

Inibidores de corrosão: análise da eficiência frente à corrosão do aço induzida por cloretos e carbonatação em meio aquoso

*Cecília de Castro Bolina¹
Oswaldo Cascudo²*

Resumo

A utilização de aditivos inibidores de corrosão vem crescendo gradativamente, principalmente após a década de 90, onde houve uma intensificação do uso de adições e aditivos no preparo do concreto com a finalidade de aumentar a durabilidade das estruturas. O presente trabalho tem como objetivo estudar a eficiência preventiva de diferentes tipos de inibidores na resistência à corrosão frente ao ataque por cloretos e carbonatação. Ensaios exploratórios foram realizados em soluções que simulem a composição do poro do concreto para seleção dos aditivos em seus teores otimizados com base na eficiência de inibição determinada por medidas eletroquímicas. As soluções confeccionadas para os ensaios eram compostas de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) saturada, adicionada de CO_2 na presença de 0,01N (NaOH) + 0,05N (KOH). Nos experimentos foram utilizadas barras de aço do tipo CA-50, com diâmetro nominal de 10 mm. Os aditivos adotados no presente artigo para serem avaliadas as suas potencialidades para uso como inibidores de corrosão foram: nitrito de sódio, nitrito de cálcio, molibdato de sódio, amina e tanino nos teores de 0, 1, 2,5 e 4% (percentual em massa do inibidor em relação à solução de poro). Após análise estatística de variância dos resultados da taxa instantânea de corrosão, procedeu-se à escolha dos inibidores nos teores que apresentavam inibição no meio de estudo, e que eram técnica e economicamente viáveis. As barras de aço tiveram suas eficiências determinadas e foram avaliadas visualmente por meio de lupa estereoscópica. Os resultados finais mostraram que os inibidores avaliados que apresentaram níveis satisfatórios de proteção frente ao ataque por cloretos não proporciona a mesma proteção quanto à carbonatação.

Palavras-Chave: inibidores de corrosão, cloretos, carbonatação.

Abstract

The use of additives, corrosion inhibitors has been growing gradually, especially after the 90s, where there was an intensification of the use of admixtures and additives in the preparation of the concrete in order to increase the durability of structures. The present work aims to study the efficiency of different types of preventive inhibitors on the corrosion resistance compared to chloride attack and carbonation. Exploratory tests were performed in solutions that simulate the composition of concrete pore for the selection of additives in their content optimized based on the efficiency of inhibition determined by electrochemical measurements. The solutions prepared for the tests was composed of calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) saturated by addition of CO_2 in the presence of 0.01 N (NaOH) N + 0.05 (KOH). Experiments have been used steel bars of the type CA-50, with a nominal diameter of 10 mm. Additives adopted in this paper to be evaluated for their potential use as corrosion inhibitors were: sodium nitrite, calcium nitrite, sodium molybdate, amine and tannin in amounts of 0, 1, 2.5 and 4 % (percentage by weight of the inhibitor in relation to the pore solution). After statistical analysis of variance of the results of the instantaneous rate of corrosion, proceeded to choose the levels of inhibitors showed that inhibition in the midst of study, and were technically and economically feasible. The steel bars were determined and their efficiencies were evaluated visually using a stereomicroscope. The final results showed that the inhibitors were evaluated that satisfactory levels of protection against attack by chlorides. Does not provide the same protection as the carbonation.

Keywords: corrosion inhibitors, chlorides, carbonation

¹ Doutoranda em Estruturas e Construção Civil. Bolsista do CNPq. Profa. na Faculdades Objetivo (cecigirlbr@yahoo.com.br);

² Prof. na Universidade Federal de Goiás, Departamento de Engenharia Civil (ocascudo@gmail.com).

INTRODUÇÃO

A corrosão das armaduras lidera a incidência das manifestações patológicas que ocorre em estruturas de concreto, além de ser um problema com alto impacto social e econômico, podendo ainda causar a perda de vidas humanas. Sob o ponto de vista de segurança, as estruturas de concreto podem ser comprometidas devido ao avanço do processo corrosivo, o que pode levá-las à ruína caso o processo não seja controlado de forma adequada. Isto se dá porque o fenômeno da corrosão, além de diminuir a seção das barras de aço, ainda causa a fissuração e o destacamento do revestimento do concreto, pela formação de óxidos e hidróxidos de ferro ao redor da barra, resultando assim em deformações na estrutura (Helene, 1992; Cascudo, 2000).

O presente artigo tem como objetivo geral apresentar e discutir os resultados de uma pesquisa experimental mais ampla inserida no projeto de P & D de Furnas Centrais Elétricas S.A. ciclo 2004-2005 intitulado “Avaliação da Durabilidade de Estruturas de Concreto para Geração de Energia Eólica em Ambiente de Elevada Agressividade”, que integra o Programa de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico do Setor Elétrico Brasileiro, estabelecido pela Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), que dispõe sobre a realização de investimentos em pesquisa/desenvolvimento em eficiência energética por parte das empresas concessionárias, permissionárias e autorizadas do setor de energia elétrica. A proposta geral é a avaliar a eficiência preventiva dos inibidores nitrito de sódio, nitrito de cálcio, amina, molibdato de sódio e tanino na resistência à corrosão frente ao ataque por carbonatação.

PROGRAMA EXPERIMENTAL

As variáveis adotadas na avaliação experimental dos ensaios do presente artigo serão descritas a seguir. Todos os ensaios foram realizados no Laboratório de Durabilidade pertencente ao Laboratório de Concreto (DCT.C) de Furnas Centrais Elétricas S.A., em Goiânia/GO.

VARIÁVEIS

Buscando atingir os objetivos propostos do trabalho, as seguintes variáveis foram definidas no experimento:

- Tipo de aditivo inibidor: nitrito de sódio, nitrito de cálcio, molibdato de sódio, amina e tanino.
- Natureza do ataque corrosivo: ataque por cloretos e carbonatação; e
- Teor do aditivo inibidor: em ensaios exploratórios de (0%, 1%, 2,5% e 4% em massa do inibidor) em relação à solução de poro para todos os inibidores estudados.

Considerando a faixa de sobreposição dos grupos determinados através do Teste de Duncan nos resultados obtidos nos ensaios exploratórios após realização de ANOVA (Análise de Variância) e também levando-se em conta os menores teores (dentro dessa faixa) e o limite superior de $0,50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para taxa de corrosão restaram os seguintes inibidores e teores: 1% (nitrito de sódio, nitrito de cálcio, tanino, amina) e molibdato de sódio 4%. Estes, portanto são os “teores otimizados” no ataque por cloretos, que prosseguem para a Etapa 2 do presente estudo, juntamente com a situação de referência (solução sem aditivo inibidor de corrosão). Após análise estatística em seu teor otimizado de 1,0% em massa do inibidor em relação à solução de poro para nitrito de sódio, nitrito de cálcio, amina e tanino; e, de 4% para o molibdato de sódio para as amostras submetidas ao ataque por cloretos. Para as amostras submetidas à carbonatação em seu teor otimizado de 1,0% em massa do inibidor em relação à solução de poro para molibdato de sódio, amina e tanino; e, de 2,5% para nitrito de sódio e de cálcio.

BARRAS DE AÇO

Todas as barras de aço CA-50 foram cortadas em segmentos menores (15 cm) utilizando-se um equipamento manual de corte abrasivo, evitando-se qualquer alteração da estrutura interna do material, e o acabamento das extremidades feito através da passagem das pontas irregulares em pedra de esmeril sob alta rotação.

As dimensões das amostras foram determinadas com auxílio de um paquímetro. Após corte das amostras, procedeu-se uma limpeza manual utilizando-se escova de aço, eliminando-se assim a corrosão superficial, com a remoção de todos os óxidos visíveis. Posteriormente, as amostras foram limpas com algodão embebido em solução à base de acetona ($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$).

