

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão para concretos em ambientes contaminados com dióxido de carbono e cloretos

Cristiane Resende^a, Adriano F. Diniz^b, Patricia B. Martelli^c, Alysson H. S. Bueno^d

Abstract

The objective of this study was to evaluate, through electrochemical techniques, the behavior and efficiency of three corrosion inhibitors for concrete in marine environments and pollution from carbon dioxide (CO₂). The synthetic inhibitor of sodium nitrite (NTS) and the commercial inhibitors nitrite salts (SNI) and organic and inorganic compounds (COI) were tested at concentrations of 2, 3 and 4% m.V⁻¹. Electrochemical tests were carried out to assess the effectiveness of inhibitors against corrosion caused by chloride ions along with the effect of carbon dioxide gas. In these tests, a simulated pore solution (SPS) was used, which represents the electrochemical characteristics of the concrete, adding chloride and bubbling the CO₂ gas until the achievement of a pH near 7. This procedure was used to simulate the carbonation of the concrete. In environments with CO₂, where there was a drop in pH to around 7, the inhibitors NTS and SNI showed a small passivation domain. This occurred for the inhibitor NTS in all tested concentrations and with the SNI inhibitor it occurred in concentrations above 2%. For the COI inhibitor, the steel showed active dissolution in all tested concentrations, i.e., a passivation domain was not observed in these conditions with CO₂ gas. Impedance tests showed less resistance to polarization for the solutions with CO₂.

Keywords: Carbonation; Concrete; Corrosion Inhibitors; Simulated Pore Solution.

Resumo

O objetivo deste trabalho foi avaliar, através de técnicas eletroquímicas, o comportamento e a eficiência de três inibidores de corrosão para concreto em ambientes marinhos e com poluição por dióxido de carbono (CO₂). O inibidor sintético nitrito de sódio (NTS) e os inibidores comerciais sais de nitrito (SNI) e compostos orgânicos e inorgânicos (COI) foram testados nas concentrações 2, 3 e 4% m.V⁻¹. Ensaios eletroquímicos foram realizados para avaliar a eficácia dos inibidores contra a corrosão causada por íons cloreto juntamente com o efeito de gás carbônico. Nestes testes, empregou uma solução simuladora de poros (SSP) que representa as características eletroquímicas do concreto, adicionando o cloreto e borbulhando o gás CO₂ até a obtenção de pH próximo de 7. Este procedimento foi utilizado para simular a carbonatação do concreto. Em ambientes com CO₂, onde ocorreu a queda do pH próximo de 7, os inibidores NTS e SNI apresentaram um pequeno domínio de passivação. Para o inibidor NTS isto ocorreu em todas as concentrações testadas e com o inibidor SNI ocorreu em concentrações acima de 2%. Para o inibidor COI, o aço apresentou dissolução ativa em todas as concentrações testadas, ou seja, não foi observado domínio de passivação nestas condições

^a MSc., Ciências, FQMat - UFSJ

^b Graduando, Engenharia Mecânica - UFSJ

^c DSc., Química - DCNAT/UFSJ

^d DSc., Engenheiro Mecânico - DEMEC/UFSJ

com o gás CO₂. Os ensaios de Impedância apresentaram menor resistência à polarização para as soluções com CO₂.

Palavras-chave: Carbonatação; Concreto; Inibidores de Corrosão; Solução Simuladora de Poros.

Introdução

O concreto é o material mais difundido no setor da construção civil, devido às suas características benéficas na execução de obras. Dentre essas características, destaca-se a durabilidade, uma vez que é responsável pela elevada vida útil das estruturas de concreto. Devido a esse fato, estudos relacionados à composição e durabilidade do concreto estão sendo constantemente realizados (1 - 8).

Para alguns autores (9, 10), a corrosão das armaduras lidera a incidência das manifestações patológicas que ocorrem em estruturas de concreto. O fenômeno da corrosão, além de diminuir a seção das barras de aço, ainda causa a fissuração e deformações na estrutura devido à formação de óxidos e hidróxidos de ferro ao redor da barra (11).

A armadura é protegida da corrosão quando se mantém o pH alcalino, possibilitando assim a formação do filme passivo, que é muito aderente ao aço, compacto e contínuo. Para o início da corrosão, esta película protetora deve ser destruída e isso pode ser feito, principalmente, pelo ataque de cloretos no aço (água do mar, degelo, areia, aditivos, etc.); por carbonatação do concreto devido à reação com o dióxido de carbono, o que provoca redução da alcalinidade do concreto; por contaminação de ácido sulfídrico que ataca o ferro da armação (8).

