esta resposta deva-se ao transporte através do óxido superficial indicando a diminuição da cinética deste processo, ou seja, diminuição do transporte iônico pelo óxido e os diagramas indicam um aumento da impedância para esta concentração, provavelmente devido ao espessamento da camada superficial.

A Figura 5.21 compara os resultados de EIE para o aço no meio sem e com 1,5% de nitrito, para 4 dias de imersão.

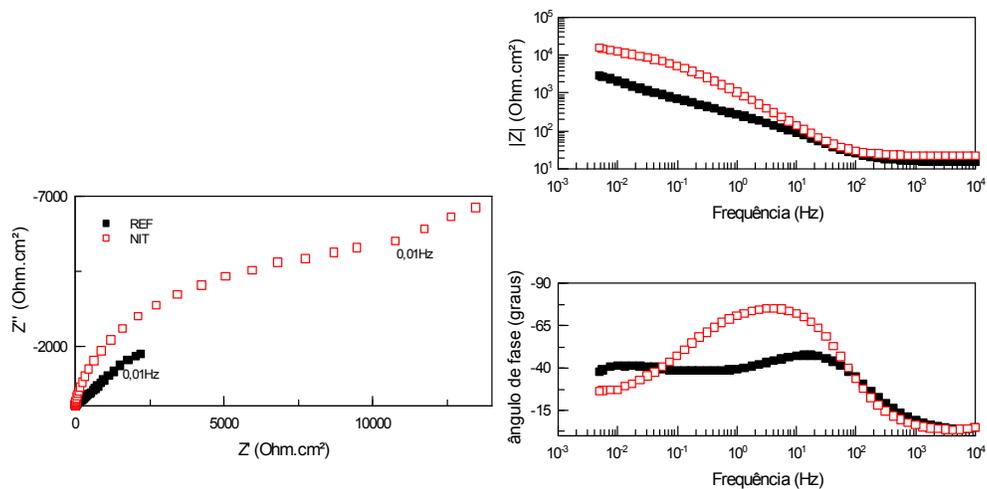


Figura 5.21 - Diagramas de Nyquist (esquerda) e de Bode (direita) para aço CA-50 em solução de água de poro e 3,5% (massa) de cloreto sódico e esta solução acrescida de 1,5% (massa) de nitrito de sódio, para 4 dias de imersão.

Os resultados de EIE foram apoiados pelos ensaios de polarização, cujas curvas obtidas são apresentadas na Figura 5.22. A taxa de corrosão do aço CA-50 sofreu uma redução significativa quando a concentração aumentou de 0,5% para 1% e o potencial de corrosão aumentou. Pouca variação foi observada na taxa de corrosão quando a concentração aumentou de 1% para 1,5%, mas o potencial de corrosão apresentou um pequeno aumento.

Dos resultados obtidos, pode-se concluir que o nitrito atua como inibidor de corrosão efetivo em solução de água de poro, em concentrações superiores a 0,5%, todavia, na concentração de 0,5% o efeito causado por este é insignificante. O nitrito atua como inibidor anódico, causando a polarização preferencial desta reação e o aumento no potencial de corrosão.

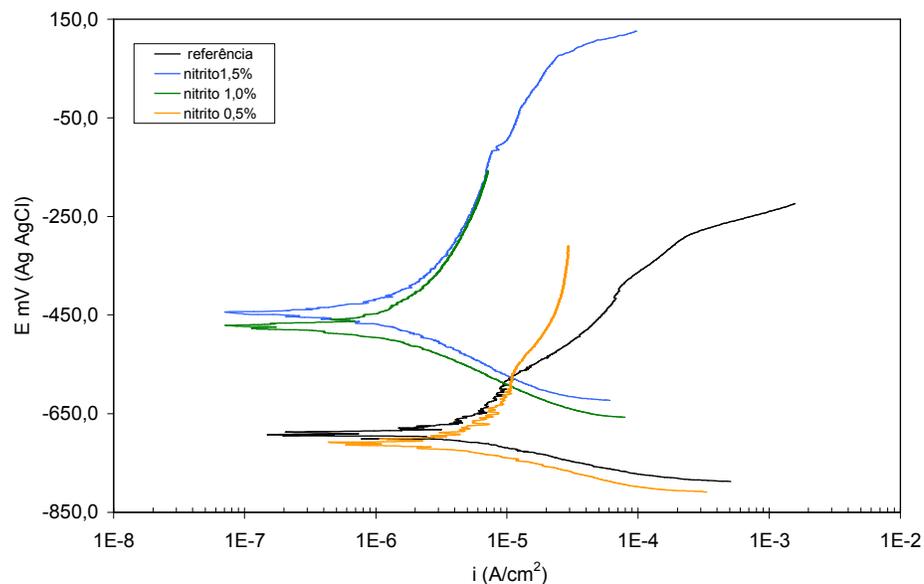


Figura 5.22 - Curvas de polarização potenciodinâmica para aço CA-50 em água de poro com adição de 3,5% de cloreto de sódio e nas soluções com nitrito para 4 dias de imersão.

Os valores de i_{corr} foram estimados das curvas de polarização com o software “Corrware” para as diversas soluções de ensaio, e estes são apresentados na Tabela 5.

A Tabela 5 mostra claramente que apenas o nitrito, o carbonato de ítrio e o benzotriazol apresentaram efeito inibidor da corrosão em relação à solução de referência. Os outros aditivos tiveram de fato um efeito contrário, causando o aumento da taxa de corrosão do aço. Os resultados desta tabela também mostram que a atuação de polarização causada pelo BTA se dá em ambas as reações, anódica e catódica, enquanto que em nitrito a anódica é a principal reação afetada.

Tabela 5 – Valores i_{corr} estimados das curvas de polarização nas diversas soluções de ensaio.

Solução	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
(1) água de poro	0,9
(2) água de poro + 3,5% NaCl	3,7
(2) + 1,5% nitrito	1,7
(2) + 1,5% benzoato	5,6
(2) + 1,5% hexametilenotetramina	6,0
(2) + 1,5% polietilenoglicol	6,0
(2) + carbonato de ítrio (saturado)	1,9
(2) + 10^{-2}M benzotriazol	1,8

Os resultados da Tabela 5 indicam que o aço está passivo na água de poro e o cloreto causa o aumento da taxa de corrosão em cerca de 4 vezes. A adição dos compostos nitrito, carbonato de ítrio e benzotriazol, por sua vez, resultaram na diminuição da taxa de corrosão pela metade em relação ao meio com cloreto.

A Figura 5.23 compara as curvas de polarização dos aditivos que foram escolhidos com base nos resultados promissores obtidos para um estudo mais detalhado.

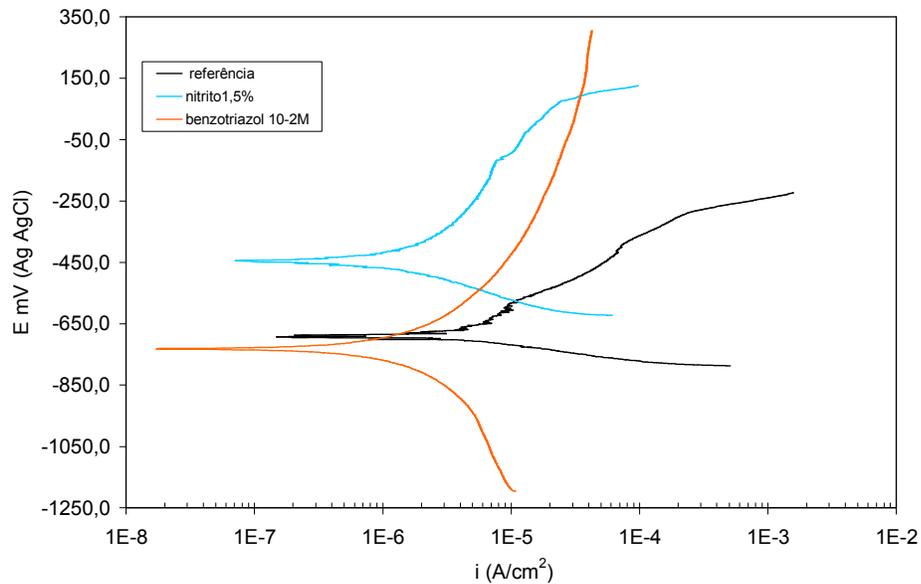


Figura 5.23 - Curvas de polarização potenciodinâmica para aço CA-50 em água de poro com adição de 3,5% de cloreto de sódio e as com benzotriazol e nitrito para 4 dias de imersão.

Dos resultados obtidos o benzotriazol apresentou-se um potencial substituto para o nitrito. Embora o carbonato de ítrio também tenha causado a redução da taxa de corrosão, a baixa solubilidade deste no meio de ensaio dificultou avaliar o efeito da concentração deste na inibição da corrosão. O efeito destes aditivos na resistência à corrosão do aço CA-50 foi estudado mais detalhadamente.

5.2.7 Efeito da concentração de nitrito

A Figura 5.24 mostra os diagramas de Nyquist e de Bode para o aço CA-50 em solução com diversas concentrações de nitrito e na solução de referência. Os diagramas mostram que o nitrito causa o aumento da impedância do sistema e este efeito aumenta com a concentração do aditivo entre 0,5% e 1,5%. Isto ocorre devido provavelmente às melhores características do filme formado e ao maior cobrimento da superfície no meio com maior concentração de nitrito. Observa-se aumento no caráter capacitivo da constante de tempo a frequências mais altas, associada com fenômenos de transporte

de carga, e diminuição do caráter capacitivo de constante a baixas frequências, porém isto não está relacionado com a diminuição da taxa de corrosão mas devido ao efeito do grande aumento do arco a altas frequências.

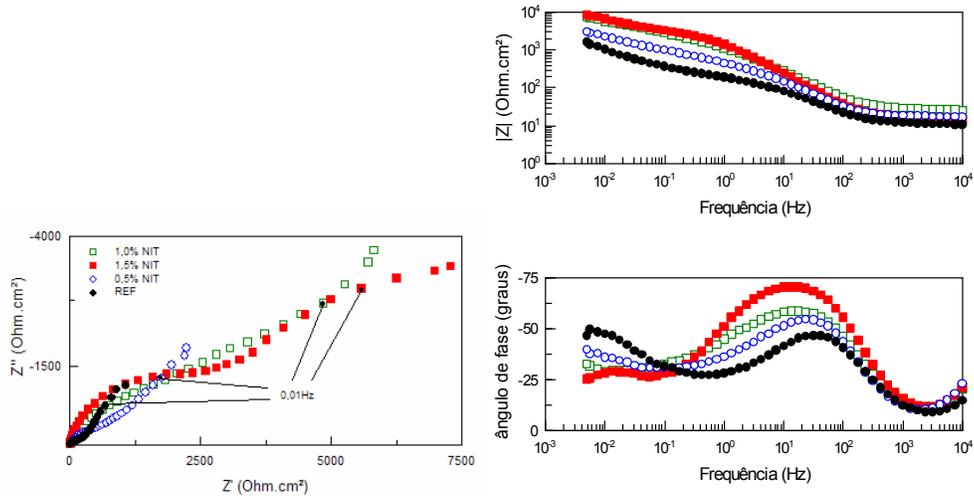


Figura 5.24 - Diagramas de Nyquist e de Bode para aço CA-50 em solução de referência sem e com nitrito de sódio em diferentes concentrações (0,5%, 1,0% e 1,5%) para 6 dias de imersão.

Com o aumento da concentração de nitrito há favorecimento da formação do filme óxido, causando o aumento no pico de ângulo de fases em altas frequências e, conseqüentemente, o aumento nas áreas cobertas do substrato metálico pelo óxido formado, resultando no aumento da impedância a baixas frequências.

A Figura 5.25 mostra as curvas de polarização para aço CA-50 após seis dias de imersão em soluções sem e com diversas concentrações de nitrito. Nota-se nestas curvas que o nitrito teve efeito inibidor e que este aumentou com a concentração entre 0,5% e 1,5%. O nitrito é um inibidor anódico cujo efeito nas curvas de polarização é facilmente notado, observando-se o deslocamento do potencial para valores mais nobres e a polarização da reação anódica com o estabelecimento de uma região passiva.

A concentração de 0,5% de nitrito teve apenas um pequeno efeito inibidor na reação anódica, resultando em menores densidades de corrente e aumento na faixa de potenciais do potencial de corrosão até a quebra da película passiva. O aumento de 0,5% para 1,0% causou uma polarização bem mais intensa da reação anódica e deslocamento do potencial para valores mais nobres. Instabilidades de corrente foram observadas em potenciais próximos ao potencial de quebra do filme passivo.

O aumento da concentração de 1,0% para 1,5% causou uma pequena polarização da reação catódica, provavelmente pelo cobrimento destas regiões, não havendo afetado significativamente a reação anódica, e, conseqüentemente, ocorreu a diminuição do potencial de corrosão. Por outro lado, a região passiva apresentou maior estabilidade de corrente até o potencial de quebra do filme, indicando que o principal efeito do aumento do teor de nitrito entre 1,0 e 1,5% foi na estabilização da película passiva. Os potenciais de quebra do filme passivo foram próximos para estas duas últimas concentrações de nitrito (cerca de 0,2V), enquanto que para a concentração de 0,5%, este foi de aproximadamente -0,3 V.