Concluída a preparação após o procedimento de limpeza, as barras tiveram as suas massas determinadas em balança de alta precisão, com resolução de 0,0001 g. Após pesagem, as barras foram hermeticamente envolvidas em filme plástico para que mantivessem inalteradas as suas condições superficiais.

Para a proteção das partes das barras que se projetariam para o exterior da célula eletroquímica (proteção contra a ação corrosiva do meio ambiente), bem como visando estabelecer uma área metálica bem definida de modo a propiciar a realização das medidas eletroquímicas, todas as barras de aço foram envolvidas em fita isolante em toda superfície metálica excedente à mencionada área exposta.

O envolvimento das barras se deu através do uso de fita isolante, com flexibilidade adequada para recobrir as nervuras do aço CA-50 e com boa aderência à superfície metálica (utilizaram-se dois tipos de fita de diferentes fabricantes). As partes superiores e inferiores da barra de aço foram recobertas com dupla camada de fitas isolantes até uma altura de 3,5 cm e 5,0 cm respectivamente.

O comprimento exposto foi de 6,5 cm. A área exposta do eletrodo de trabalho à solução foi de 16,74 cm². Na parte superior da barra fez-se a conexão com contato elétrico para a realização de ensaios eletroquímicos.

Com o fim de proporcionar maior proteção mecânica e facilidade de manuseio, realizou-se sobre a região envolvida com fita uma pintura com resina epóxi, bi-componente; o seu preparo seguiu as instruções do fabricante com relação de mistura 1:1 dos componentes (resina e catalisador).

SOLUÇÃO SINTÉTICA DE PORO

De forma a reproduzir características similares às da fase líquida presente nos poros do concreto, utilizou-se uma solução sintética de poros (SSP) composta por água deionizada adicionada de hidróxido de cálcio saturada e depois decantada onde se adicionou ainda 0,01 N de hidróxido de sódio e 0,05 N de hidróxido de potássio (pH = 12,66). Os parâmetros adotados para a dosagem da solução sintética de poros foram adaptados das pesquisas desenvolvidas por Alonso; Andrade; Argiz; Malric (1996), Freire (2005) e Mennucci (2006).

IMERSÃO PRÉVIA DAS BARRAS DE AÇO NA SSP PARA ESTABILIZAÇÃO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICO E PASSIVAÇÃO DO AÇO

As barras de aço CA-50 foram inseridas em solução alcalina por 30 dias para que pudessem se encontrar em uma situação estacionária caracterizada pela formação de película de passivação, anteriormente ao início do ataque e ao monitoramento eletroquímico.

PROCEDIMENTO DE ACELERAÇÃO E INDUÇÃO DE ATAQUE POR CLORETOS E CARBONATAÇÃO

Para estudar o ataque por cloretos, que é um tipo de ataque característico de estruturas de concreto para geração de energia eólica em ambiente de elevada agressividade marinha, utilizou-se a solução sintética de poro acrescida de até 3,5%, em massa de cloreto de sódio. Adicionavam-se os teores (0,5%, 1,0%, 2,0%, 2,5%, 3,0% e 3,5%) a solução, aguardando-se aproximadamente 15 minutos para o ataque e tomando-se assim, as medidas eletroquímicas. Já, para os ensaios de carbonatação, utilizou-se borbulhamento de CO₂ (vazão de 1 L/min a solução por um período de aproximadamente 20 minutos até a carbonatação total da SSP, para a redução do pH inicial de 12,66 para 8,55).

MÉTODOS E DISPOSITIVOS PARA ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Para a análise do desenvolvimento do processo corrosivo, utilizaram-se medidas de potencial de circuito aberto e resistência de polarização. Para as medidas de potencial analisaram-se cada uma das barras por um tempo aproximado de 60 segundos, e a avaliação do estado superficial do aço, se em condição passiva ou ativa foi realizada conforme a norma ASTM C 876 (2003). No caso da resistência de polarização, as medidas também foram feitas através do emprego de uma célula eletroquímica de vidro pyrex desenvolvida no Laboratório de Durabilidade de Furnas Centrais Elétricas S.A. para o experimento com a capacidade de 600 mL de solução. Esta célula é constituída de um sistema de três eletrodos, onde o eletrodo auxiliar empregado é de grafite com diâmetro no-

minal de 10 mm e área de 57,95 cm²; já o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), da marca ANALION, é conectado à solução por um capilar de Luggin-Haber, sendo confeccionado por UNIVIDROS, e teve a finalidade de minimizar a queda ôhmica do sistema; o eletrodo de trabalho, objeto deste estudo, que representa a própria barra de aço foi conectado ao potenciostato da marca Radiometer Analytical, modelo VoltaLab 40 PGZ 301, e acoplado a um computador controlado pelo software VoltaMaster 4.

Para as medidas de resistência de polarização, aplicou-se a cada uma das barras analisadas, uma pequena polarização em torno do potencial de corrosão de ± 10 mV, com taxa de varredura de 10mV/min ou 0,167 mV/s, no sentido anódico do potencial de corrosão, tempo aproximado de 180 segundos.

O ensaio de determinação da taxa de corrosão gravimétrica foi realizado na barra de aço após o método de inspeção visual. A perda de massa das barras devida à corrosão, assim como a taxa de corrosão gravimétrica foram determinadas conforme o procedimento de limpeza padronizado pela norma ASTM G 1 (2000). Ao final dos ensaios, as barras de aço foram analisadas na lupa estereoscópica, estabelecendo-se aumentos que variavam de 6,4 a 16 vezes, para observar detalhadamente os aspectos gerais inerentes aos produtos de corrosão nas suas superfícies.

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

POTENCIAL DE CORROSÃO SOB A AÇÃO DE CLORETOS

A Figura 1 mostra o monitoramento dos valores de potencial de corrosão (mV, ECS) para os inibidores tomados em seus teores otimizados (nitrito de sódio 1%, nitrito de cálcio 1%, molibdato de sódio 4%, amina 1% e tanino 1%) em função dos teores de cloretos.

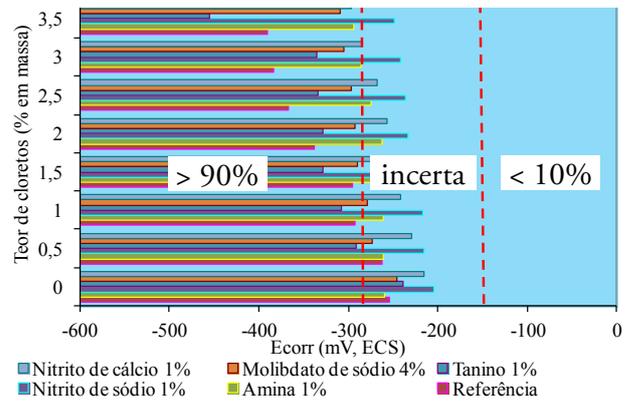


Figura 1 - Potencial de corrosão eletroquímica variando com a concentração de cloretos para os inibidores tomados em seus teores otimizados. Situação: barras atacadas por cloretos (Medidas feitas com eletrodo de referência de calomelano saturado – ECS).

As amostras de referência inicialmente apresentavam valores de potenciais que correspondiam à região de incerteza de corrosão (pelos critérios da ASTM C 876). Para essas amostras sem aditivo inibidor e na presença de cloretos em concentrações (em massa) de até 3,5%, verificou-se baixa probabilidade de corrosão somente na concentração de 0,5% de cloretos, e a partir daí observou-se uma tendência de alta probabilidade devido à solução agressiva contendo cloreto, que fez com que os valores de potenciais tendessem para o estado de maior probabilidade de corrosão ativa, atingindo ao final do ensaio patamares da ordem de -390 mV.