Um agravante para a deterioração de estruturas de concreto é o efeito combinado de cloretos e carbonatação. O dióxido de carbono (CO₂) presente na atmosfera reage, na presença de umidade, com os produtos de hidratação do cimento, formando produtos de menor alcalinidade que os compostos originais do concreto, desencadeando o fenômeno conhecido como Carbonatação (11). Quando tem-se o desencadeamento do fenômeno corrosivo, em algum momento da vida útil da estrutura, é necessário uma intervenção, de modo a reparar as condições iniciais, protetoras da seção concreto/armadura (12).

O uso de inibidores de corrosão tem sido uma possível solução para diminuir ou evitar a corrosão da armadura em concreto exposto a ambientes agressivos (13). A eficiência de proteção oferecida pelos inibidores depende dos metais e ligas, bem como da severidade do meio. Os inibidores de corrosão formam uma barreira ou filme na superfície do material, impedindo ou retardando as reações de corrosão (14).

O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento dos inibidores de corrosão de concreto Nitrito de Sódio, Sais de Nitrito e Compostos Orgânicos e Inorgânicos frente a ambientes agressivos contendo dióxido de carbono (CO₂) e íons cloretos.

Metodologia

Foram testadas 2 amostras comerciais de aditivos e uma amostra de aditivo laboratorial. A identificação e a composição químicas destes são apresentadas na Tabela 1:

Tabela 1 - Relação de aditivos inibidores de corrosão testados.

Identificação	Composição
NTS	Nitrito de Sódio
SNI	Sais de Nitrito
COI	Compostos Orgânicos e Inorgânicos

Com o intuito de reproduzir condições similares à do interior do concreto, uma solução sintética de poros foi preparada. Esta é composta por uma solução saturada de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), onde se adicionou ainda $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de hidróxido de sódio (NaOH) e $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de hidróxido de potássio (KOH), resultando em uma solução final de pH de 12,7 (2,11,15 - 18).

A solução saturada de ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) foi carbonatada borbulhando dióxido de carbono (CO_2), atingindo pH próximo de 7. Após o borbulhamento do CO_2 , a solução foi filtrada para remover o carbonato de cálcio (CaCO_3). Finalmente, a solução simuladora de poros foi poluída com cloreto de sódio (NaCl) na concentração de $3\% \text{ m.V}^{-1}$.

Ensaio eletroquímico

As medidas das curvas de polarização potenciodinâmica foram realizadas com um sistema de três eletrodos: eletrodo de calomelano saturado como referência, platina como contra-eletrodo e o eletrodo de aço previamente preparado como eletrodo de trabalho.

Para as medidas das curvas de polarização potenciodinâmica utilizou-se o potenciostato da marca AUTOLAB modelo μ AUTOLAB type III. As medidas foram realizadas para todas as soluções de teste. A velocidade de varredura adotada foi de $0,001 \text{ V.s}^{-1}$. A faixa de potencial aplicado foi de $-0,3 \text{ V}$ a $+1,0 \text{ V}$ e as medidas iniciaram-se no potencial de circuito aberto (OCP). Os dados foram adquiridos através do software NOVA 1.10. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente e as soluções mantiveram-se completamente aerada durante todo o ensaio.

As medidas de potencial em função do tempo foram realizadas nas soluções sem inibidor e com inibidor na concentração de 3% . As medidas foram feitas utilizando-se um multímetro da marca MINIPA modelo ET2020 e um eletrodo de calomelano saturado (ECS). A realização dessas medidas foi baseada na norma ASTM C - 876 (19).

As medidas de EIE foram realizadas potenciostaticamente no potencial de corrosão (E_{corr}) na faixa de frequências de 10 mHz a 100 kHz (20), aplicando-se tensão com amplitude de 5 mV e obtendo-se 6 medidas por década de frequência. Os eletrodos de aço foram imersos nas soluções de teste e as medidas de EIE foram realizadas após 1, 3 e 7 dias de imersão nas soluções de teste. O modelo de célula eletroquímica e o equipamento utilizado foram os mesmos adotados nos ensaios de curvas de polarização potenciodinâmica.

Resultados e discussão

Ensaio de potencial em função do tempo

A Figura 4 apresenta os resultados dos ensaios de potencial de corrosão em função do tempo para soluções com ausência e presença de inibidores na concentração de 3%, após borbulhamento de CO_2 .