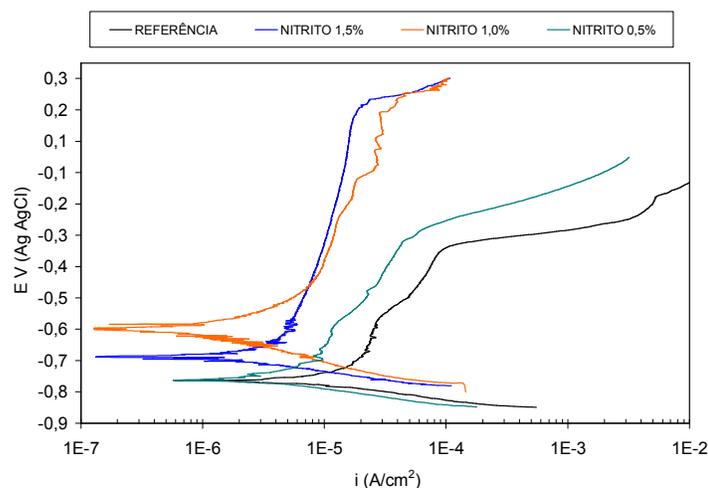


Figura 5.25 - Curvas de polarização potenciodinâmica para aço CA-50 em água de poro com adição de 3,5% de cloreto de sódio e soluções com nitrito para 6 dias de imersão.

5.2.8 Efeito da concentração do benzotriazol

Os diagramas de Nyquist e Bode para o aço CA-50 em soluções sem e com adição de diferentes teores de benzotriazol (BTA) são mostrados na Figura 5.26. Devido a grandes instabilidades nos dados de impedância para frequências menores que 10^{-2} Hz, os experimentos foram interrompidos em frequências inferiores a esta. Os resultados apresentados, portanto correspondem à faixa de frequências entre 10 kHz e 10^{-2} Hz. Os diagramas de Nyquist mostram o aumento de impedância com a adição e aumento do teor de BTA no meio. Pouca variação ocorreu para o aumento de concentração entre 0,5% e 1,0%, o que pode ser também facilmente observado nos diagramas de Bode desta última figura. Grande aumento de impedância ocorreu quando a concentração de BTA foi aumentada para 1,5% e o pico de ângulo de fase deslocou-se para mais altas frequências. Valores bem mais capacitivos foram obtidos nesta última concentração.

Os diagramas de Bode na solução sem BTA mostram claramente a presença de duas constantes de tempo, porém em soluções com BTA, apenas uma constante é facilmente identificada. Porém o pico largo que se estende por várias décadas de frequência, indica que a mesma pode ser formada pela sobreposição de mais de um processo. Nas soluções contendo o inibidor, observou-se a formação de uma camada escura sobre o aço, a qual estava ausente no aço imerso no meio sem BTA.

O aumento do pico a mais altas frequências e seu deslocamento para mais altas frequências, que ocorreu quando a concentração de BTA aumentou de 1,0% para 1,5%, indica o crescimento e/ou espessamento do filme escuro superficial, favorecido no meio com maior concentração de BTA. Este crescimento, por sua vez, resultou no aumento de impedância observada nos diagramas de Nyquist e de Bode módulo de Z.

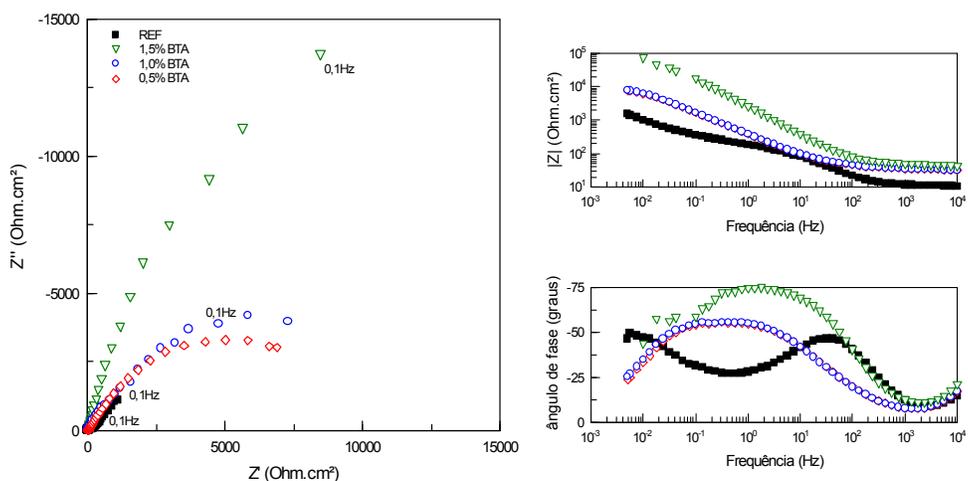


Figura 5.26- Diagramas de Nyquist e de Bode para aço CA-50 em solução de referência e em solução de referência com benzotriazol em diferentes concentrações (0,5%, 1,0% e 1,5%) para 6 dias de imersão.

Os resultados apresentados na Figura 5.17 são diferentes daqueles apresentados na Figura 5.26, por haver uma diferença na concentração de benzotriazol correspondente às figuras 10^{-2} M (0,12% em massa) para a Figura 5.17, e 0,5%, 1,0% e 1,5% em massa, para a Figura 5.26.

Curvas de polarização obtidas após 6 dias de imersão nos diversos meios, sem e com BTA, são mostradas na Figura 5.27. Observa-se claramente o deslocamento do potencial de corrosão para valores mais nobres com a adição e aumento na concentração de aditivo, bem como a diminuição da corrente de corrosão. As curvas indicam que o BTA na solução de referência (água de poro com cloreto), nas concentrações adotadas (entre 0,5% e 1,5%) atuou como inibidor de ambas as reações, anódica e catódica, mas preferencialmente da reação anódica, o que explica o deslocamento do potencial para valores mais nobres. Para o maior teor de BTA adicionado à solução de referência, a taxa de corrosão foi reduzida por mais de uma ordem de grandeza.

Os resultados, portanto mostram que o BTA tem alto efeito inibidor da corrosão do aço CA-50 em meio altamente alcalino, típico da água de poro de estruturas de concreto.

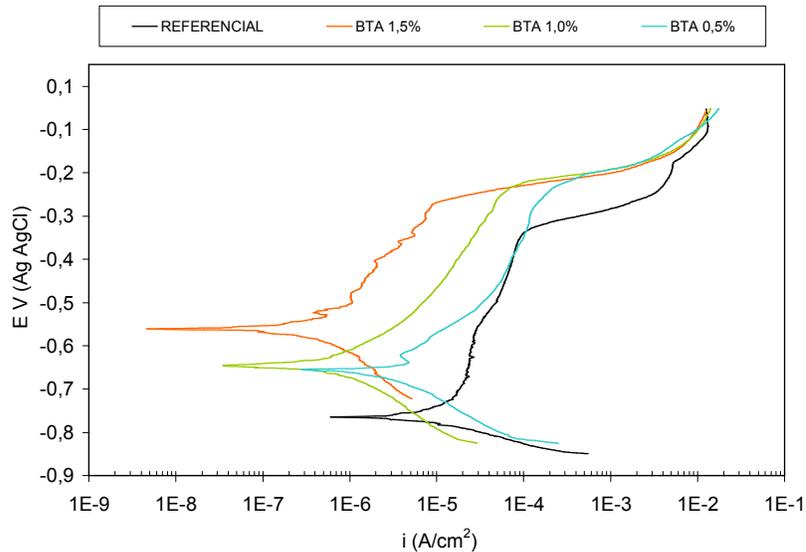


Figura 5.27 - Curvas de polarização potenciodinâmica para aço CA-50 em solução de referência, sem e com benzotriazol em diversas concentrações, para 6 dias de imersão.

5.2.9 Efeito do Carbonato de ítrio

Como foi observado anteriormente, o carbonato de ítrio apresenta baixa solubilidade no meio de referência. Portanto, para os ensaios finais foi adicionado ao meio 0,9% em massa deste composto, porém parte do composto não solubilizou e a concentração efetiva dos íons de ítrio em solução não foi conhecida.

A Figura 5.28 compara os resultados de EIE e polarização para o aço no meio de referência com e sem carbonato de ítrio, para seis dias de imersão. Valores de impedância significativamente maiores foram obtidos para o aço no meio com ítrio, mostrando uma maior resistência à corrosão do aço em presença deste aditivo. Observa-se, todavia, que os

valores de impedância para este período são menores que aqueles obtidos para 4 dias de imersão (Figura 5.14). Os diagramas de ângulo de fase de Bode mostram o aumento e deslocamento do pico a médias frequências para frequências mais baixas em presença de ítrio sugerindo que os fenômenos de transporte de carga são mais difíceis em presença de ítrio. Os resultados de polarização comprovaram o efeito benéfico deste aditivo, observando-se a diminuição do i_{corr} no meio com aditivo ($20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para $1,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), e aumento do potencial de corrosão ($-0,76 \text{ V}$ para $-0,63 \text{ V}$).

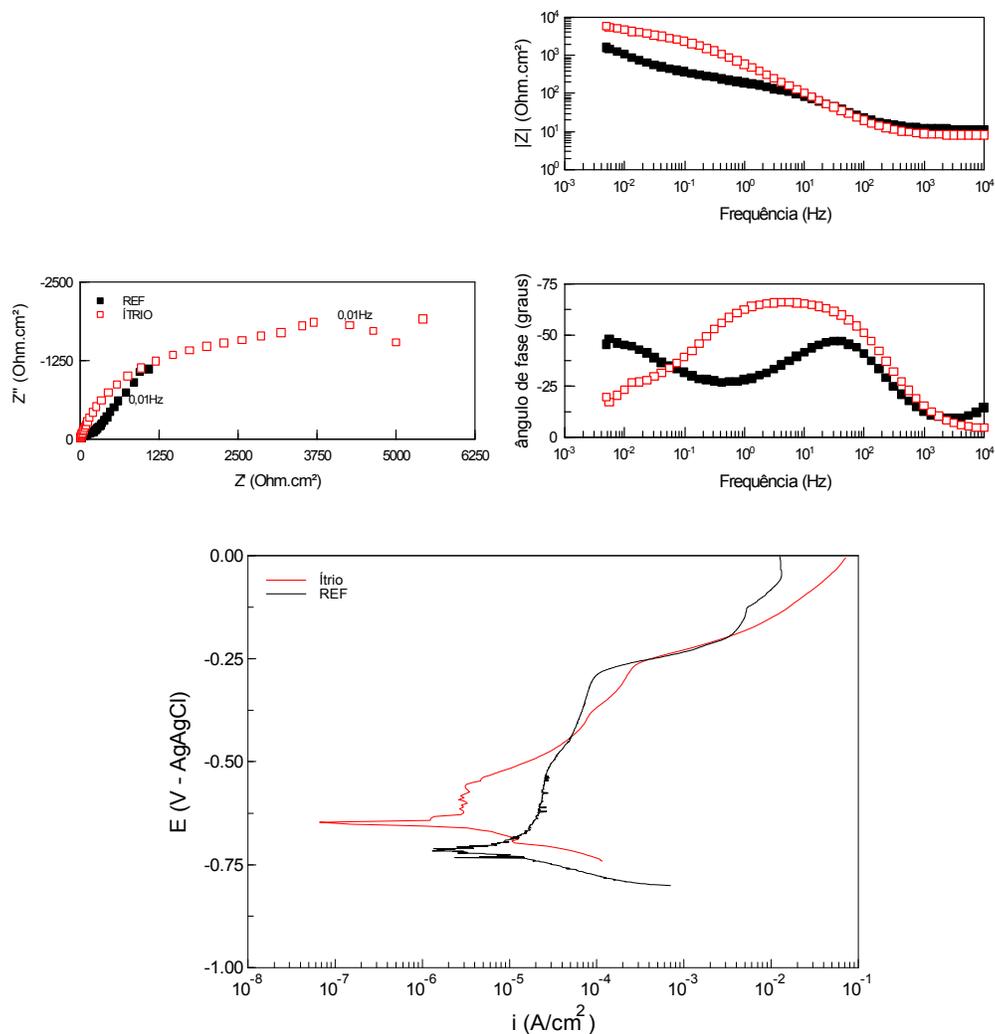
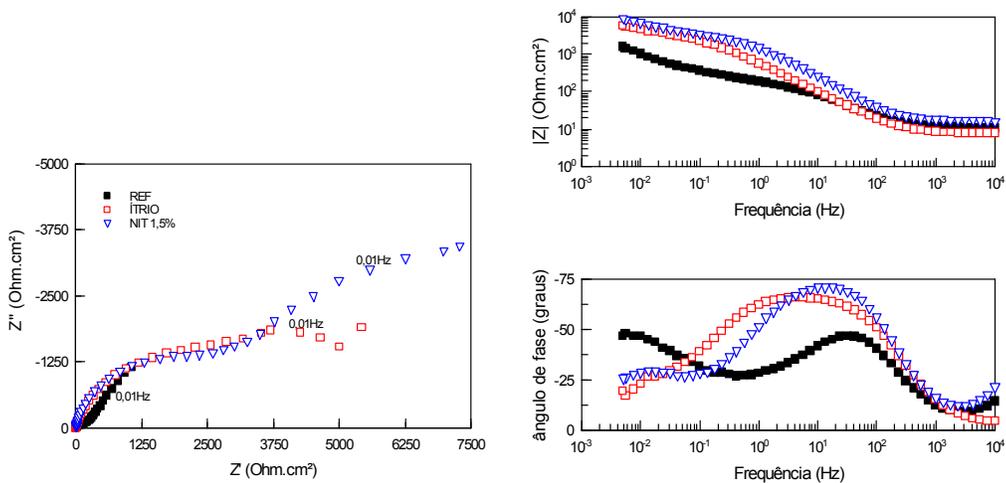


Figura 5.28. Diagramas de impedância e curvas de polarização para o aço CA-50, para 6 dias de imersão, em solução de referência e em solução com ítrio evidenciando o efeito inibidor da corrosão causado por este aditivo.