Dos resultados apresentados para as amostras onde se utilizou o aditivo nitrito de sódio 1%, observa-se que as medidas experimentais permaneceram praticamente inalteradas até o final do ensaio, com leves alterações até 3,5% de cloretos atingindo no final do período -248 mV.

Para as amostras analisadas para o inibidor molibdato de sódio 4%, estas mostraram um comportamento bem próximo ao das amostras referências para a concentração de até 1,5% de cloretos. Para este teor de inibidor, o melhor desempenho ocorreu apenas para pequenas concentrações de cloretos, entre 0,5% a 1%.

De todo modo, pode-se verificar que no final dos ensaios para o teor de 4% de molibdato de sódio, que as medidas de potenciais atingiram valores da ordem de -310 mV para o aditivo (com 3,5% de cloretos). Nota-se que as curvas de po-

tenciais evoluíram para valores mais eletronegativos para todas as concentrações de cloretos.

As amostras de nitrito de cálcio 1% apresentaram desde o início do ensaio, valores de potenciais de corrosão indicativos de baixa probabilidade de atividade de corrosão, permanecendo assim até a concentração de 2,5% de cloretos; a partir daí, as medidas atingiram um estado de maior probabilidade de corrosão ativa, muito embora sem se afastar muito do limite de -276 mV. O potencial atingiu valores da ordem de -297 mV com 3,5% de cloretos, enquanto a referência possuía medida de -390 mV nesse teor de cloretos. As duas amostras se encontram na região de maior probabilidade de corrosão ativa, de acordo com ASTM C-876.

Já as amostras com tanino a 1% encontravam inicialmente na região de incerteza, de acordo com ASTM C 876, com valores da ordem de -239 mV.

O inibidor a base de tanino com 1% avaliado, mesmo nas pequenas concentrações de cloretos, deslocou as medidas de potenciais para valores mais eletronegativos, possuindo comportamento similar à curva do sistema de referência até a concentração de 3% de cloretos. A partir daí, atingiu valores da ordem de -455 mV, inferior ao da referência que apresentou -390 mV. Este comportamento pode ser justificado pelo maior tempo de ataque com a inclusão de ensaios eletroquímicos adicionais, e pela rápida aderência deste inibidor junto às paredes da célula eletroquímica.

O inibidor a base de amina deslocou o potencial para valores mais positivos para as concentrações de até 2,5% de cloretos, permanecendo em uma zona de provável passivação por maior tempo. A partir desta concentração de cloretos, as medidas de potenciais possuem a tendência de se tornarem mais eletronegativas até atingirem o estado de maior probabilidade de corrosão ativa com potenciais da ordem de -294 mV.

POTENCIAL DE CORROSÃO SOB A AÇÃO DE CARBONATAÇÃO

A Figura 2 mostra o monitoramento dos valores de potencial de corrosão (mV, ECS) para os inibidores tomados em seus teores otimizados (nitrito de sódio 2,5%, molibdato de sódio 1%, nitrito de cálcio 2,5%, tanino 1% e amina 1%) sob a ação da carbonatação.

As amostras de referência inicialmente apresentavam valores de potenciais que correspondiam à região de incerteza de corrosão da ordem de -217 mV (pelos critérios da ASTM C 876). Para essas amostras sem aditivo inibidor e na presença de CO₂ com redução do pH para 8,55, verificou-se no final dos ensaios experimentais alta probabilidade de corrosão, devido à possível ruptura da película passivadora do aço, fazendo com que os potenciais tendessem para o estado de maior probabilidade de corrosão ativa, atingindo valores da ordem de -633 mV.

Nota-se que os resultados encontrados para o inibidor nitrito de sódio 2,5% evoluíram para valores muito mais eletropositivos se comparados com o ataque por cloretos.

O teor de 2,5% do inibidor de nitrito de sódio possuía antes da carbonatação medidas de potenciais da ordem de -184 mV atingindo valores da ordem -85 mV, o que indica estado de menor probabilidade de corrosão, provavelmente de passivação, realçando o forte efeito inibidor desse aditivo.

Os resultados das medidas de potenciais de corrosão para o inibidor molibdato de sódio 1% mostram que os valores de potenciais para este aditivo são mais eletropositivos em comparação ao sistema com cloretos. Os valores de potenciais para o teor de 1% de inibidor, depois da carbonatação, foram de -14 mV. Essa medida indica um estado de menor probabilidade de corrosão, indicativo de passivação do aço. Se comparado ao sistema de referência, que apresentou um potencial de -633 mV, são possíveis identificar um efeito significativamente positivo desse inibidor.

O teor de nitrito de cálcio 2,5% analisado apresentou ao final do ensaio medidas de potencial de -62 mV, enquanto o sistema referência apresentava -633 mV (estado indicativo de corrosão ativa). Conforme os resultados obtidos, pode-se identificar também um efeito inibidor pronunciado desse aditivo.

Comparando-se os resultados obtidos para as amostras com o inibidor base tanino 1%, pode-se observar que o teor analisado possui valores muito mais eletronegativos de potenciais que os mostrados para o ataque por cloretos.

Para esse teor de 1% de tanino, os valores de potenciais após o ataque pelo CO₂ indicaram medidas correspondentes a um estado de probabilidade de corrosão ativa, equivalente a medidas da

ordem de -658 mV. Não houve, portanto, efetiva inibição da corrosão por carbonatação pelo aditivo. À medida que eram monitoradas as amostras com tanino por maior tempo, verificava-se que este aditivo aderiu-se às paredes do recipiente da célula eletroquímica de corrosão (que continha a solução aquosa), formando um corpo de fundo e impedindo que ocorresse maior contato e penetração do tanino à superfície metálica. Provavelmente, isso fazia com que o filme de proteção formado apresentasse defeitos, tornando-se assim suscetível ao ataque por agentes agressivos. As medidas de potenciais para este inibidor são discretamente superiores ao apresentado pelo sistema de referência, que também foi atacado por CO_2 , e que possui medidas da ordem de -633 mV.

O teor de amina de 1% apresentou valores de potenciais que se encontram na região de menor probabilidade de corrosão ao final do ensaio, apresentando valores mais positivos de potenciais do que a amostra antes do ataque, com valores da ordem de -86 mV, enquanto o de referência já apresentou ao final do ensaio, conforme comentado, resultados de processo corrosivo instalado, com medidas da ordem de -633 mV.

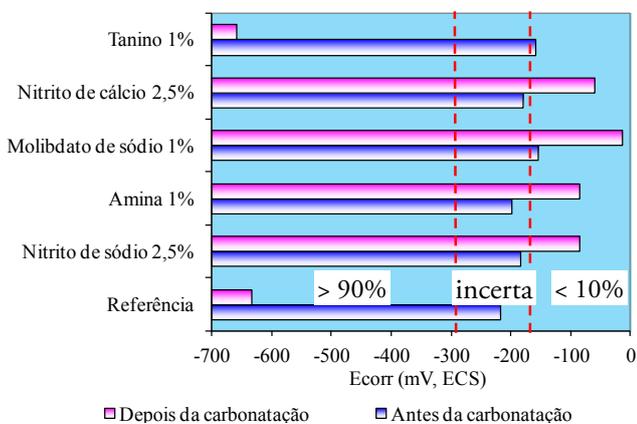


Figura 2 - Potencial de corrosão eletroquímica variando com os teores de inibidores otimizados. Situação: barras atacadas por carbonatação (Medidas feitas com eletrodo de referência de calomelano saturado – ECS).

TAXA DE CORROSÃO ESTIMADA ATRAVÉS DA TÉCNICA DE RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO SOB A AÇÃO DE CLORETOS

Os resultados médios das medidas de taxa de corrosão (I_{corr}) para as barras ensaiadas foram

plotados em gráficos do tipo taxa de corrosão versus variação do teor de cloretos para os diversos inibidores de corrosão. Os resultados obtidos são apresentados a seguir na Figura 3.