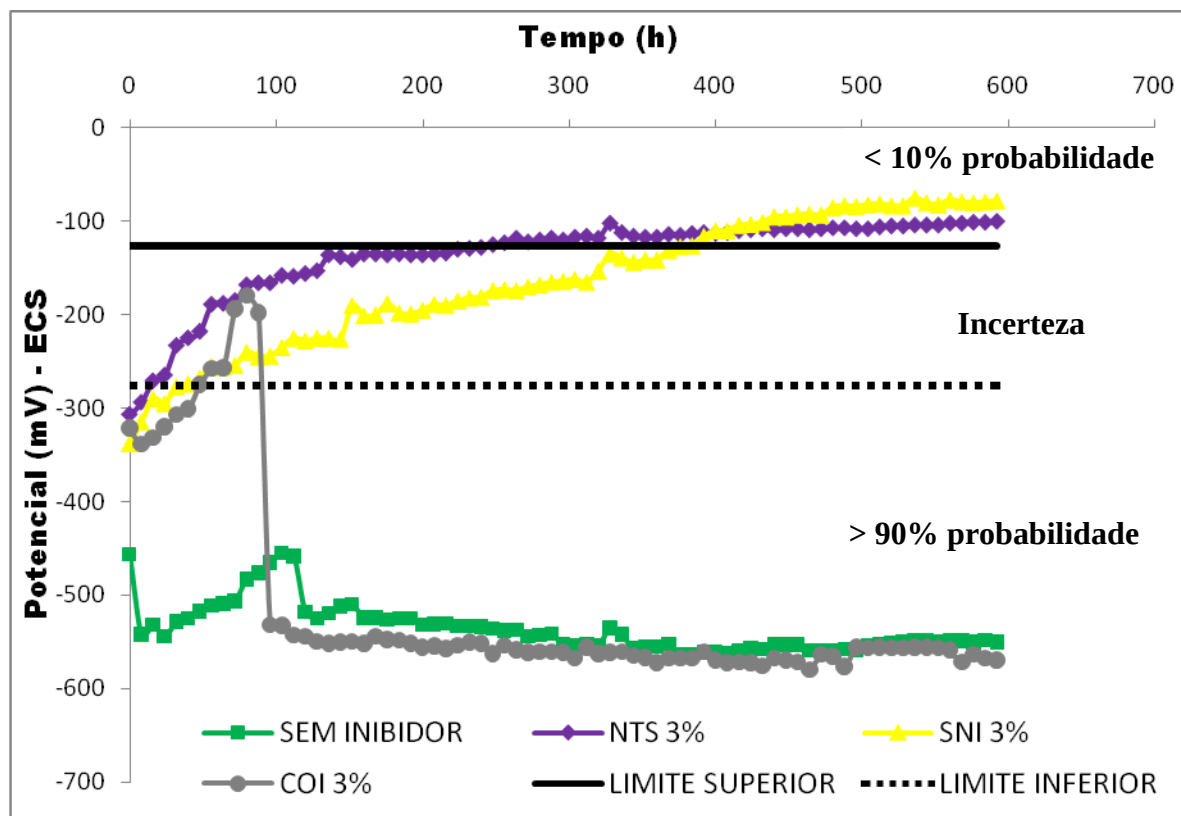


Figura 4 - Resultados de ensaios de potencial de corrosão em função do tempo realizados em SSP + NaCl 3% m.V⁻¹ sem inibidor e na presença de todos os inibidores testados, na concentração 3% m.V⁻¹, após o borbulhamento de CO_2 .

À partir da análise da Figura 4, pode-se notar que a amostra sem aditivo inibidor apresentou valores de potenciais que correspondem à região de maior probabilidade de corrosão, pelos critérios da ASTM C - 876 (19), da ordem de -550 mV, com redução do pH para 7.

A solução contendo o inibidor COI 3% m.V⁻¹ apresentou inicialmente um potencial de corrosão de -322 mV, onde a probabilidade de corrosão é maior que 90%, conforme critérios da ASTM C - 876 (19). Com o passar do tempo, esse potencial apresentou tendências de mudança para a região onde a corrosão pode ou não ocorrer. Contudo, após 96 horas de imersão, seus valores de potenciais baixaram atingindo, novamente, a região de probabilidade de corrosão maior que 90% com potencial de -532 mV, até alcançar um potencial final de -570 mV.

Os inibidores do tipo NTS e SNI, na concentração de 3% m.V⁻¹, apresentaram valores de potencial de corrosão na região onde a probabilidade de ocorrência de corrosão é menor que

10%. Inicialmente, o valor de potencial para estes inibidores, encontrava-se na região de maior probabilidade de corrosão. No entanto, à medida que o tempo passou esse potencial tendeu para valores mais positivos atingindo a região onde a probabilidade de corrosão é menor que 10%, com potencial de corrosão final de -100 mV e -78 mV para o NTS e SNI, respectivamente.