5.2.10 Nitrito versus Carbonato de ítrio

A Figura 5.29 mostra os resultados de EIE e as curvas de polarização para o aço CA-50 nas soluções sem e com adição de aditivos (carbonato de ítrio e 1,5 % de nitrito de sódio). Os resultados mostram que o carbonato de ítrio apresenta uma impedância próxima àquela encontrada para a solução com nitrito na maior concentração testada (1,5%). Já as curvas de polarização mostram taxas de corrosão próximas e muito baixas, típicas de materiais passivos, para o meio com nitrito ou com ítrio. As taxas das reações catódicas nos dois meios também são praticamente coincidentes, sugerindo que o filme formado em ambos os meios apresenta propriedades similares. A principal diferença observada entre estes dois meios diz respeito à quebra da película passiva, que ocorreu bem mais facilmente para o meio com ítrio. Isto pode ter ocorrido devido à baixa concentração deste último aditivo no meio.



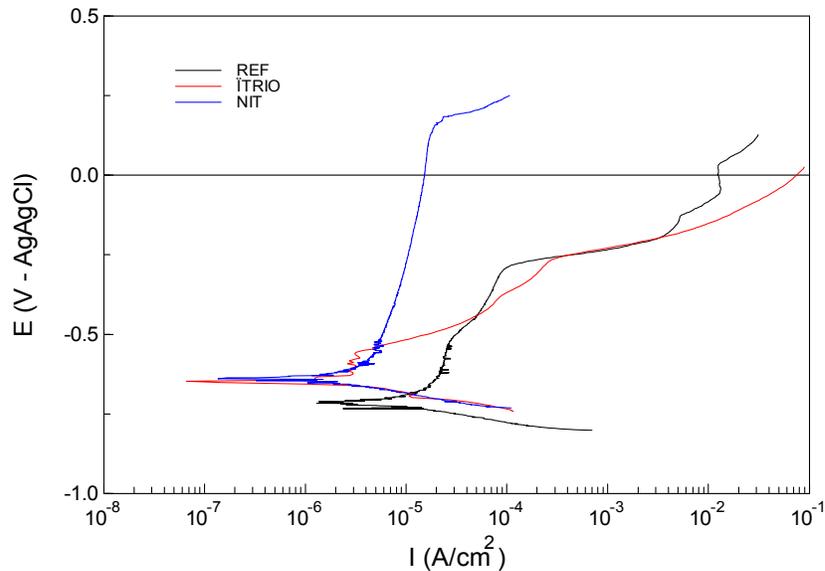


Figura 5.29. Diagramas de impedância e curvas de polarização para o aço CA-50 em solução de referência, solução de referência com 1,5% de nitrito e solução de referência saturada com ítrio.

A comparação dos resultados obtidos em solução com BTA com aqueles obtidos em meio contendo nitrito é de grande interesse, uma vez que este último aditivo é o inibidor comercialmente adotado e muito utilizado no setor de construção civil. Esta comparação será feita para cada uma das concentrações de aditivo usada.

5.2.11 Nitrito versus Benzotriazol

Concentração 0,5% em massa

Os resultados de EIE das três soluções (a de referência, a com 0,5% em massa de nitrito e a com 0,5% em massa de benzotriazol) para seis dias de imersão são apresentados na Figura 5.30. Os diagramas de Nyquist e Bode mostram o aumento da impedância com a adição dos inibidores na solução de referência. O diagrama de Bode para o meio com cloreto indica a presença de duas constantes de tempo bem distintas, o mesmo ocorre para o meio com nitrito, enquanto no meio com benzotriazol, apenas uma é facilmente identificada.

Estes resultados sugerem a presença de áreas expostas do substrato no meio contendo nitrito. Conforme já mencionado previamente a constante de tempo a baixas frequências deve-se provavelmente aos processos interfaciais, entre o substrato metálico e o eletrólito ao qual está exposto.

A presença de apenas uma constante de tempo e a impedância significativamente maior no meio contendo BTA na mesma concentração (0,5%) indica que o filme formado atua como uma barreira mais eficiente entre o substrato e o meio. De fato, a observação da superfície para este tempo de imersão mostrou a presença de um filme escuro sobre praticamente toda a amostra. Já a superfície do aço no meio com nitrito não apresenta um filme visível a olho nu.

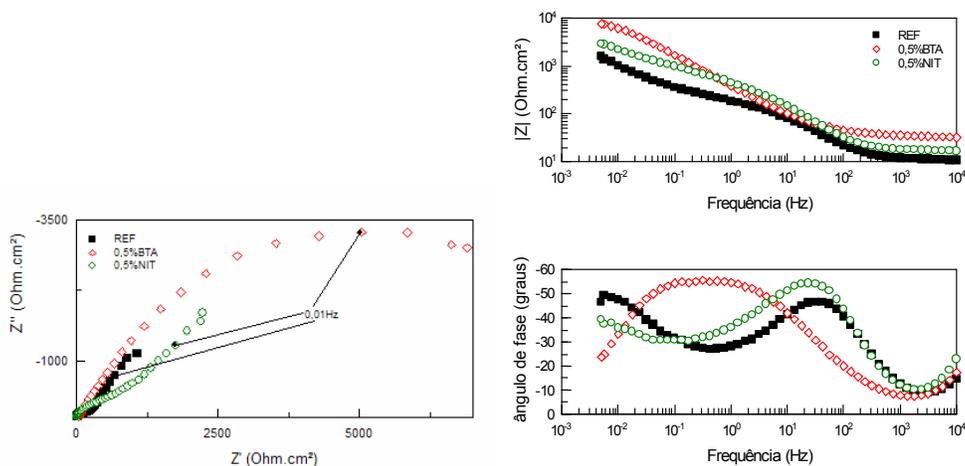


Figura 5.30 – Diagramas de Nyquist e de Bode para o aço CA-50 em meio de referência, sem e com 0,5% (massa) de nitrito de sódio ou com 0,5% (massa) de benzotriazol, para 6 dias de imersão.

A comparação das curvas de polarização do aço CA-50 nos meios sem e com 0,5% de ambos aditivos (nitrito ou BTA) é mostrada na Figura 5.31. Nota-se que a quebra do filme passivo ocorreu para potenciais ligeiramente mais elevados em presença de BTA. Todavia, para a solução com este último aditivo, ocorreu um maior aumento de corrente em comparação

ao observado no meio com nitrito, mesmo para baixas sobretensões anódicas. Em potenciais da ordem de -0,4 V as densidades de corrente no meio sem e com BTA foram muito similares, sugerindo que o filme escuro formado no meio com BTA é menos resistente que o filme óxido formado no meio de nitrito o que poderia ocorrer pela presença de defeitos e/ou porosidades no filme formado. Todavia, a quebra do filme ocorre em potenciais mais elevados do que no meio com nitrito ou no de referência. É interessante notar que as curvas de polarização em meio sem aditivo e no meio com nitrito apresentam o mesmo formato, estando esta última apenas deslocada para a esquerda e apresentando maiores potenciais de quebra do filme. Este resultado indica que o filme formado nos dois meios sem e com nitrito, apresenta características similares, porém sendo mais resistente no meio com nitrito. Este último sendo um agente oxidante favorece o crescimento do filme óxido superficial. No meio com BTA o filme superficial formado apresenta características particulares, como cor escura e espessamento com o tempo de ensaio, sendo facilmente identificável a olho nú.

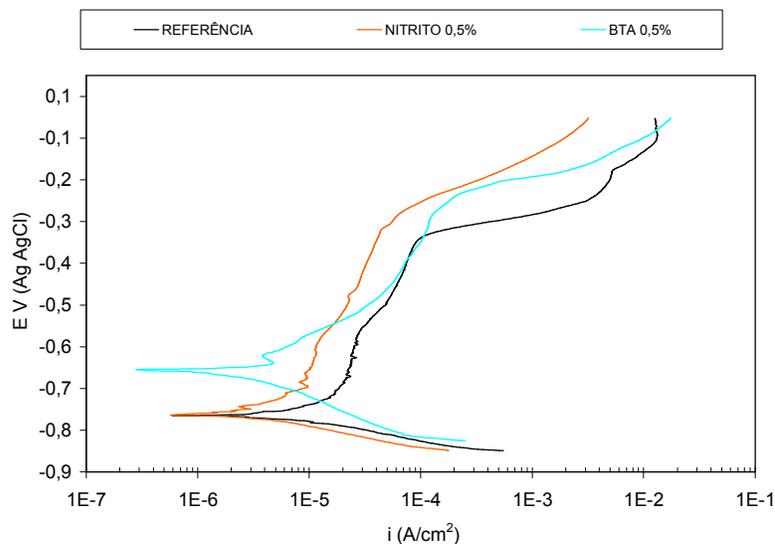


Figura 5.31 - Curvas de polarização potenciodinâmica para aço CA-50 em solução de referência sem e com BTA ou nitrito na concentração de 0,5% massa, para 6 dias de imersão.

Concentração 1,0% em massa

As Figuras 5.32 e 5.33 mostram os resultados de EIE e as curvas de polarização, respectivamente, para o aço CA-50 nas soluções sem e com adição de 1,0% dos aditivos BTA ou nitrito.

Os diagramas de Nyquist sugerem um controle difusivo para a constante de tempo a mais baixas frequências em meio de nitrito. Nota-se no diagrama de ângulo de fase de Bode a indicação do início de uma segunda constante de tempo em frequências inferiores a 0,1 Hz. Esta constante de tempo, todavia, parece também ocorrer na solução de referência, podendo ser relacionada com o ataque localizado do substrato metálico pelo cloreto nas regiões expostas. Estes resultados sugerem que apesar de haver ocorrido um maior cobrimento da superfície com o filme passivo no meio com 1,0% de nitrito em comparação ao meio com 0,5%, o aumento de concentração não foi suficiente para causar o cobrimento completo da superfície e os processos na interface substrato exposto/eletrólito são caracterizados por processos controlados por difusão ou por ataque localizado nos defeitos ou poros do filme passivo.

As curvas de polarização sugerem valores próximos de taxa de corrosão nas soluções com nitrito ou BTA, porém novamente é indicada uma menor resistência à quebra do filme formado no meio com BTA. A quebra do filme passivo ocorre em potenciais bem mais nobres em meio de nitrito em relação ao BTA.

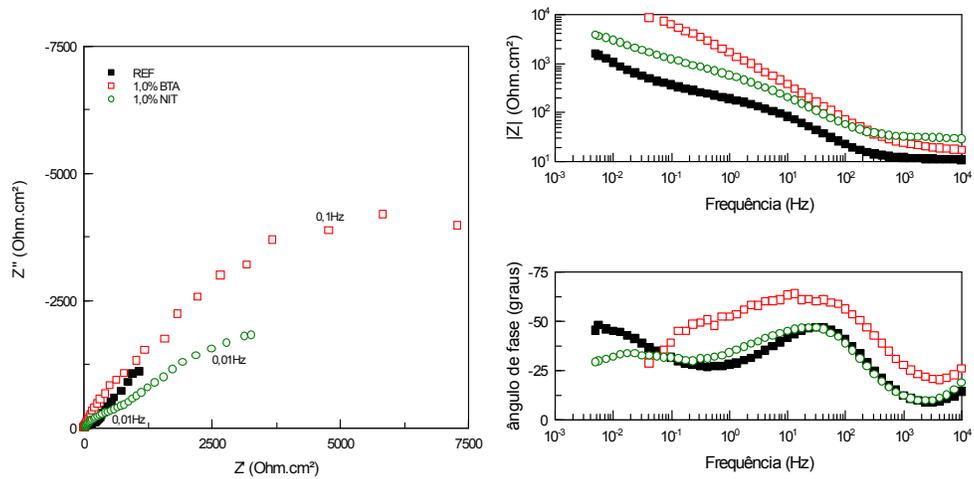


Figura 5.32 – Diagramas de Nyquist e de Bode para o aço CA-50 em meio de referência, sem e com adição de 1,0 % (massa) de nitrito de sódio ou de 1,0% de benzotriazol para 6 dias de imersão.

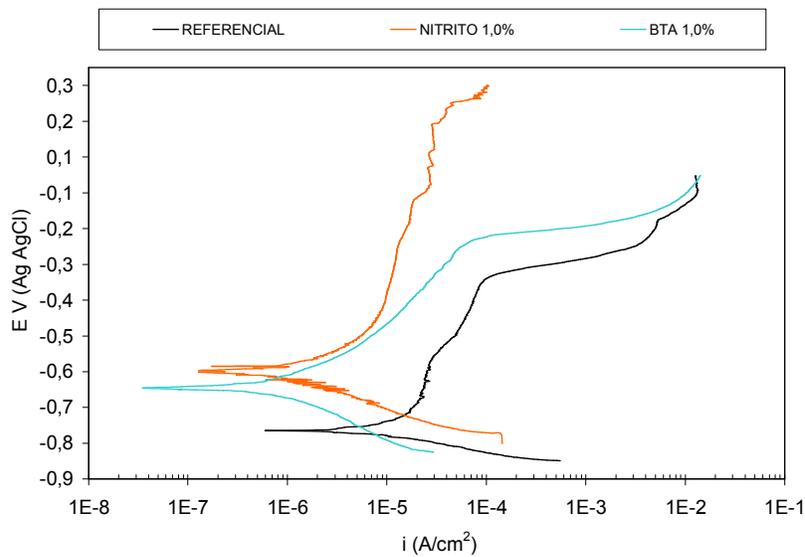


Figura 5.33 - Curvas de polarização potenciodinâmica para aço CA-50 em meio de referência, sem e com 1% em massa de BTA ou nitrito, para 6 dias de imersão.