Como critério de avaliação dos valores da taxa de corrosão como citado anteriormente para o estudo exploratório, adotou-se o proposto por Andrade e Alonso (2001).

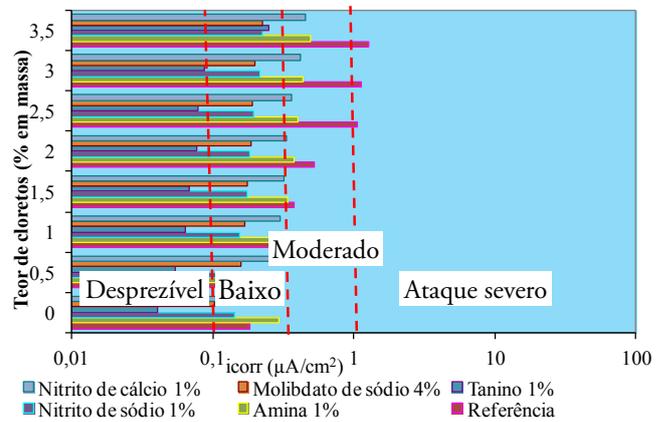


Figura 3 - Taxa de corrosão eletroquímica variando com a concentração de cloretos para os inibidores tomados em seus teores otimizados. Situação: barras atacadas por cloretos (Medidas feitas com eletrodo de referência de calomelano saturado – ECS).

Os valores das taxas de corrosão para as amostras de referência em concentrações de cloretos até (1,5%) mostraram um grau de corrosão “desprezível” conforme critérios estabelecidos por Andrade e Alonso (2000). No entanto, à medida que se acrescentavam cloretos, o sistema de referência demonstrava uma tendência de evolução da taxa de corrosão ao longo do ensaio para uma zona de corrosão ativa, até atingir no final das medidas experimentais valores da ordem de $1,28 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (com 3,5% de cloretos). O valor da taxa de corrosão foi aumentado em cerca de sete vezes ao final do ensaio.

Para as amostras onde foram utilizados os inibidores de corrosão de base nitrito de sódio 1%, observa-se que os valores das taxas de corrosão permaneceram até o final do período de ensaio em uma zona em que o grau de corrosão é considerado “baixo”. Os valores das medidas da taxa de corrosão no final do ensaio foram da ordem de $0,22 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, portanto, significativamente menores do que o sistema referência, demonstrando a sua eficiência de inibição para todas as concentrações de cloretos analisadas.

As amostras de referência e com o inibidor de base molibdato de sódio 4%, no início das medidas experimentais, apresentavam taxas de corrosão similares, que só diferenciam após o acréscimo de cloretos, comprovando a efetiva inibição deste aditivo.

Destaca-se que o teor de 4% do inibidor molibdato de sódio, atingiu-se valores de 0,22 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ na concentração de 3,5% de cloretos, o que denota um grau de corrosão baixo no final do ensaio, e possui valores inferiores que o apresentado para o sistema de referência. Prontamente, pode-se afirmar que para esse teor houve inibição efetiva para concentrações de cloretos até 3,5%.

Para o inibidor nitrito de cálcio a 1%, as amostras demonstraram uma tendência de permanecerem em uma zona em que o grau de corrosão pode ser considerado “baixo”, mesmo com o acréscimo das concentrações de cloretos. No início das medidas experimentais, as amostras apresentaram taxas de corrosão superiores ao sistema de referência. A partir do acréscimo de maiores concentrações de cloretos suas taxas de corrosão tornaram-se relativamente menores que as apresentadas pelo sistema referência, comprovando a sua eficiência inibidora.

O teor de 1% de tanino apresentou inibição efetiva nas concentrações de cloretos até 3,5%. Ao longo do ensaio verificou-se que as amostras com tanino oscilaram entre um grau de corrosão desprezível a baixo, permanecendo assim até o final do ensaio, onde atingiu respectivamente, valores da ordem de 0,25 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, enquanto a referência apresentou 1,28 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (com 3,5% de cloretos).

As amostras com o inibidor de base amina 1%, no início das medidas experimentais, apresentavam taxas de corrosão superiores ao sistema de referência. Contudo, a partir do acréscimo de maiores concentrações de cloretos suas taxas de corrosão tornaram-se relativamente menores que as apresentadas pelo sistema referência, principalmente a partir de 1% de cloretos, comprovando a sua eficiência inibidora, reduzindo o processo corrosivo. Esse inibidor permaneceu durante todo o período de ensaio em uma zona correspondente a um grau de corrosão considerado baixo, com valores da ordem de 0,49 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

TAXA DE CORROSÃO ESTIMADA ATRAVÉS DA TÉCNICA DE RESISTÊNCIA DE POLARIZAÇÃO SOB A AÇÃO DE CARBONATAÇÃO

Os resultados médios das medidas de taxa de corrosão (I_{corr}) para as barras ensaiadas foram plotados em gráficos do tipo taxa de corrosão versus teores dos inibidores de corrosão estudados. Os resultados obtidos são apresentados a seguir na Figura 4.

Constatou-se ao final do ensaio que para as amostras de referência, o sistema demonstrou um comportamento correspondente a uma zona em que o grau de corrosão é considerado ativo, atingindo valores da ordem de 2,00 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Desta forma, pôde-se verificar que o valor da taxa de corrosão foi aumentado em aproximadamente 19 vezes ao final do ensaio.

Nota-se que para as amostras onde foi utilizado o inibidor de corrosão base nitrito de sódio 2,5%, observou-se que no final do período de ensaio este se encontrava em uma zona em que o grau de corrosão oscilava entre desprezível a “baixo”. Os valores das medidas da taxa de corrosão no final do ensaio para o teor de 2,5% de nitrito de sódio, foi da ordem de 0,10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ discretamente menor que o sistema referência.

As amostras com o teor de 1% de molibdato de sódio permaneceram ao final do período de ensaio com um grau de corrosão que pode ser considerado desprezível. Destaca-se que a medida obtida foi da ordem de 0,10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ao final do ensaio expressivamente inferior que o apresentado pelo sistema referência que foi de 2,00 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Para as amostras analisadas para o teor de nitrito de cálcio de 2,5%, os valores das taxas de corrosão foram de 0,15 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, expressivamente menores que o sistema referência que resultou em cerca de 2,00 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Em geral, as amostras permaneceram em uma zona em que o grau de corrosão pode ser considerado “baixo” ao final das medidas experimentais. Esse comportamento também pôde ser observado no caso do ataque por cloretos, confirmando a sua relevante capacidade de inibição.

O teor de 1% de tanino apresentou taxa de corrosão da ordem de 0,71 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ao final do ensaio, correspondente a uma zona em que o grau de corrosão é considerado moderado. Provavelmente a maior exposição ao ataque e defeitos na película

de proteção, fizeram com que os valores de taxa de corrosão para o inibidor base tanino 1% tendessem para corrosão ativa.

Em geral, o teor de amina de 1% apresentou valores da ordem de $0,30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, correspondente a uma zona em que o grau de corrosão é considerado baixo, inferior ao sistema referência.