A Tabela 2 apresenta os valores dos potenciais de corrosão após o processo de estabilização.

Tabela 2 - Valores de potenciais de corrosão após 592 horas de imersão em solução, para todos os inibidores testados, na concentração de 3% m.V⁻¹.

Soluções testadas	pH	Potencial de corrosão após 592h (mV) (ECS)	Potencial de corrosão (mV) (ENH)
Com CO ₂ , sem inibidor	7,54	-550	-309
Com CO ₂ , NTS 3%	7,34	-100	141
Com CO ₂ , SNI 3%	7,53	-78	163
Com CO ₂ , COI 3%	7,63	-570	-329

Para todas as soluções sem inibidor e com o inibidor COI, a superfície do aço não apresentou condições termodinâmicas estáveis para o desenvolvimento do filme de óxido aderente na superfície do metal. Isto ocorreu porque para pH 7, os potenciais de corrosão se situaram dentro do domínio de corrosão com solubilidade para os íons Fe²⁺.

Para os inibidores NTS e SNI, mesmo com pH de 7, o potencial foi mais positivo que para as soluções com o inibidor COI e sem inibidor. Assim sendo, esses potenciais mais positivos proporcionaram que o potencial de corrosão do metal, para as soluções com inibidores à base de nitrito, se localizasse dentro do domínio de passivação com formação do óxido Fe₂O₃, segundo diagrama de Pourbaix (21). Os potenciais de corrosão para as soluções contendo os inibidores NTS e SNI, possivelmente, se localizaram dentro do domínio de passivação devido ao fato de que os inibidores à base de nitrito promovem os seguintes processos (11):

- Agem quimicamente oxidando os óxidos ferrosos a férricos (condição de passivação).
- Os íons nitrito adsorvem quimicamente à superfície do aço, fortalecendo assim a camada de passivação;
- Os defeitos na camada de passivação são revestidos com íons nitrito, existindo assim uma menor suscetibilidade ao ataque por íons agressivos.

No entanto, para o inibidor COI, não é possível inferir por qual motivo este foi ineficiente. Por se tratar de um inibidor comercial, não é possível saber exatamente a sua composição básica.

Ensaio de polarização eletroquímica

As Figuras 1, 2 e 3 apresentam as curvas de polarização catódicas e anódicas do aço 1020, obtidas nas soluções do tipo SSP + NaCl 3% m.V⁻¹ sem inibidor de corrosão e com os inibidores NTS, SNI e COI, nas concentrações de 2%, 3% e 4% m.V⁻¹, após o borbulhamento de gás CO₂.

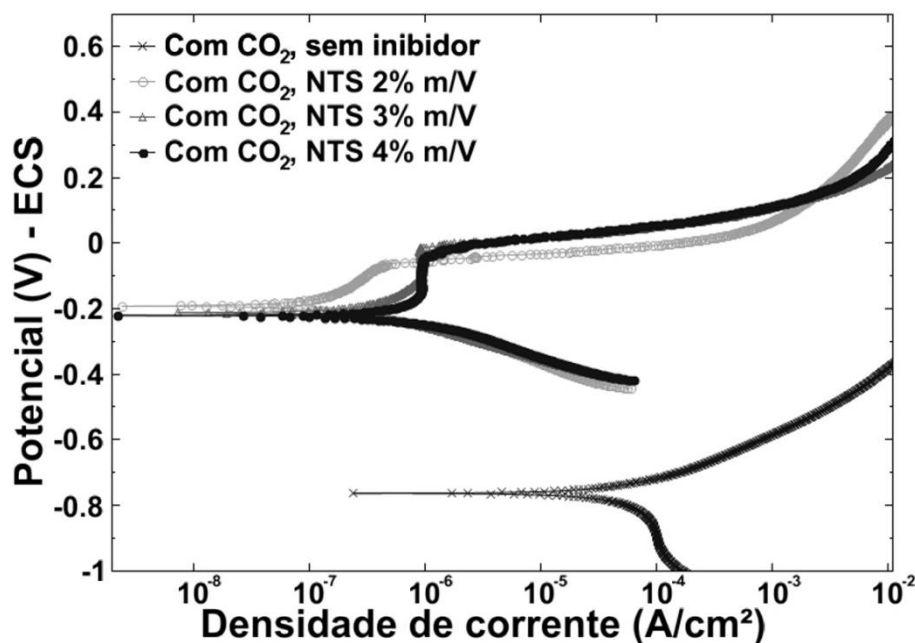


Figura 1 - Curvas de polarização anódica do aço 1020 em soluções de SSP + NaCl 3% m.V⁻¹ sem inibidor e SSP + NaCl 3% m.V⁻¹ + NTS 2%, 3% e 4% m.V⁻¹, com borbulhamento de gás CO₂, pH final 7.