Concentração de 1,5% em massa

A comparação dos resultados nos meios sem e com 1,5% em massa de ambos aditivos é mostrada nas Figuras 5.34 e 5.35.

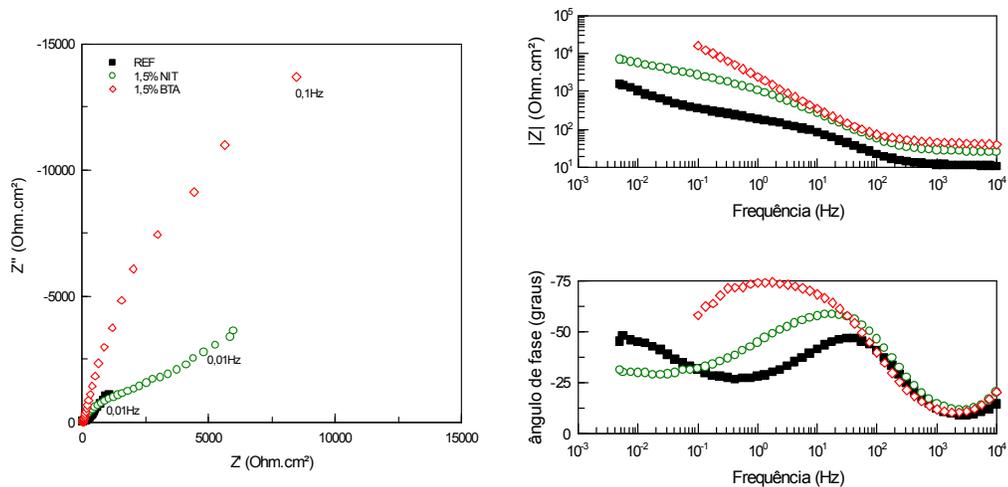


Figura 5.34 – Diagramas de Nyquist e de Bode para o aço CA-50 em meio de referência, meio de referência com adição de 1,5% (massa) de nitrito de sódio e meio de referência com adição de 1,5% (massa) de benzotriazol, para 6 dias de imersão.

As curvas de polarização mostram taxas de corrosão bem menores para o meio com BTA em relação ao nitrito na concentração de 1,5%, embora a quebra do filme passivo tenha ocorrido em potenciais bem maiores para este último meio. Novamente nota-se a indicação de uma relativamente maior permeabilidade à passagem de corrente para o filme formado em BTA em comparação ao formado em meio contendo nitrito.

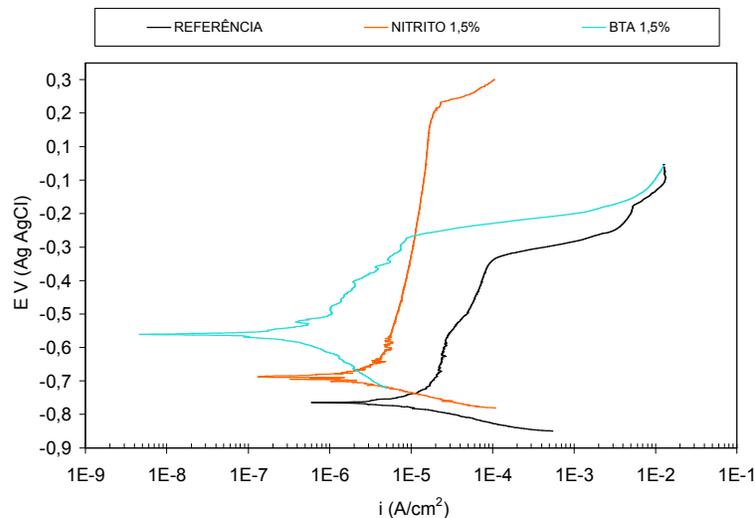


Figura 5.35 - Curvas de polarização potenciodinâmica para aço CA-50 em solução de referência sem e com 1,5% de BTA o nitrito, para 6 dias de imersão.

As eficiências de inibição da corrosão nos três meios, nitrito, carbonato de ítrio e BTA, nas várias concentrações adotadas, foram estimadas com base nos resultados de EIE, adotando-se o valor do inverso de $|Z|$ a 10^{-1} Hz. Na literatura (Silva, 2001), o $|Z|$ na frequência de 10mHz foi adotado como critério comparativo da resistência à corrosão de imã NdFeB após diversos tratamentos superficial. O inverso de $|Z|$ foi adotado, considerando que a equação para estimativa da eficiência (Eq. 3) corresponde a: $E_f = (v_{s/inib} - v_{c/inib})/v_{s/inib} \times 100$; onde $v_{s/inib}$ = taxa sem inibidor e $v_{c/inib}$ = taxa com inibidor.

Portanto, espera-se que um aditivo com efeito inibidor cause o aumento na impedância e, conseqüentemente, a redução na taxa de corrosão em relação ao meio sem este aditivo. Por este motivo, foi adotado o inverso de $|Z|$ no cálculo da eficiência.

A eficiência também foi estimada com base nos valores de i_{corr} extraídos das curvas de polarização. Os resultados estão apresentados nas Tabelas 6 e 7, sendo nesta última, também indicado os valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e i_{corr} .

As Tabelas 6 e 7 mostram valores próximos de eficiência para as soluções com BTA, considerando-se os resultados das duas técnicas, EIE e polarização, para uma mesma concentração.

Tabela 6 - Eficiência dos inibidores usando os valores de $1/|Z|$ na frequência de 0,01 Hz, obtidos dos diagramas de EIE para 6 dias de imersão.

SOLUÇÃO	$ Z $ (Ohm.cm ²)	$1/ Z $ (1/Ohm.cm ²)	EFICIÊNCIA
REFERÊNCIA	1033,5	$9,7 \cdot 10^{-4}$	-
NIT 0,5%	2058,1	$4,9 \cdot 10^{-4}$	49,8%
NIT 1,0%	5559,5	$1,8 \cdot 10^{-4}$	81,4%
NIT 1,5%	6332,7	$1,6 \cdot 10^{-4}$	83,7%
BTA 0,5%	6007,5	$1,7 \cdot 10^{-4}$	82,8%

BTA 1,0%	12704	$0,8 \cdot 10^{-4}$	91,7%
BTA 1,5%	67270	$0,1 \cdot 10^{-4}$	98,5%
ÍTRIO	4635,1	$2,2 \cdot 10^{-4}$	77,9%

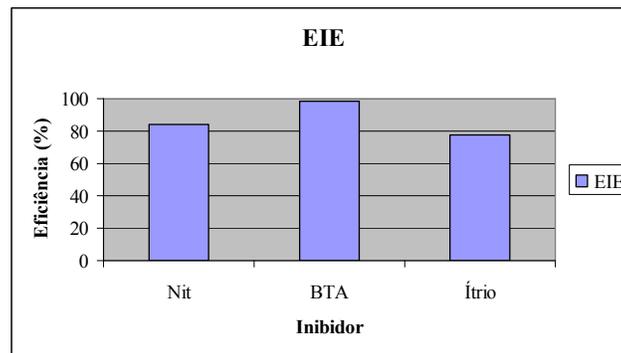
Tabela 7 - Eficiência dos inibidores usando os valores de i_{corr} tirados da curva de polarização para 6 dias de imersão.

SOLUÇÃO	E_{CORR} (V)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	EFICIÊNCIA
REFERÊNCIA	-0,76	20	-
NIT (0,5%)	-0,75	5	75%
NIT (1,0%)	-0,66	3	85%
NIT (1,5%)	-0,60	2	90%
BTA (0,5%)	-0,65	6	70%
BTA (1,0%)	-0,63	1,8	91%
BTA (1,5%)	-0,55	0,6	97%
ÍTRIO	-0,63	1,5	92,5%

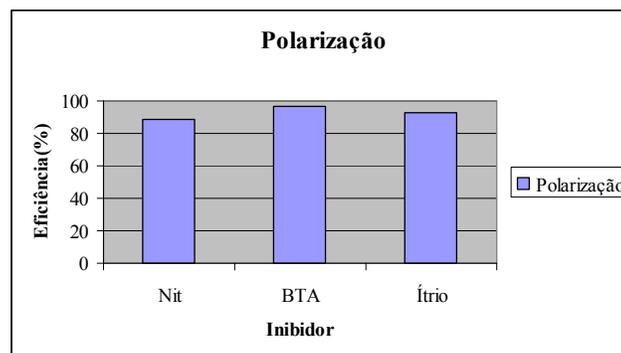
Comparando-se os resultados de eficiência obtidos por EIE e apresentados na Tabela 5.8, nota-se que as maiores eficiências foram associadas aos meios contendo BTA, em todas as concentrações testadas. O ítrio resultou em eficiência de inibição da ordem de 78%, o que, embora inferior à do nitrito nas concentrações de 1% e 1,5%, é muito próxima daquela correspondente a 1% (81%), que é a concentração adotada na prática em obras que usam inibidores como método de proteção contra a corrosão (Lima, 2000). Isto pode indicá-lo como um potencial candidato à substituição do nitrito, considerando-se que este último apresenta efeitos tóxicos enquanto o ítrio não é associado com toxicidade. Além disso, nota-se na Tabela 7, referente aos resultados obtidos das curvas de polarização, que a eficiência associada à solução com ítrio foi bem elevada (cerca de 93%), acima daquela para a solução com BTA na concentração de 1%. Observa-se, portanto uma discrepância

entre os resultados de eficiência obtidos para a solução com ítrio pelos dois métodos de medida (EIE e polarização), a qual não foi observada para os meios com BTA. Esta discrepância pode ter sido causada pela diferença nas condições de ensaio. Enquanto o ensaio de EIE foi realizado no potencial de corrosão (E_{corr}), as medidas de polarização tiveram início em potenciais catódicos (-0,25 V) em relação ao E_{corr} . A polarização catódica pode ter favorecido a atuação do ítrio na superfície do aço carbono.

Para efeito de comparação os melhores resultados de cada inibidor das tabelas anteriores foram plotados em forma de gráfico e estes são apresentados na Figura 5.36.



(a)



(b)

Figura 5.36 Gráfico comparativo das maiores eficiências obtidas com os aditivos: carbonato de ítrio (saturado), nitrito (1,5%) e benzotriazol (1,5%). Resultados obtidos por (a) EIE e (b) polarização potenciodinâmica.

A Figura 5.36 permite observar que o aditivo associado com maior eficiência de inibição foi o BTA na concentração de 1,5% em massa, e a eficiência do ítrio foi muito próxima à do nitrito em maior concentração, conforme avaliado por EIE, ou mesmo superior, quando a eficiência foi estimada das curvas de polarização. Devido à baixa solubilidade carbonato de ítrio no meio alcalino, esta propriedade limita a concentração deste na solução.

5.2.12 Observação da superfície do aço após ensaio de imersão

Microscopia ótica

As superfícies das amostras após períodos prolongados de imersão nas soluções de referência sem e com aditivos (5 meses) foram observadas por microscopia ótica e as micrografias são mostradas nas Figuras 5.37 e 5.38.

A superfície da amostra imersa na solução de referência apresentava-se bastante corroída, enquanto a das amostras imersas em solução com nitrito, nas várias concentrações, apresentava ataque localizado, mas este diminuiu com o aumento da concentração de nitrito, conforme era esperado. Não foi possível observar por microscopia ótica as amostras imersas em soluções com benzotriazol, por causa da espessa camada de produtos formados na superfície do aço CA-50 exposto àqueles meios.

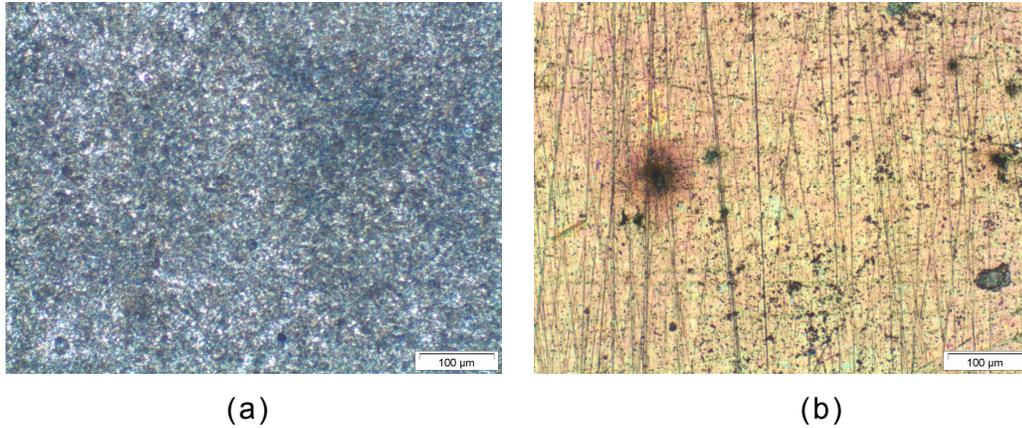


Figura 5.37 – Micrografia ótica do aço CA-50 após 5 meses de imersão na (a) solução de referência (b) solução de referência com 0,5% de nitrito.