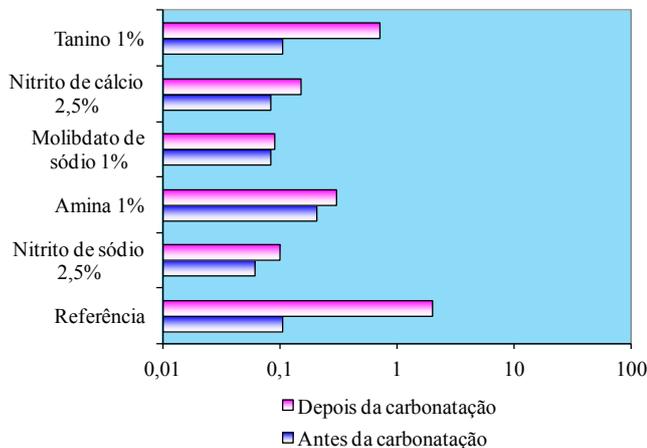


Figura 4 - Taxa de corrosão eletroquímica variando com os teores de inibidores para os aditivos tomados em seus teores otimizados. Situação: barras atacadas por carbonatação (Medidas feitas com eletrodo de referência de calomelano saturado – ECS).

PERDA DE MASSA E TAXA DE CORROSÃO GRAVIMÉTRICA SOB A AÇÃO DE CLORETOS

Neste sub-item são apresentados os resultados da perda de massa que expressam a quantidade de massa perdida dentro do período de indução e aceleração da corrosão, e ainda a taxa de corrosão gravimétrica para cloretos, expressando a velocidade com que o aço se dissolve dentro do período ativo de corrosão (Figuras 5 e 6).

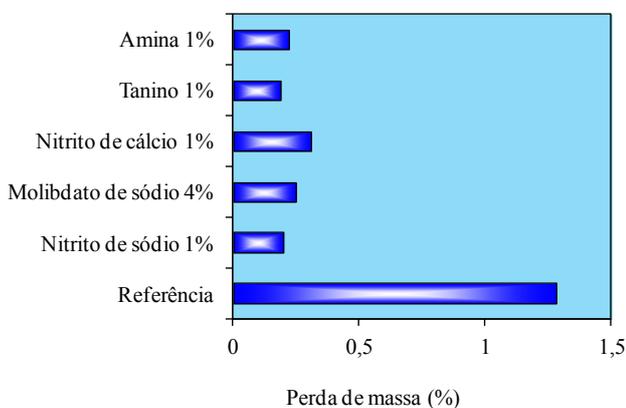


Figura 5 - Percentual de perda de massa para as barras submetidas à ação de cloretos.

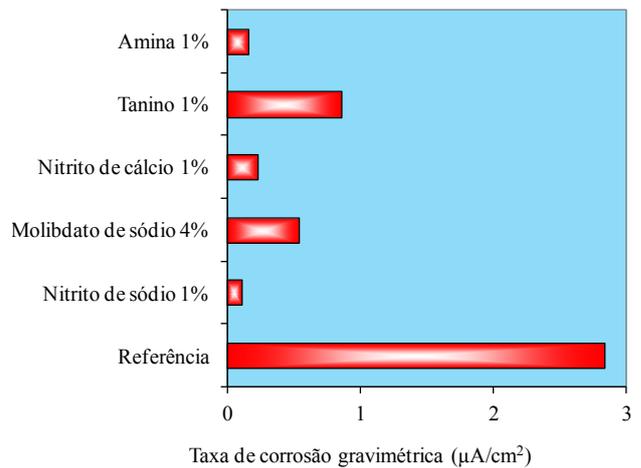


Figura 6 - Taxa de corrosão gravimétrica para as barras submetidas à ação de cloretos.

PERDA DE MASSA E TAXA DE CORROSÃO GRAVIMÉTRICA SOB A AÇÃO DE CARBONATAÇÃO

Para as barras submetidas à ação da carbonatação não foi possível determinar a taxa de corrosão. Em geral, as amostras não apresentaram corrosão ativa durante todo o período de ensaio, todavia, somente as amostras com tanino ao final do período apresentaram corrosão ativa.

EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO

As eficiências de corrosão para as amostras que foram atacadas por cloretos para todos os inibidores nas concentrações adotadas serão estimadas a seguir com base nos valores de taxa instantânea de corrosão obtida pela técnica de resistência de polarização. Adotou-se para estimativa da eficiência a Equação 1.

$$E_f = \frac{T_s - T_c}{T_s} * 100 \quad (\text{Equação 1})$$

onde:

E_f = eficiência, em porcentagem;

T_s = taxa de corrosão do sistema sem uso de inibidor;

T_c = taxa de corrosão do sistema com uso de inibidor

EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO PARA CLORETOS

A Figura 7 mostra os valores de eficiência para as soluções utilizadas nos ensaios atacadas por cloretos, considerando-se os resultados obtidos através da técnica de resistência de polarização.

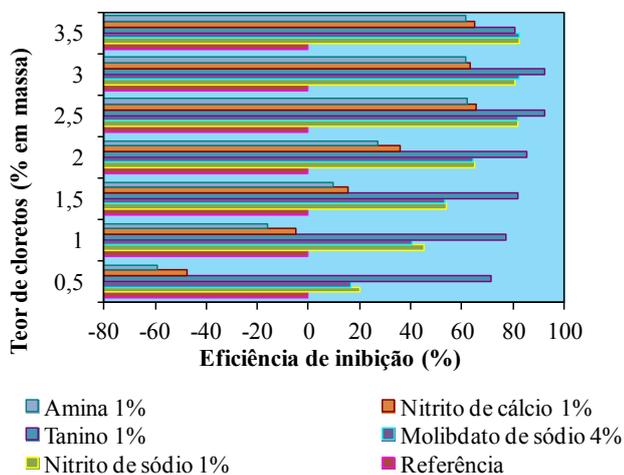


Figura 7 - Eficiência dos inibidores usando os valores de I_{corr} obtidos da técnica de resistência de polarização para as amostras atacadas por cloretos tomados em seus teores otimizados.

EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO PARA CARBONATAÇÃO

A Figura 8 mostra os valores de eficiência para as soluções utilizadas nos ensaios atacadas por carbonatação, considerando-se os resultados obtidos através da técnica de resistência de polarização.

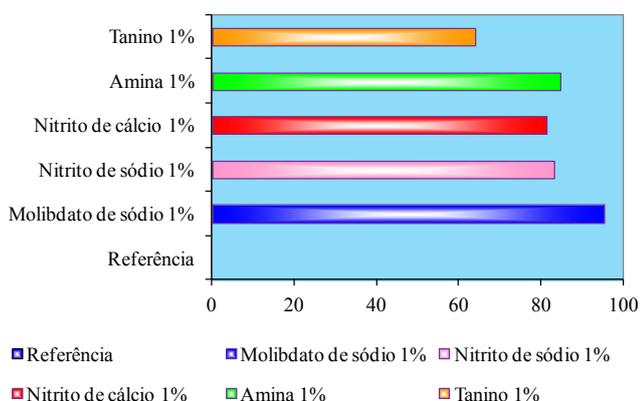


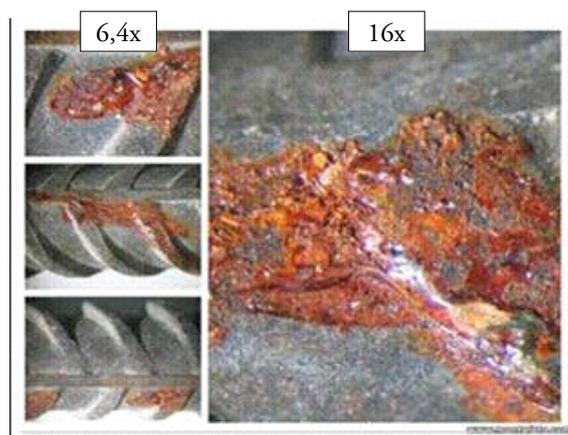
Figura 8 - Eficiência dos inibidores (em %) usando os valores de I_{corr} obtidos da técnica de resistência de polarização para as amostras atacadas por carbonatação tomados em seus teores otimizados.

Observa-se, a partir dos dados de eficiência, que todos os inibidores testados mostram potencial de combate da corrosão por carbonatação, sendo o que apresentou maior eficiência foi o molibdato de sódio (95,4%) e o menor o tanino (64%). Não se observa diferença expressiva entre as eficiências dos inibidores a base de nitrito e amina (~80%).

ANÁLISE VISUAL DAS BARRAS DE AÇO UTILIZANDO LUPA ESTEREOSCÓPICA PARA CLORETOS

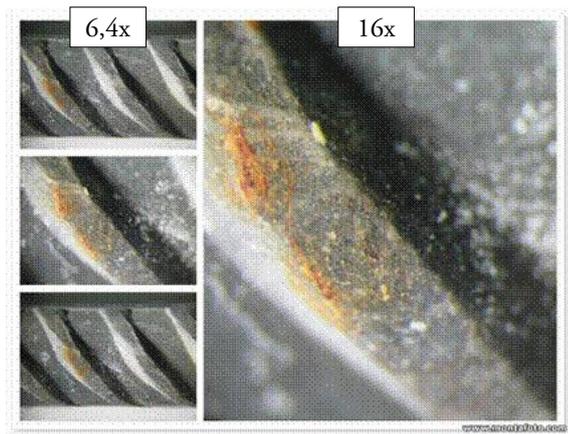
Após a realização dos ensaios de monitoramento eletroquímico, as barras de aço foram submetidas a uma análise visual por meio de lupa estereoscópica, com aumentos que variam de 6,4 a 16 vezes. Neste subitem são apresentadas algumas fotografias que mostram os principais aspectos visuais observados.

Para as amostras de referência, observou-se um maior grau de corrosão visual em comparação aos sistemas com inibidores. Este aspecto visual é coerente com os valores obtidos nos resultados eletroquímicos de taxa de corrosão ($1,28 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) e potencial de corrosão (-390 mV) para 3,5% de cloretos em massa ratificados por taxa de corrosão gravimétrica da ordem de $2,84 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Na Fotografia 1, pode-se verificar a deterioração da superfície metálica e a presença de produtos de corrosão com tonalidades alaranjadas e avermelhadas.



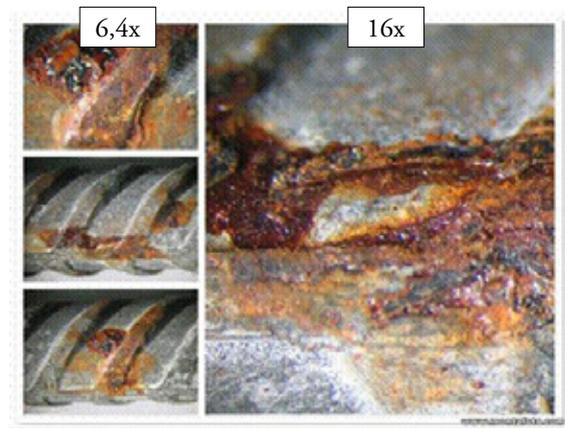
Fotografia 1 - Aspectos da barra de aço sem inibidor após corrosão induzida por cloretos. Aumentos de 6,4 e 16 vezes (Bolina, 2008).

Na Fotografia 2, pode ser visto que, aparentemente, a superfície do aço protegida por nitrito sódio a 1% encontra-se em um bom estado, apresentando discretamente produto de corrosão de coloração típica de ferrugem. A fotografia obtida está coerente com o resultado de taxa de corrosão eletroquímica apresentada de $0,22 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para a concentração de 3,5% de cloretos em massa e potencial de corrosão (-248 mV), bem como pela taxa de corrosão gravimétrica ($0,11 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) e eficiência de 82,6%.

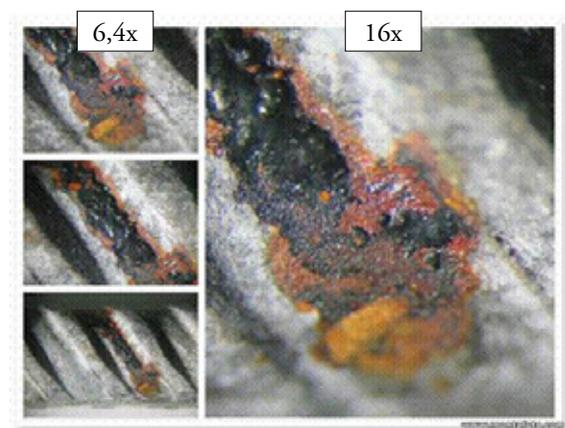


Fotografia 2 - Aspectos da barra de aço com inibidor nitrito de sódio 1% após corrosão induzida por cloretos. Aumentos de 6,4 e 16 vezes (Bolina, 2008).

Para os sistemas molibdato de sódio 4% e nitrito de cálcio 1%, pode-se visualizar nas Fotografias 3 e 4, do substrato escuro, afloram produtos de corrosão avermelhados e de cor ferruginosa. Os valores da taxa de corrosão eletroquímica indicam essa deterioração, apresentando valores da ordem de $0,22 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, potencial de corrosão de -310 mV e eficiência de 82,6% para o molibdato de sódio 4%; e para o nitrito de cálcio 1% a taxa obtida foi de $0,45 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, potencial de corrosão de -297 mV e eficiência de 64,9% na concentração de 3,5% de cloretos, ratificados pela taxa de corrosão gravimétrica. Para taxa de corrosão gravimétrica, os valores para molibdato de sódio 4% e nitrito de cálcio 1% foram, respectivamente de $0,54$ e $0,23 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

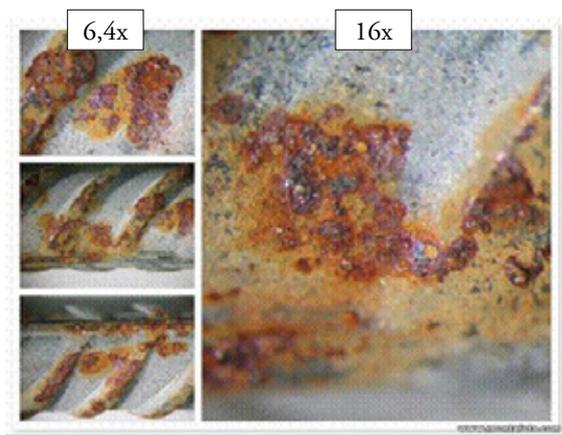


Fotografia 3 - Aspectos da barra de aço com inibidor molibdato de sódio 4% após corrosão induzida por cloretos. Aumentos de 6,4 e 16 vezes (Bolina, 2008).



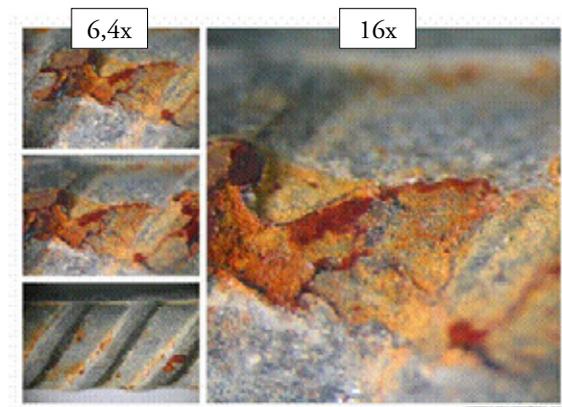
Fotografia 4 - Aspectos da barra de aço com inibidor nitrito de cálcio 1% após corrosão induzida por cloretos. Aumentos de 6,4 e 16 vezes (Bolina, 2008).