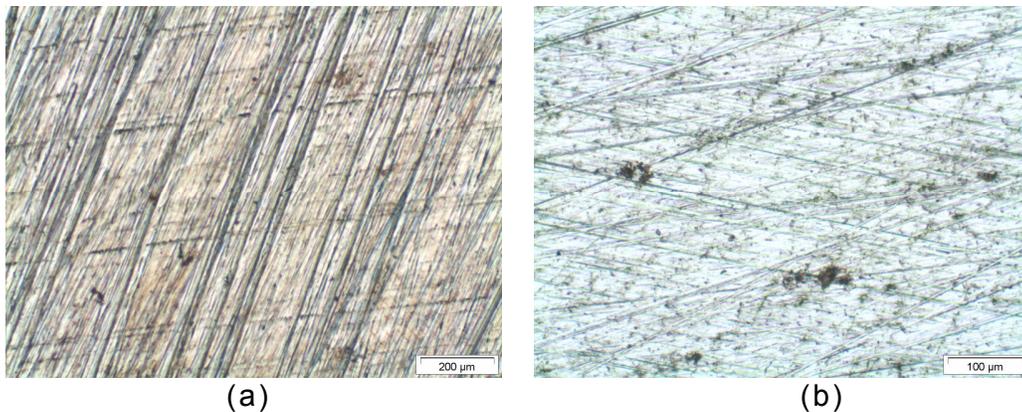


Figura 5.38 – Micrografia ótica do aço CA-50 após 5 meses de imersão na solução de referência com (a) 1,0% de nitrito e (b) 1,5% de nitrito.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Observação por MEV foi também realizada em amostras imersas por 6 meses em várias soluções (Figuras 5.39 e 5.40) e o que se observou foi a ausência de ataque corrosivo no meio de água de poro sem cloreto (Figura 5.39a), e presença de alguns pites profundos na solução de referência (Figura 5.39b). Na solução com nitrito de sódio alguns pites rasos foram encontrados (Figura 5.40a), enquanto sobre a superfície do aço exposto em solução com BTA (Figura 5.40b) observou-se a presença de produtos de corrosão com morfologia irregular, e com aspecto poroso. Estes resultados ajudam a explicar a menor resistência do filme formado em

meio com BTA à quebra e à passagem de corrente em relação ao obtido em solução com nitrato.

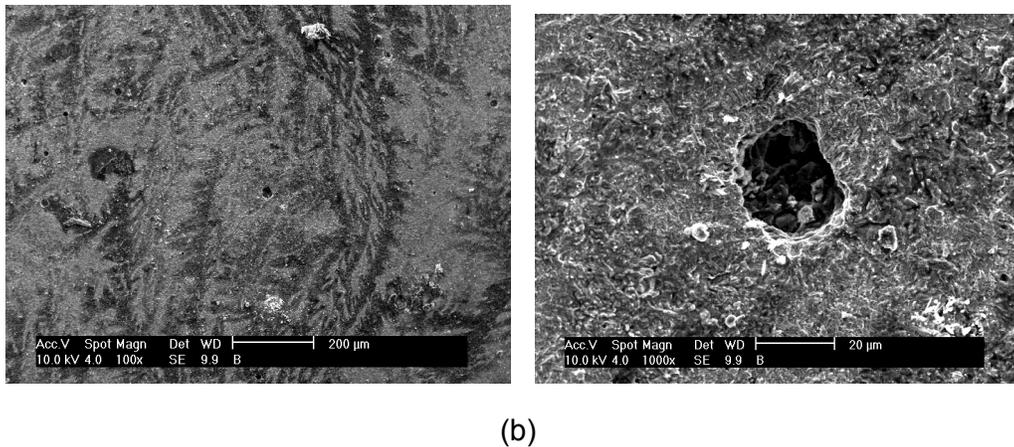
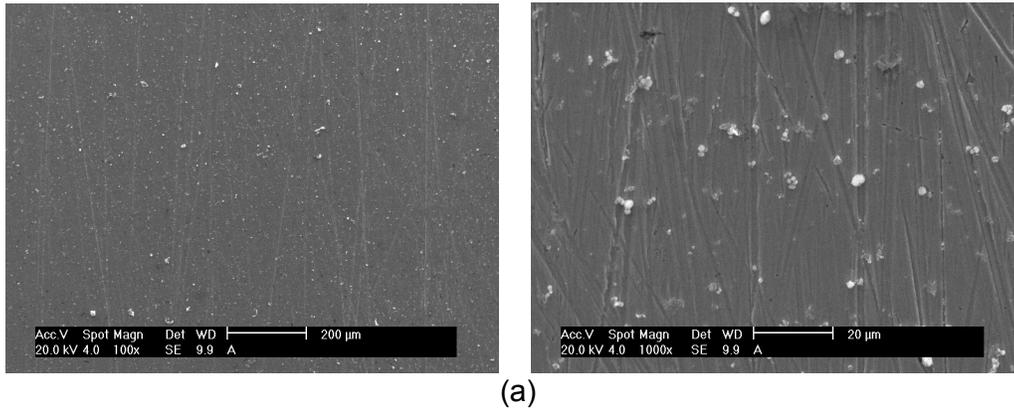
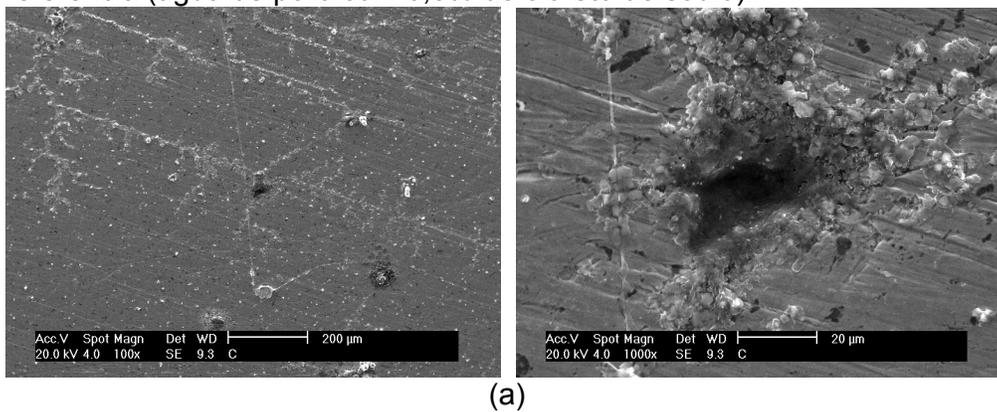


Figura 5.39 – Micrografia eletrônica de varredura do aço CA-50 após 6 meses de imersão na solução de (a) água de poro e (b) solução de referência (água de poro com 3,5% de cloreto de sódio).



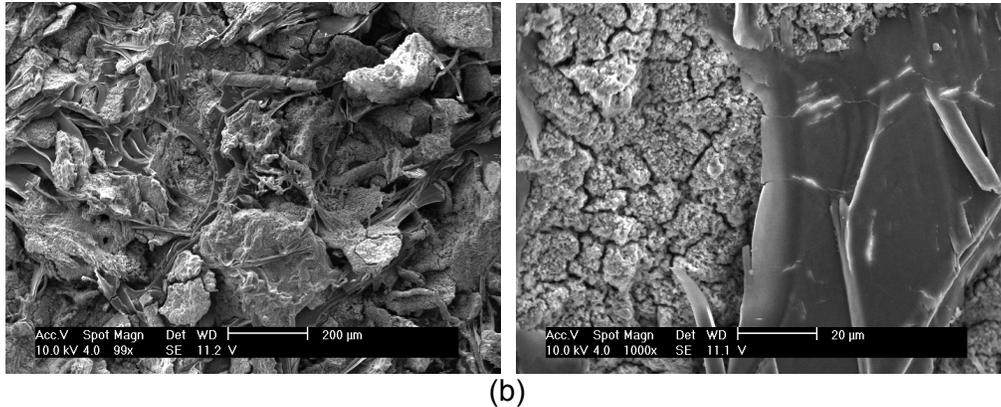
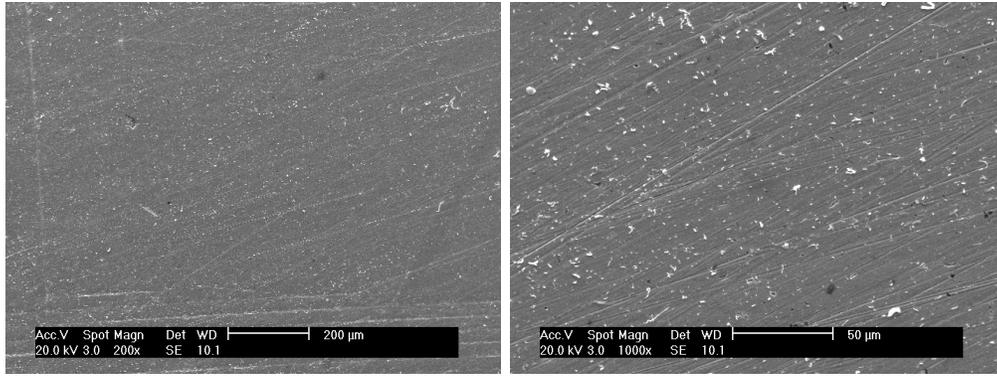


Figura 5.40 – Micrografia eletrônica de varredura do aço CA-50 após 6 meses de imersão na solução de referência com 1,5% de (a) nitrito e (b) BTA .

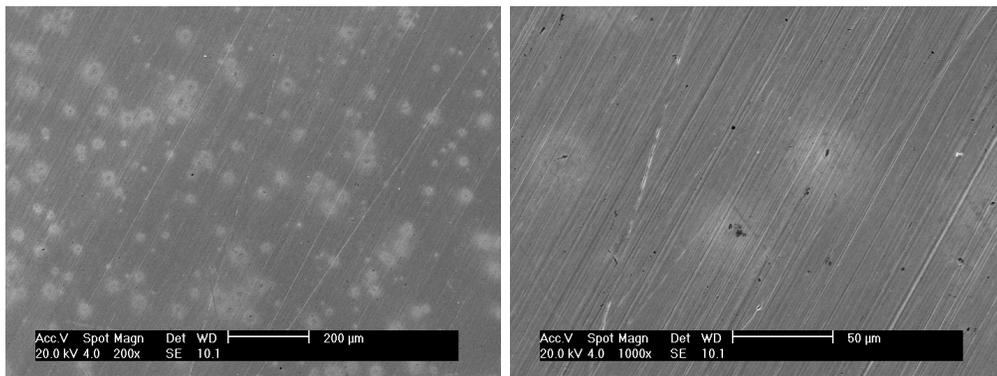
Observa-se nas micrografias da Figura 5.40 que mesmo em presença de 1,5% de nitrito, ocorreu ataque localizado na forma de pite, embora a maior parte da superfície permanecesse passiva, apoiando a indicação dos resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Em presença de BTA na concentração de 1,5%, o que se observa é a formação de uma camada espessa na superfície, a qual causou a redução na taxa de corrosão, apoiando os resultados de EIE. Todavia, uma vez que esta camada é porosa, também é menos protetora, permitindo um aumento de corrente mais favorável em relação à camada formada em meio de nitrito.

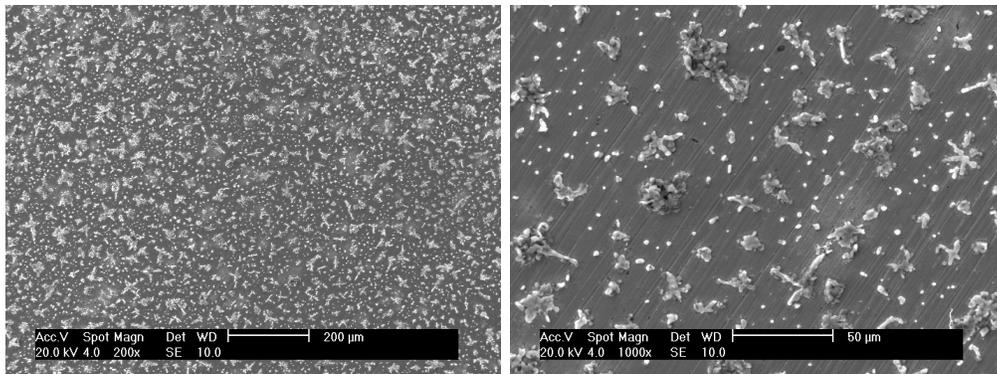
A Figura 5.41 mostra micrografias da superfície do aço CA-50 após 6 dias de imersão na solução que simula a composição da água de poro (a); na solução (a) com adição de 3,5% de cloreto de sódio ou solução de referência (b); na solução de referência com nitrito (1,5% em massa) (c); na solução de referência com BTA (1,5 % em massa) (d), e na solução de referência saturada com carbonato de ítrio (e).



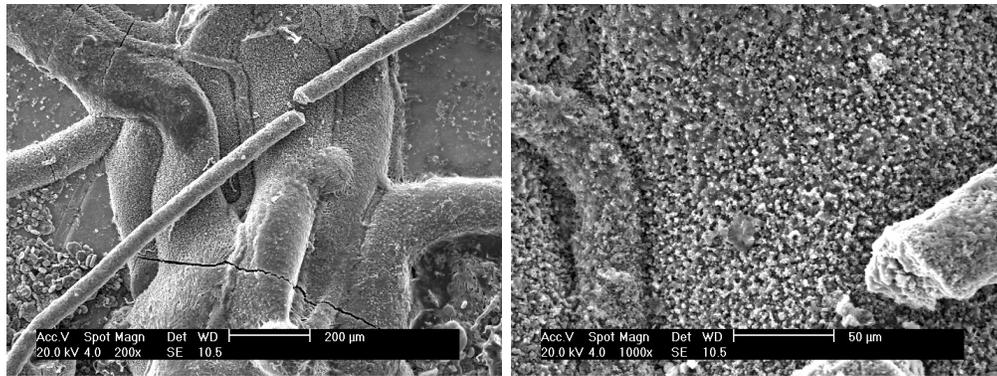
(a)



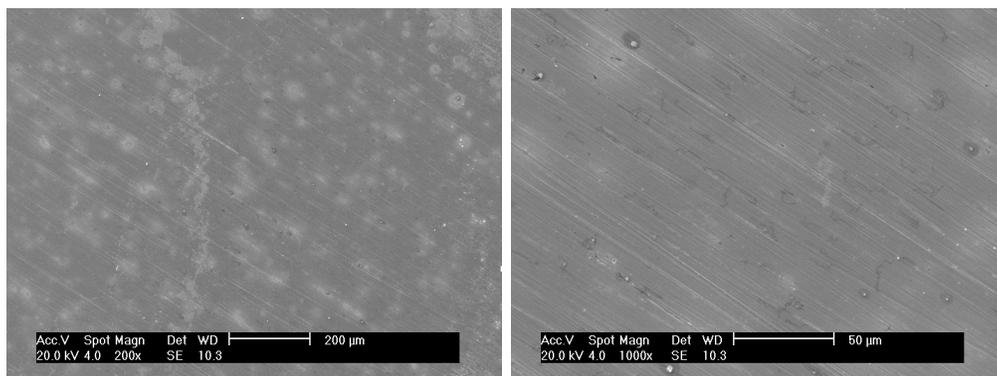
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 5.41 – Micrografia eletrônica de varredura do aço CA-50 após 6 dias de imersão (a) na solução de água de poro, (b) na solução de referência, na solução de referência com 1,5% de (c) nitrito e (d) BTA , e (e) na solução de referência saturada de carbonato de ítrio.