Nas Fotografias 5 e 6, para os sistemas com tanino e amina, ambos a 1%, respectivamente, observa-se uma superfície irregular com crostas de produtos de corrosão de coloração marrom amarelada, típica de ferrugem. O aspecto visual pode ser confirmado a partir dos valores obtidos na concentração de 3,5% de cloretos para taxa de corrosão eletroquímica, onde sistema com tanino 1% e amina 1%, apresentaram medidas respectivamente de $0,25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $0,49 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, confirmadas também pela taxa de corrosão gravimétrica ($0,86 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e $0,16 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) e eficiência (80,6% e 61,8%). Os resultados para o potencial de corrosão foram respectivamente, da ordem de -455 mV e -294 mV.



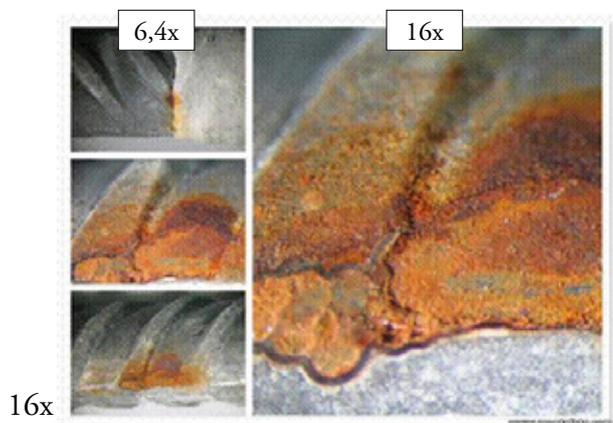
Fotografia 5 - Aspectos da barra de aço com inibidor a base tanino 1% após corrosão induzida por clorets. Aumentos de 6,4 e 16 vezes (Bolina, 2008).

do sistema de referência foram as que apresentaram o maior grau de deterioração, confirmando o valor que foi obtido nos resultados de potencial de corrosão (-633 mV).



Fotografia 7 - Aspectos da barra de aço de referência, sem inibidor, após corrosão induzida por carbonatação. Aumentos de 6,4 e 16 vezes (Bolina, 2008).

As Fotografias 8 e 9, referentes às soluções a 1% de nitrito de sódio e de molibdato de sódio, respectivamente, apresentam a superfície metálica aparentemente em bom estado, isenta de produtos de corrosão. Visualmente, as barras do sistema de molibdato de sódio 1% não apresentaram grau de deterioração, confirmando o que foi obtido nos resultados de potencial de corrosão (-14 mV) e eficiência (95,4%).

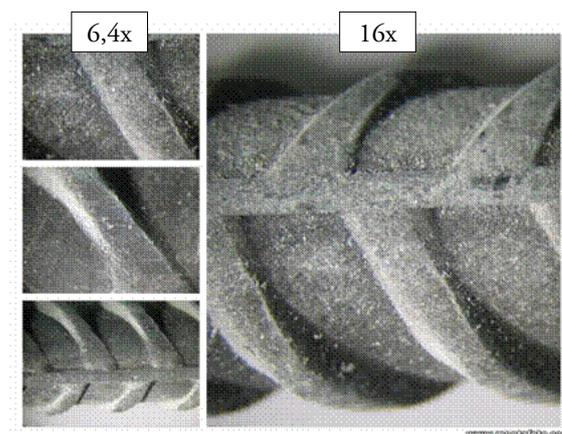


Fotografia 6 - Aspectos da barra de aço com inibidor a base amina 1% após corrosão induzida por clorets. Aumentos de 6,4 e 16 vezes (Bolina, 2008).

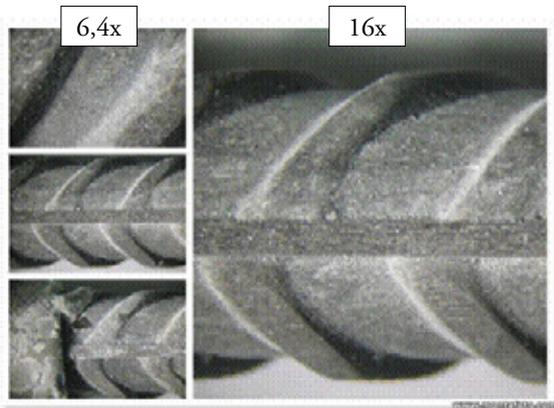
ANÁLISE VISUAL DAS BARRAS DE AÇO UTILIZANDO LUPA ESTEREOSCÓPICA PARA CARBONATAÇÃO

Após a realização dos ensaios de monitoramento eletroquímico, as barras de aço onde se utilizaram os inibidores, tomados em seus teores otimizados, foram submetidas a uma análise visual criteriosa por meio de lupa estereoscópica, com aumentos que variam de 6,4 a 16 vezes. Neste sub-ítem são apresentadas algumas fotografias que mostram os principais aspectos visuais observados na superfície das barras de aço ao final do experimento.

Na Fotografia 7, para o sistema de referência (sem inibidor) observam-se produtos de corrosão de coloração típica de ferrugem convencional sobre a superfície do aço. Visualmente, as barras

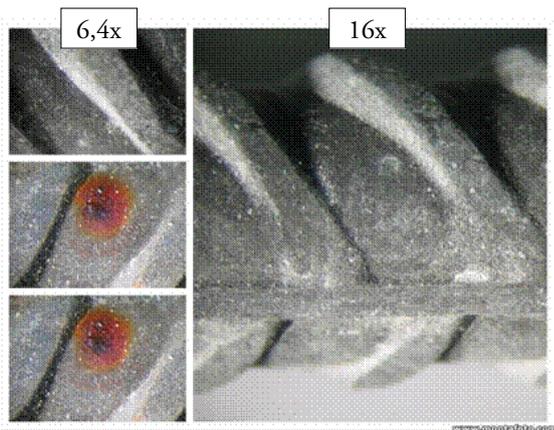


Fotografia 8 - Aspectos da barra de aço com inibidor nitrito de sódio 1% após corrosão induzida por carbonatação. Aumentos de 6,4 e 16 vezes (Bolina, 2008).



Fotografia 9 - Aspectos da barra de aço com inibidor molibdato de sódio 1% após corrosão induzida por carbonatação. Aumentos de 6,4 e 16 vezes (BOLINA, 2008).

Referente ao nitrito de cálcio 1%, pode-se visualizar na Fotografia 10 um produto de corrosão de coloração marrom amarelada e de incidência bastante localizada sobre a superfície metálica. Fora esse fato, as condições gerais da superfície do aço são boas. Esse aspecto pode ser confirmado, pelos resultados obtidos de potencial de corrosão de (-68 mV) e eficiência (81,3%).

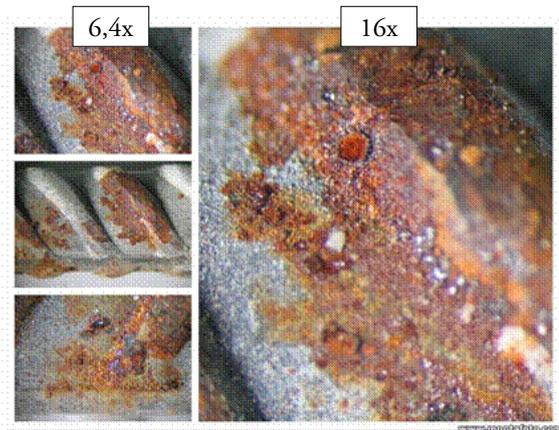


Fotografia 10 - Aspectos da barra de aço com inibidor nitrito de cálcio 1% após corrosão induzida por carbonatação. Aumentos de 6,4 e 16 vezes (Bolina, 2008).

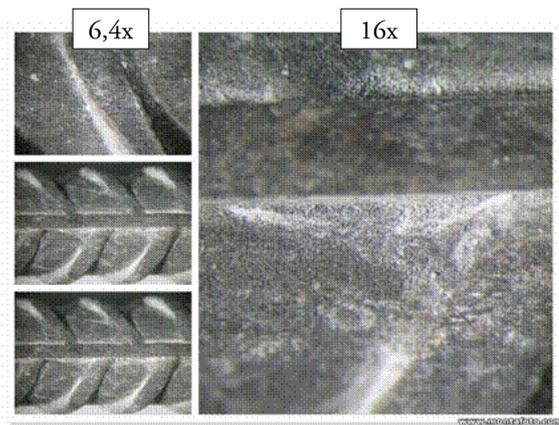
Já na Fotografia 11, que se refere ao sistema com tanino 1%, podem ser visualizados produtos de corrosão amarelados ao longo de boa parte da superfície do aço. O aspecto visual se mostrou bem pronunciado e está em conformidade com o desempenho desse inibidor medido pelas técnicas eletroquímicas, onde os resultados obtidos de eficiência foram os mais baixos (64%), potencial de corrosão de -658 mV.

Em relação à amina 1%, pode-se observar na Fotografia 12 que a superfície metálica encon-

tra-se aparentemente em bom estado, isenta de produtos de corrosão. Esse aspecto é confirmado pelos resultados obtidos de eficiência (84,8%) potencial de corrosão de -86 mV.



Fotografia 11 - Aspectos da barra de aço com inibidor a base tanino 1% após corrosão induzida por carbonatação. Aumentos de 6,4 e 16 vezes (Bolina, 2008).



Fotografia 12 - Aspectos da barra de aço com inibidor a base amina 1% após corrosão induzida por carbonatação. Aumentos de 6,4 e 16 vezes (Bolina, 2008).

CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste programa experimental para as variáveis, condições de ensaio e materiais adotados, podem-se obter as conclusões e considerações, listadas a seguir.

Os inibidores de corrosão utilizados na presente pesquisa apresentaram diferenças significativas quando comparada à solução referência.

Quanto aos potenciais de corrosão, os inibidores nitrito de sódio (1%) apresentaram melhor comportamento preventivo no tocante ao ataque por cloretos, e o tanino mostrou-se insatisfatório quanto ao comportamento dos potenciais em ambientes contendo cloretos.

Em relação à taxa de corrosão eletroquímica estimada através da técnica de resistência de polarização para amostras submetidas ao ataque por cloretos, com base no conjunto de resultados obtidos, o nitrito de sódio se destacou em termos de desempenho em relação ao demais.

Em relação à taxa de corrosão gravimétrica para amostras submetidas ao ataque por cloretos, a menor taxa foi obtida para o nitrito de sódio a 1% e a maior para o tanino a 1%.

Os resultados apresentados do estudo de potencial de corrosão para carbonatação indicaram em linhas gerais que todos inibidores estudados (nitrito de sódio, nitrito de cálcio, molibdato de sódio e amina) exceto o tanino apresentaram boa capacidade de inibição da corrosão frente à carbonatação.

Os resultados de taxa de corrosão eletroquímica estimada através da técnica de resistência de polarização para as barras submetidas à ação de carbonatação ressaltaram o bom desempenho dos nitritos, assim como o do molibdato de sódio.

O inibidor molibdato de sódio 1%, no tocante ao ataque por carbonatação, apresentou a rigor um desempenho geral superior em relação aos outros inibidores. Todavia, o elevado custo finan-

ceiro desse inibidor pode inviabilizá-lo para empregos práticos pelo seu alto custo unitário. Levando-se em consideração a questão econômica, com base no custo unitário referido anteriormente e nos teores de inibidores, procedendo-se uma análise do custo-benefício por meio de informações dos fabricantes, os demais aditivos possuem custos relativamente inferiores ao apresentado pelo molibdato de sódio praticados no mercado e também apresentam bom comportamento diante do ataque por carbonatação.

Os resultados de taxa de corrosão gravimétrica indicam positivamente o desempenho dos inibidores de corrosão para amostras submetidas à carbonatação, exceto para o tanino que apresentou menor eficiência de proteção até mesmo se comparado a referência.

Considerando as potencialidades dos inibidores de corrosão estudados, nitrito de sódio, nitrito de cálcio, molibdato de sódio, amina e tanino, os aditivos que apresentaram alta eficiência e baixo custo baseado nos parâmetros eletroquímico e gravimétrico quando submetidos ao ataque por cloretos foram os nitritos e para carbonatação (nitritos e molibdato de sódio), se comparados aos demais (Tabelas 1 e 2).

Tabela 1 - Resultado global dos inibidores avaliados em suas potencialidades para cloretos.

| Inibidor | E_{corr} (mV) | I_{corr} ($\mu A/cm^2$) | Taxa de corrosão gravimétrica ($\mu A/cm^2$) | Eficiência (%) | Custo (R\$/Kg/teor) |
|-----------------------|-----------------|-----------------------------|--|----------------|---------------------|
| Nitrito de sódio 1% | -248,00 | 0,22 | 0,11 | 82,60 | 24,00 |
| Nitrito de cálcio 1% | -297,00 | 0,45 | 0,23 | 64,90 | 2,44 |
| Molibdato de sódio 4% | -310,00 | 0,22 | 0,54 | 82,60 | 2032,00 |
| Tanino 1% | -455,00 | 0,25 | 0,86 | 80,60 | 3,28 |
| Amina 1% | -294,00 | 0,49 | 0,16 | 61,80 | 17,13 |

Tabela 2 - Resultado global dos inibidores avaliados em suas potencialidades para carbonatação.

| Inibidor | E_{corr} (mV) | I_{corr} ($\mu A/cm^2$) | Eficiência (%) | Custo (R\$/Kg/teor) |
|------------------------|-----------------|-----------------------------|----------------|---------------------|
| Nitrito de sódio 2,5% | -85,00 | 0,10 | 95,00 | 60,00 |
| Nitrito de cálcio 2,5% | -62,00 | 0,15 | 92,30 | 6,10 |
| Molibdato de sódio 1% | -14,00 | 0,10 | 95,40 | 508,00 |
| Tanino 1% | -658,00 | 0,71 | 64,00 | 3,28 |
| Amina 1% | -86,00 | 0,30 | 84,80 | 17,13 |

REFERÊNCIAS

- Alonso, C.; Andrade, C.; Argiz, C.; Malric, B. $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ as inhibitor of corroding reinforcement in carbonated concrete. *Cement and Concrete Research*, vol. 26, nº 03, p.405-415, 1996.
- American Society for Testing and Materials. ASTM C 876/91 (Reapproved 1999): Standard test method for half-cell potentials of uncoated reinforcing steel in concrete. *Annual Books of ASTM Standards*, v.03.02, p.11-16, Philadelphia, 2003.
- American Society for Testing and Materials. ASTM (Reapproved 1999): Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens - G1-90. *Annual Books of ASTM Standards*, v.03.02, p.15-22, Philadelphia, 2000.
- Andrade, C.; Alonso, C. On-site measurements of corrosion rate of reinforcements. *Construction and Building Materials*. v.15, p. 141-145, (2001).
- Bolina, C.C. Inibidores de corrosão: Avaliação do desempenho frente à corrosão de armaduras induzida por carbonatação e cloretos. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2008.
- Cascudo, O. Influência das características do aço carbono destinado ao uso como armaduras para concreto armado no comportamento frente à corrosão. 2000. 310 f. Tese (Doutorado em Engenharia) -Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, São Paulo, 2000.
- Freire, K.R.R. Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão em armaduras de concreto. 2005. 211 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- Helene, P.R.L. Manual para reparo, reforço e proteção de estruturas de concreto. 2. ed., São Paulo, Pini, 1992.
- Mennucci, M. M. Avaliação da potencialidade de aditivos inibidores de corrosão do aço carbono CA-50 usado como armadura de estruturas de concreto. Dissertação de Mestrado, IPEN, São Paulo, 2006. 118 p.