As micrografias mostram que no meio de referência já se observa após 6 dias de imersão o desenvolvimento de pites pequenos. Estes parecem estar associados com a presença de inclusões, originalmente no aço, que podem ser visualizadas no aço imerso no meio que simula a água de poro. No meio com cloreto, algumas inclusões parecem ter sido removidas da superfície pelo ataque localizado nestas regiões enquanto que no meio de água de poro, pites não são identificados na superfície. Em meio com nitrito ocorreu a precipitação de grande quantidade de sais e, sob algumas destas regiões, a

formação de pites aparentemente pode estar ocorrendo. Em meio com BTA, a formação de um produto espesso e poroso, apresentando ramificações, e cobrindo todo o substrato ocorreu durante o período de imersão, o qual deve ser responsável pela redução significativa observada na taxa de corrosão do aço neste meio. Já no meio contendo carbonato de ítrio não são observados pites após 6 dias de imersão, embora pequenas inclusões sejam observadas na superfície. As micrografias indicam, portanto que enquanto a inibição causada pelo BTA deve-se provavelmente à formação de uma camada espessa e porosa que tem um efeito barreira parcial, no caso do ítrio, este atua favorecendo a formação de um filme superficial fino e protetor, que retarda o desenvolvimento do ataque localizado relacionado com a presença de inclusões no aço.

5.2.13 Ajuste dos resultados a circuito equivalente

Vários dos circuitos equivalentes propostos na literatura para simular os resultados de EIE relativos a armaduras no concreto foram testados neste trabalho levando-se, todavia, em consideração, que no presente estudo o aço encontrava-se em contato direto com uma solução que simula a água de poro. A melhor correlação entre circuito equivalente e dados experimentais foi obtida para o circuito mostrado na Figura 5.42.

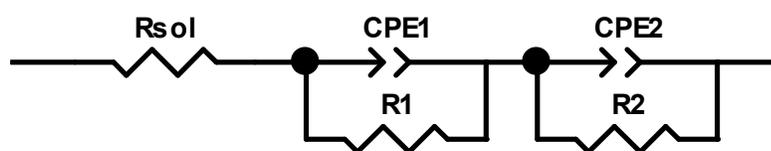


Figura 5.42 – Circuito elétrico equivalente usado para ajustar os dados experimentais de EIE deste trabalho.

As Figuras 5.43 a 5.46 mostram os resultados dos ajustes dos dados experimentais nos diversos meios de ensaio ao circuito equivalente mostrado na Figura 5.42.

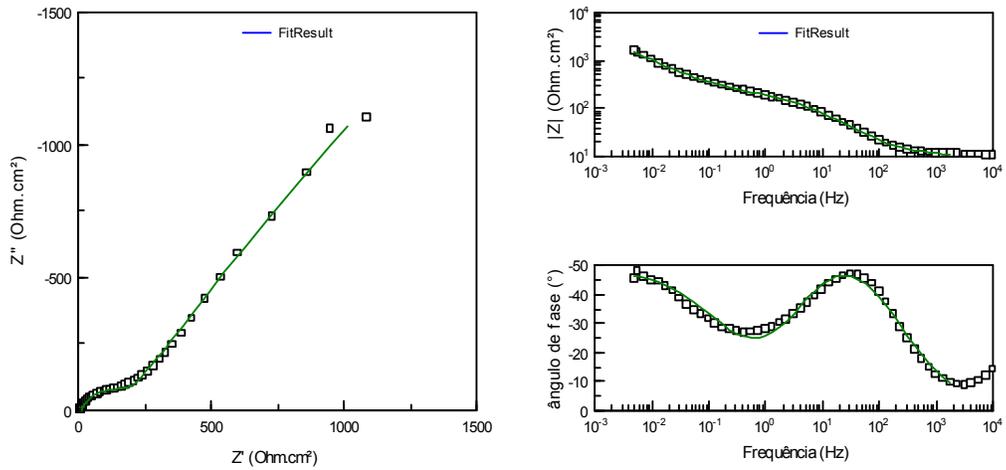


Figura 5.43 – Resultados do ajuste dos dados experimentais obtidos em solução de referência (água de poro com cloreto) ao circuito equivalente da Figura 5.42.

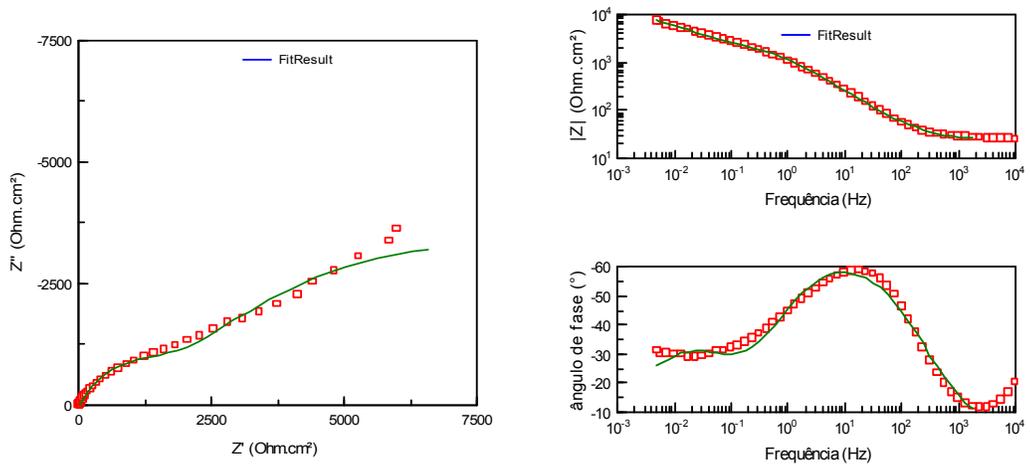


Figura 5.44 – Resultados do ajuste dos dados experimentais obtidos em solução de referência com 1,5% de nitrito ao circuito equivalente da Figura 5.42.

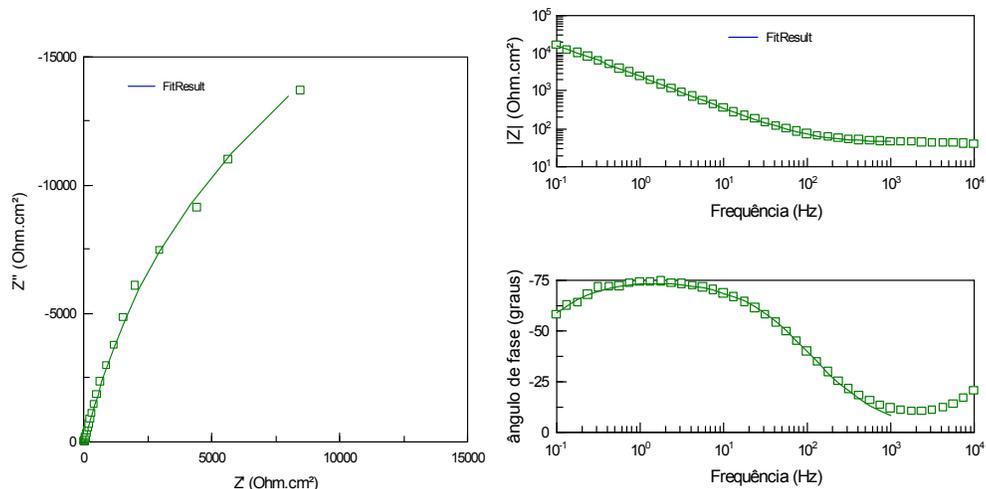


Figura 5.45 Resultados do ajuste dos dados experimentais obtidos em solução de referência com 1,5% de BTA ao circuito equivalente da Figura 5.42.

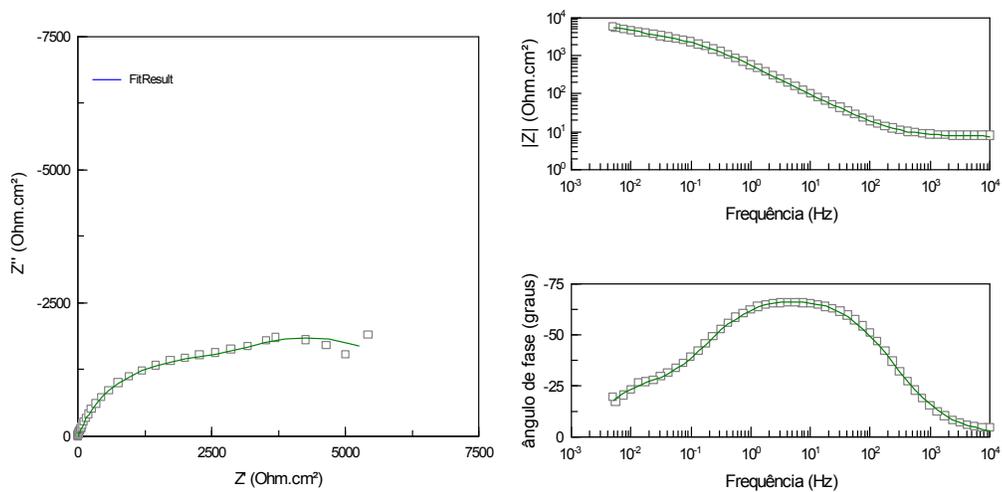


Figura 5.46 - Resultados do ajuste dos dados experimentais obtidos em solução de referência saturado com carbonato de ítrio ao circuito equivalente da Figura 5.42.

Os valores dos componentes dos circuitos equivalentes foram estimados a partir do ajuste ao circuito equivalente proposto, substituindo-se os capacitores (C1 e C2) por elementos de fase constante (CPE1 e CPE2). O comportamento não ideal demonstrado nos resultados obtidos por meio de arcos achatados nos diagramas de Nyquist se deve provavelmente ao carregamento de uma interface descontínua e

com características heterogêneas, justificando a substituição de C pelo CPE. Todos os dados experimentais, independente do eletrólito usado, mostraram melhor ajuste ao circuito proposto na Figura 5.42. Os valores estimados para os componentes do circuito equivalente são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores estimados para os componentes do circuito equivalente proposto para ajuste com os dados experimentais obtidos para os meios relacionados com as maiores eficiências obtidas.

Solução	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_1 ($\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(\alpha-1)}$)	α_1	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_2 ($\text{mF} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{(\alpha-1)}$)	α_2	R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Chi- quadrado
Referência	10,1	0,6	0,76	1,6E2	5,8	0,61	2,0E4	1,6E-3
Referência +1,5% nitrito	23,4	0,2	0,78	1,7E3	1,0	0,65	1,2E4	3,3E-3
Referência + 1,5% BTA	44,5	0,1	0,82	1,4E5	0,3	0,95	5,8E3	2,8E-3
Referência saturada de carbonato de ítrio	7,5	3,0	0,83	4,1E3	0,4	0,79	2,7E3	5,4E-4

Significado físico do modelo adotado

No modelo apresentado na Figura 5.42 o componente resistivo, R_s , refere-se à resistência do eletrólito, os componentes CPE_1 e R_1 referem-se à capacitância do filme e resistência aos processos de transferência de carga através do filme formado na superfície, respectivamente; enquanto CPE_2 e R_2 são associados com a capacitância e resistência relativa aos fenômenos na interface metal/eletrólito na base dos defeitos do filme superficial.

Capítulo 6 – Conclusões

Neste trabalho a potencialidade dos seguintes aditivos nitrito de sódio, benzoato de sódio, benzotriazol, carbonato de ítrio, polietilenoglicol, e hexametilenotetramina como inibidores de corrosão do aço carbono CA 50, foi avaliada em meio que simula a composição da água de poro de concreto com adição de cloreto, por técnicas eletroquímicas com o objetivo de selecionar potenciais substitutos do nitrito como inibidor de corrosão para armaduras de concreto. Os resultados obtidos permitiram as seguintes conclusões:

1. Os aditivos benzoato de sódio, polietilenoglicol, e hexametilenotetramina não apresentaram efeito inibidor da corrosão do aço no meio estudado. Apenas o carbonato de ítrio e o benzotriazol apresentaram as propriedades de resistência à corrosão que os indicaram como potenciais candidatos para a substituição do nitrito.
2. A eficiência de inibição da corrosão devido ao benzotriazol foi maior que a do nitrito em concentrações equivalentes.
3. A eficiência de proteção proporcionada pelo BTA aumentou com a concentração, embora o maior aumento ocorreu quando a concentração variou de 0,5 para 1,0%, não ocorrendo grande variação quando a concentração foi aumentada de 1,0% para 1,5%.
4. Um filme aderente e protetor de coloração escura formou-se na superfície do aço no meio com BTA, o qual cobriu mais a superfície do aço com o tempo de imersão.
5. O carbonato de ítrio atuou como inibidor, mas devido à baixa

solubilidade deste no meio usado como eletrólito, a concentração efetiva deste não foi conhecida. A maior eficiência para este aditivo foi obtida para quatro dias de ensaio porém esta diminuiu para períodos mais longos.

6. Apesar da maior eficiência do filme superficial formado em meio de BTA em comparação com o meio com nitrito, a resistência à quebra do filme formado neste último meio foi maior do que em BTA, o que foi observado pelos resultados de polarização.

Capítulo 7 – Sugestões para trabalhos futuros.

1. Caracterizar a camada formada sobre a superfície do aço durante imersão em BTA tanto quimicamente como morfológicamente.
2. Investigar o efeito da adição do BTA na resistência à corrosão da armadura de aço em corpos-de-prova de concreto armado.
3. Investigar o efeito de outros aditivos à base de terras raras que apresentem solubilidade em meio alcalino típico da água de poros como inibidores de corrosão.

Anexo 1. Resultados ajustes adotados.dos

Ajuste dos resultados para a solução de referência:

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R s	Free(+)	10,11	0,1348	1,3333
R 1	Free(+)	155,9	5,0012	3,208
CPE1-T	Free(+)	0,00055417	2,1984E-5	3,967
CPE1-P	Free(+)	0,76384	0,0089281	1,1688
R 2	Fixed(X)	20000	N/A	N/A
CPE2-T	Free(+)	0,0057781	0,00013975	2,4186
CPE2-P	Free(+)	0,60823	0,007596	1,2489

Chi-Squared: 0,0016273

Weighted Sum of Squares: 0,13995

Ajuste da solução de referência com 1,5% de nitrito:

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R s	Free(+)	23,38	0,41541	1,7768
R 1	Free(+)	1682	80,498	4,7859
CPE1-T	Free(+)	0,00020942	6,4341E-6	3,0723
CPE1-P	Free(+)	0,78038	0,0080286	1,0288
R 2	Free(+)	11526	663,86	5,7597
CPE2-T	Free(+)	0,0010413	4,7348E-5	4,547
CPE2-P	Fixed(X)	0,65	N/A	N/A

Chi-Squared: 0,0032733

Weighted Sum of Squares: 0,2815

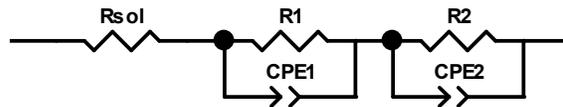
Ajuste da solução de referência com 1,5% de BTA:

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R _s	Free(+)	44,35	0,46987	1,0595
R ₁	Free(+)	1,4067E5	8545,9	6,0751
CPE1-T	Free(+)	0,0001236	3,0708E-6	2,4845
CPE1-P	Fixed(X)	0,82	N/A	N/A
R ₂	Free(+)	5806	692,31	11,924
CPE2-T	Free(+)	0,00026541	2,1134E-5	7,9628
CPE2-P	Fixed(X)	0,95	N/A	N/A

Chi-Squared: 0,0028358

Weighted Sum of Squares: 0,20701

Ajuste da solução de referência saturada de carbonato de ítrio:

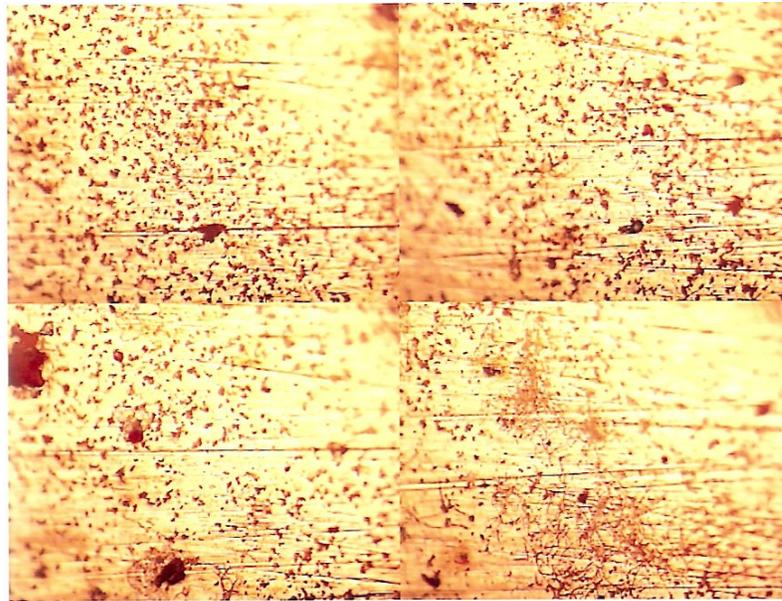


<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R _{sol}	Free(+)	7,533	0,031739	0,42133
R ₁	Free(+)	4133	102,55	2,4812
CPE1-T	Fixed(X)	0,003	N/A	N/A
CPE1-P	Free(+)	0,82507	0,0086817	1,0522
R ₂	Free(+)	2719	26,046	0,95793
CPE2-T	Free(+)	0,00043714	3,2E-6	0,73203
CPE2-P	Free(+)	0,79137	0,0013506	0,17067

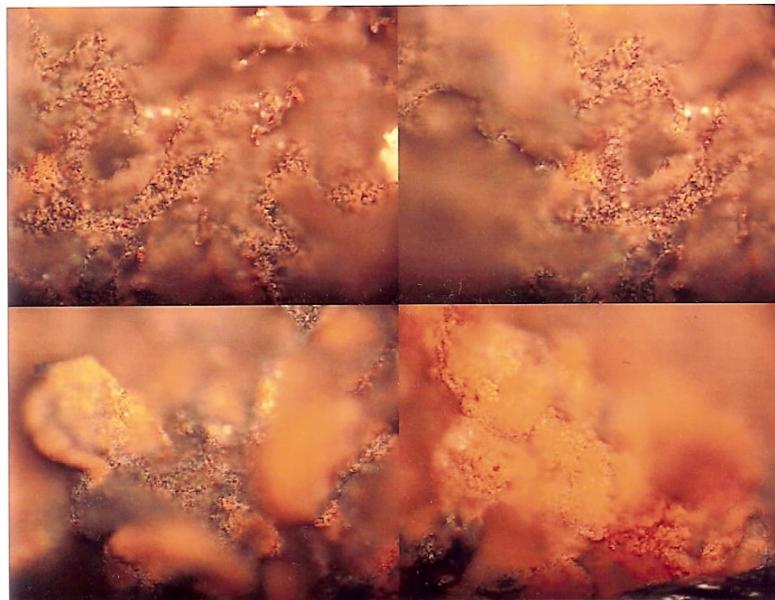
Chi-Squared: 0,00054015

Weighted Sum of Squares: 0,052935

Anexo 2: Fotos da superfície do aço em (a) meio de referência e em (b) meio de referência com 1,5% de BTA para 5 meses de imersão.



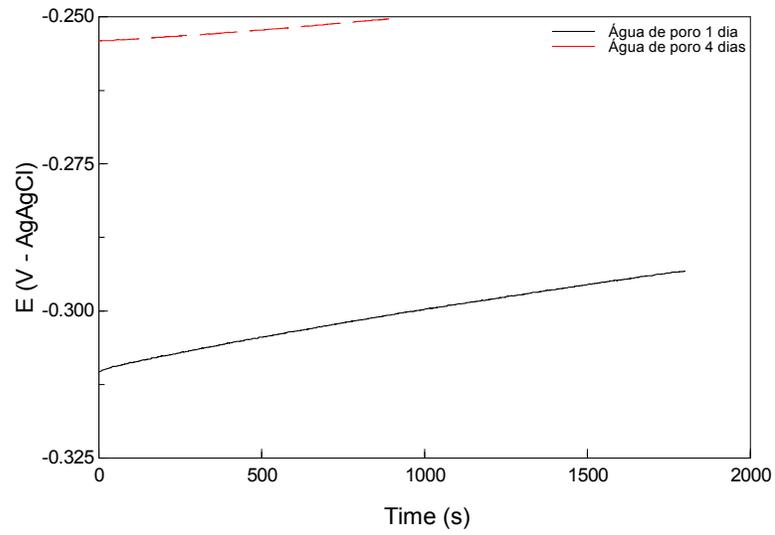
(a)



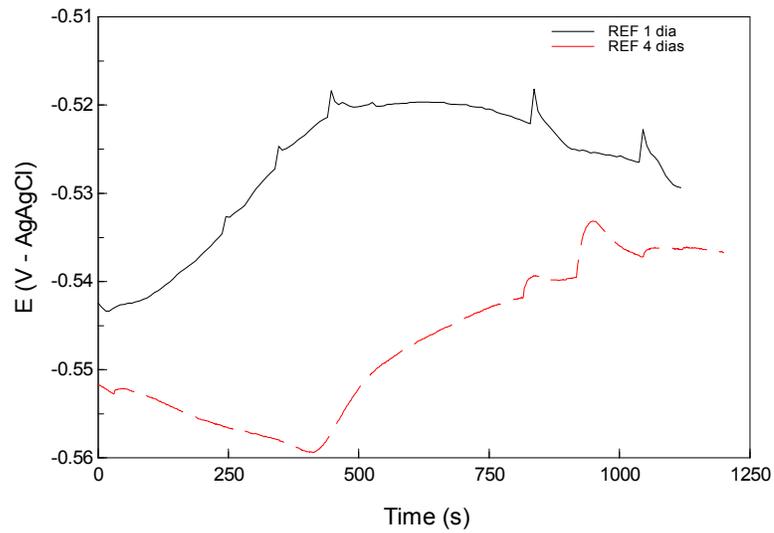
(b)

Anexo 3

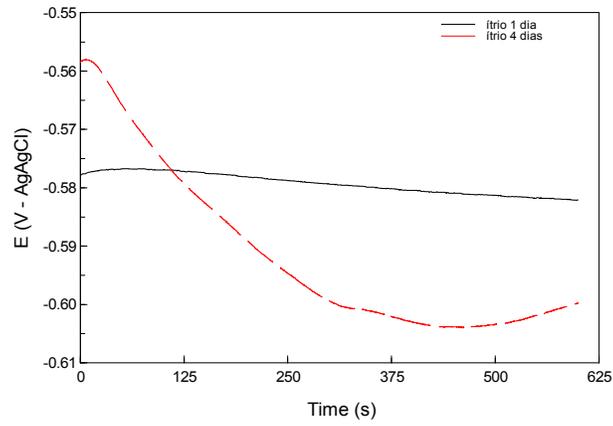
Diagramas Potencial X Tempo para 1 e 4 dias de imersão.



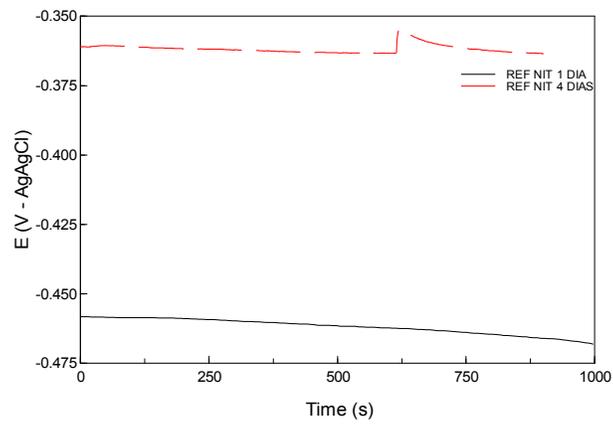
(a) água de poro



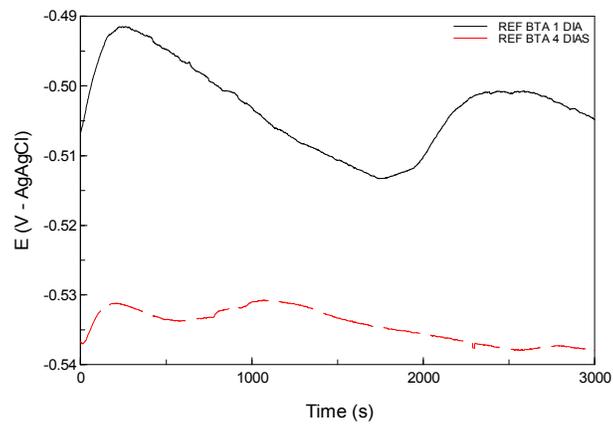
(b) água de poro com 3,5% de cloreto de sódio



(c) referência saturada de carbonato de ítrio



(d) referência com 1,5% de nitrito de sódio



(e) referência com 1,5% de benzotriazol

Referências Bibliográficas

http://www.abcp.org.br/sala_de_imprensa/arquivos_pdf/2_press_kit_ago_2005.pdf acessado em 19/04/2006.

AITCIN, P. C. Concretes of Yesterday, Today and Tomorrow .In...**Anais**. 41º Congresso Brasileiro do Concreto, Salvador:Ibracon, 1999.

AL-AMOUDI, O.S.B. MASLEHUDDIN, M. LASHARI A.N. ALMUSALLAM, A.A. Effectiveness of corrosion inhibitors in contaminated concrete. **Cement & Concrete Composites**. 25 (2003) p.439-449.

ALVARENGA, W.F. SABARIZ, A. GORGULHO, H.F. MARTELLI, P.B. Ensaio de voltametria cíclica modificado para avaliar o comportamento de inibidores de corrosão em concreto armado. 59º Congresso Annual da ABM. **Anais...** 2004.

ALVIM, J.A C. Corrosão na armadura do concreto armado: influência dos agentes cloretos e da carbonatação. 16/05/2002. www.arquitetura.com.br/coluna/alfredo/alfredo_artigo3.htm. acessado em 2003.

ANDRADE, C. **Manual para diagnóstico de obras deterioradas por corrosão de armaduras**. São Paulo: Pini. 1992. p.104.

ANDRIOLO, F. R. **Construções de concreto**. São Paulo: Pini, 1984. p.729.

AOKI, I.V. Corrosão e processos de proteção de materiais metálicos. São Paulo: PQI/EPUSP, 2004 / **Notas de aula da disciplina PQI-5760**.

ASHASSI-SORKHABI, H.; GHALEBSAZ-JEDDI, N.; HASHEMZADEH, F.; JAHANI, H. Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid by some polyethyleneglycols. **Electrochimica Acta**. Article in press. 2005.

ASHASSI-SORKHABI, H.; GHALEBSAZ-JEDDI, N. Effect of ultrasonically induced cavitation on inhibition behavior of polyethylene glycol on carbon steel corrosion. **Ultrasonics Sonochemistry**. 13 (2006) p.180-188.

ASTM E 415. Standard Test Method for Optical Emission Vacuum Spectrometric Analysis of Carbon and Low-Alloy Steel.

ASTM E 1019. "Standard Test Methods for Determination of Carbon, Sulfur, Nitrogen, and Oxygen in Steel and in Iron, Nickel, and Cobalt Alloys.

BAKKER, E. Initiation period. In: SCHIESSL, P., ed. **Corrosion of steel in concrete**. London, Chapman and Hall, 1988. Cap.3, p.22-55. (Report of the Technicl Committee 60- CSC/RILEM).

BANDUK, R. C. **Apostila de uso interno do curso: Materiais de construção.**
São Paulo: Universidade Presbiteriana Mackenzie, 1999

BENNISON, P. Materials for concrete repair and protection – innovation and performance. ***Construction Repair***, v.6 n.6, NOV/DEC/1992, p.27-31.

BLUSTEIN, G.; ZINOLA C.F. Inhibition of steel corrosion by calcium benzoate adsorption in nitrate solutions. ***Corrosion Science***. 47(2005) p. 369-383.

<http://www.bndes.gov.br/conhecimento/bnset/cimento.pdf> acessado em 19/04/2006.

BOCKRIS, J.O.M.; REDDY A.K.N., **Modern electrochemistry: an introduction to an interdisciplinary area.** New York :Plenum Press. v.2. 1970

BONORA, P.L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. ***Electrochimica Acta*** 41 (1996) p.1073-1082.

CALLISTER Jr., W.D. **Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução.** São Paulo: LTC. P.387-414, 2002.

CASCUDO, O. **O controle da corrosão de armaduras em concreto.** São Paulo: Pini. 1997. p.237.

CASCUDO, O. **Influência das características do aço carbono destinado ao uso como armaduras para concreto armado no comportamento frente à corrosão.** 2000. p.310. Tese (Doutorado) Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo.

CRIVELARO, M. **Monitoramento da corrosão das armaduras em estruturas de concreto usando dispositivo feito de material reciclável.** 1997. p.147. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia, Universidade Presbiteriana Mackenzie. São Paulo

CRIVELARO, M. **Avaliação do comportamento frente à corrosão pelo ataque de cloreto de argamassa armada após vários tratamentos protetores.** 2002. p.158. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo. São Paulo.

DE SCHUTTER G. and LUO L. Effect of corrosion inhibiting admixtures on concrete properties. ***Construction and Building Materials***. nº 18 (2004) 483-489.

DRY C.M.; CORSAW M.J.T. A time-release technique for corrosion prevention. **Cement and Concrete Research**. v. 28, nº8, pp 1133-1140. 1998.

EIN-ELI,Y.; AUINAT, M.; STAROSVETSKY, D. Electrochemical and surface studies of zinc in alkaline solutions containing organic corrosion inhibitors. **Journal of power sources**. 114(2003) p.330-337.

FELIU, V.; GONZÁLEZ, J.A; ANDRADE,C.; FELIU, S. The determination of the corrosion rate of steel in concrete by a non-stationary method. **Corrosion Science**. v.26, No.11, p. 961-970.1986.

FELIU, V.; GONZÁLEZ, J.A; ANDRADE,C.; FELIU, S. Equivalent circuit for modelling the steel-concrete interface I. Experimental evidence and theoretical predictions. **Corrosion Science**. v.40, No.6, p.975-993.1998.

FELIU, V.; GONZÁLEZ, J.A; ANDRADE,C.; FELIU, S. Equivalent circuit for modelling the steel-concrete interface II. Complications in applying the sterngeary to corrosion rate determinations. **Corrosion Science**. v.40, No.6, pp. 995-1006.1998.

FIGUEIREDO, E.J.P. **Avaliação do desempenho de revestimentos para proteção da armadura contra a corrosão através de técnicas eletroquímicas – contribuição ao estudo de reparo de estruturas de concreto armado**. Volume 1. 1994. p.232. Tese (Doutorado) Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo.

GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: Guanabara, 1987.

GOURGUES, A.F. Electron backscatter diffraction and cracking. **Materials Science and Technology**, v.18, pp. 119-133, 2002.

GUEDES, I.C. Aplicação Industrial de Inibidores de Corrosão. São Paulo: PQI/EPUSP, 2004 / **Notas de aula da disciplina PQI-5839**.

GUEDES, I.C. **Eficiência dos inibidores de corrosão benzotriazol, n-feniltiouréia e cloreto de hexadeciltrimetil amônio quaternário para ferro puro, aço carbono e aço arbl em meio de ácido sulfúrico**. 1996. p.178.Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo.

HANSSON, C.M. MAMMOLITI, L. HOPE, B.B. Corrosion inhibitors in concrete — part 1: the principles. **Cement and Concrete Research**. v.28, No 12, pp.1775-1781, 1998.

HELENE, P. R. L **Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado**. 1993. p.231. Tese (Livre-Docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo.

HELENE, P. R. L **Manual para reparo, reforço e proteção de estruturas de concreto**. São Paulo: Pini. 1992. p.213.

LIMA, M. G. **Inibidores de corrosão – Avaliação da eficiência frente à corrosão de armaduras provocadas por cloretos**. 1996. p.174. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo.

LIMA, R. C. **Avaliação da eficiência de inibidores de corrosão em reparos de estruturas de concreto**. 2000. p.169. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo.

LIMA, R. C. Avaliação da eficiência de inibidores de corrosão em reparos de estruturas de concreto. 2001. **Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP**. Departamento de Engenharia de Construção Civil. p.12.

MACDONALD, J.R. In: Impedance spectroscopy emphasizing solid materials and systems, 1st Ed, ed. by J.R. Macdonald; John Wiley & Sons, New York, 1987: p.12-13; 95-98.

MANSFELD, F. ; SHIH, H. Detection of pitting with electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of the Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology**. v.138, n.5, pp.1171-1172, 1988.

MISERQUE, F.; HUET, B.; BENDJABALLAH, D.; AZOU, G.; L'HOSTIS, V.; IDRISSE, H. X-ray photoelectron spectroscopy and electrochemical studies of mild steel FeE500 passivation in concrete simulated water. **Anais...Eurocorr - The European Corrosion Congress**. Lisboa-Portugal. 2005.

MOMMOLITI,L.; HANSSON, C.M.; HOPE B.B. Corrosion inhibitors in concrete Part II: Effect on chloride threshold values for corrosion of steel in synthetic pore solutions. **Cement and Concrete Research**. 29 (1999) p.1583-1589.

MONTEIRO, E. C. B. **Avaliação do método de extração eletroquímica de cloretos para reabilitação de estruturas de concreto com problemas de corrosão de armaduras**. 2002. p.211. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo.

NBR6118 - Projeto de estruturas de concreto – Procedimento. Março/2003.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. São Paulo: Pini, 1982. 738.

NEZNAMOVA,T.; ROMANOVA,N. Protection of metals from corrosion by inhibitors. Translation from Budivelni Mater. Konstruk. v. 11, nº5, pp.9 p.1969.

NGALA,V.T.; PAGE C.L.; PAGE M.M. Corrosion inhibitor systems for remedial treatment of reinforced concrete. Part 1: calcium nitrite. **Corrosion Science**. 44(2002) p.2073-2087.

OLLIVIER, J.P. Durability of concrete. **Boletim Técnico da Escola Politécnica** da USP, Departamento de Engenharia de Construção Civil, BT/PCC/192. São Paulo, 1998.

ORMELLESE, M. BERRA, M. BOLZONI F., PASTORE, T. Corrosion inhibitors for chlorides induced corrosion in reinforced concrete structures. **Cement and concrete research**. 36(2006) p.536-547.

PADILHA, A.F.; FILHO, F.A. **Técnicas de análise microestrutural**. São Paulo: Hemus, 1985. 190p.

<http://patologiaestrutura.vila.bol.com.br> acessado em 19/01/2004.

PHILLIPS, V.A. **Modern Metallographic techniques and their Applications**. New York:Wiley-Interscience, 1971. 538p.

POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibrium in aqueous solutions**. Houston, NACE, 1974.

QUEIROZ, F.M. **Caracterização eletroquímica, química e morfológica do aço galvanized commercial**. 2003. p.110. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo. São Paulo.

RIPPER, T.; Souza, V.C.M. **Patologia, recuperação e reforço de estruturas de concreto**. São Paulo: Pini. 1998. p.255.

RODRIGUES, P.R.P. **O benzotriazol como inibidor de corrosão para ferro e ligas ferrosas em meios de ácido sulfúrico**. 2003. p.219. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo. São Paulo.

SARASWATHY, V. SONG, H. Improving the durability of concrete by using inhibitors. **Building and Environment**. Article in press. 6/10/2005.

SARICIMEN, H.; MOHAMMAD M.; QUDDUS A.; SHAMEEM M.; BARRY M.S. Effectiveness of concrete inhibitors in retarding rebar corrosion. **Cement & Concrete Composites** 24(2002) p.89-100. 2002.

SASTRI, V.S. **Corrosion Inhibitors-principles and applications**. Ontario,Wiley. p.903. 1998, reprinted june 2001.

Schmitt, G. Corrosion inhibitors in the mirror of five decades. **Anais...Eurocorr - The European Corrosion Congress**. Lisboa-Portugal. nº99. 2005.

SHREIR, L.; **Corrosion**. Nowres-Butterwoths, 1979. v.2.

<http://snic.org.br> acessado em 19/04/2006.

SITTER, W. R. Costs for service life optimization. The "law of fives". In: CEB-RILEM. Durability of concrete structures. Proceedings of the international workshop held in Copenhagen, on 18-20 May 1983. Copenhagen, 1984. (Workshop Report by Steen Rostam).

SOUZA P.R. **Estudo do comportamento de tensoativos a base de organo-silanos como inibidores de corrosão para o aço ABNT 1005 em meio de HCl 2M.** 2005. p.95. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo.

TAMIL SELVI,S.; RAMAN,V.; RAJENDRAN N. Corrosion inhibition of mild steel by benzotriazole derivatives in acidic medium. *Journal of applied electrochemistry*, v.3 p.:1175-1182, 2003.

TRABANELLI, G.; MONTICELLI, C.; GRASSI V.; FRIGNANI, A. Electrochemical study on inhibitors of rebar corrosion in carbonated concrete. *Cement and Concrete Research*. 35(2005) p.1804-1813.

TRITTHART, J. Transport of a surface-applied corrosion inhibitor in cement paste and concrete. *Cement and Concrete Research*. 33(2003) p.829-834.

TRITTHART, J. and BANFILL, P. F.G. Nitrite binding in cement. *Cement and Concrete Research*. 31(2001) p.1093-1100.

TUUTI, K. **Corrosion steel in concrete.** Stockolm: Swedish Cement and Concrete Research Institute, 1982.

VASCONCELOS, A. C.de.**O concreto no Brasil.** Volume 1 São Paulo, 1985.

VASCONCELOS, A. C. Inovações na engenharia do concreto. 2002. **Revista Ibracon.** São Paulo.

VAYSBURD, A.M.; EMMONS, P.H. Corrosion inhibitors and other protective systems in concrete repair:concepts or misconcepts. *Cement & Concrete Composites*. 26(2004) p.255-263.

VENNESLAND, O.; DAHL, R. Laboratory tests of corrosion inhibitors in concrete. **Anais...Eurocorr - The European Corrosion Congress.** Lisboa-Portugal. 2005.

WILLIAMSON, S.J. CLARK, L.A. Pressure required to cause cover cracking of concrete due to reinforcement corrosion. *Magazine of concrete research*, 2000, 52, No.6, dec, p.455-467.

WRANGLÉN, G. **An introduction to corrosion and protection of metals.** London. Institute fur Metallskydd, 1972. p.287.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003. p.166.

YIGITER,H. ; YAZICI H. ; AYDIN S. Effects of cement type, water/cement ratio and cement content on sea water resistance of concrete. **Building and environment**. Article in press. 10/03/2006.

YAO, J. L. ; REN, B.; HUANG, Z.F.; CAO, P.G.; GU, R.A.; TIAN, Z. Extending surface Raman spectroscopy to transition metals for practical applications IV. A study on corrosion inhibition of benzotriazole on bare Fe electrodes. **Electrochimica Acta**. 48(2003) p.1263-1271.

ZHANG, D.; GAO, I.; ZHOU G. Inhibition of copper corrosion in aerated hydrochloric acid solution by heterocyclic compounds containing a mercapto group. **Corrosion Science** 46 (2004) p.3031-3040.

ZHANG,T.; LI, D.Y. The effect of YCl_3 and $LaCl_3$ additives on wear of 1045 and 304 steels in a dilute chloride solution. **Materials science & engineering**. A345 (2003) p.179-189.