Na Figura 1, pode-se observar que a solução em branco apresentou dissolução ativa, com potencial de corrosão de -761,5 mV. Neste caso, após borbulhar o gás carbônico ocorreu uma redução do pH para o valor de 7, não ocorrendo nenhum domínio de passivação. O domínio de passivação para a solução com inibidor na concentração de 2% m.V⁻¹ foi de 129,3 mV, para a solução com inibidor 3% m.V⁻¹ foi de 198,7 mV e para solução contendo 4% m.V⁻¹ de inibidor foi de 192,4 mV.

É possível observar que a adição do inibidor NTS promoveu a formação de um filme mais estável em relação à solução em branco. Isto pode ser comprovado pelo domínio de passivação observado nas curvas com inibidor.

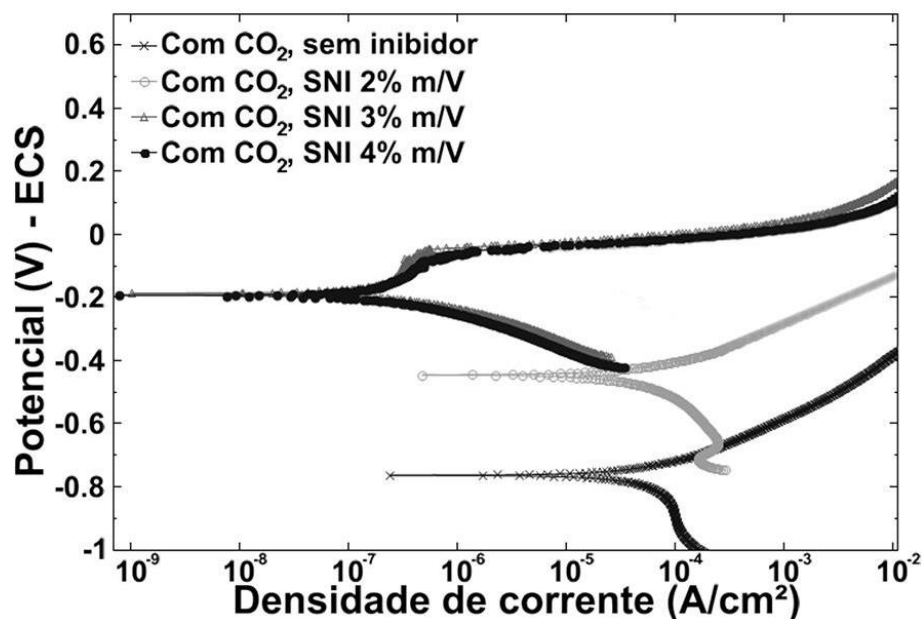


Figura 2 - Curvas de polarização anódica do aço 1020 em soluções de SSP + NaCl 3% m.V⁻¹ sem inibidor e SSP + NaCl 3% m.V⁻¹ + SNI 2%, 3% e 4% m.V⁻¹, com borbulhamento de gás CO₂, pH final 7.

A Figura 2 apresenta os resultados obtidos para as soluções contendo inibidor SNI. Como se trata de um inibidor comercial a base de nitrito, o comportamento observado para as curvas de polarização contendo este inibidor foi semelhante àqueles obtidos para o inibidor NTS.

A solução contendo SNI na concentração de 2% apresentou dissolução ativa, com potencial de corrosão de -443,7 mV, da mesma forma que a solução em branco, no entanto com um aumento do potencial de corrosão. Neste caso, após borbulhar o gás carbônico ocorreu uma redução do pH para o valor de 7, não ocorrendo nenhum domínio de passivação. O domínio de passivação para a solução com inibidor 3% m.V⁻¹ foi de 139,9 mV e para solução contendo 4% m.V⁻¹ de inibidor foi de 122,8 mV. É possível observar que a adição do inibidor SNI promoveu a formação de um filme mais estável em relação à solução em branco. Isto pode ser comprovado pelo domínio de passivação observado nas curvas com inibidor.

A comparação dos valores de domínio de passivação entre os inibidores NTS e SNI, mostrou que ambos os inibidores (sintético e comercial) apresentaram valores próximos para concentrações de 3% e 4% m.V⁻¹. Assim sendo, pode-se concluir que ambos os inibidores apresentam as mesmas condições termodinâmicas favoráveis à formação do filme passivo.

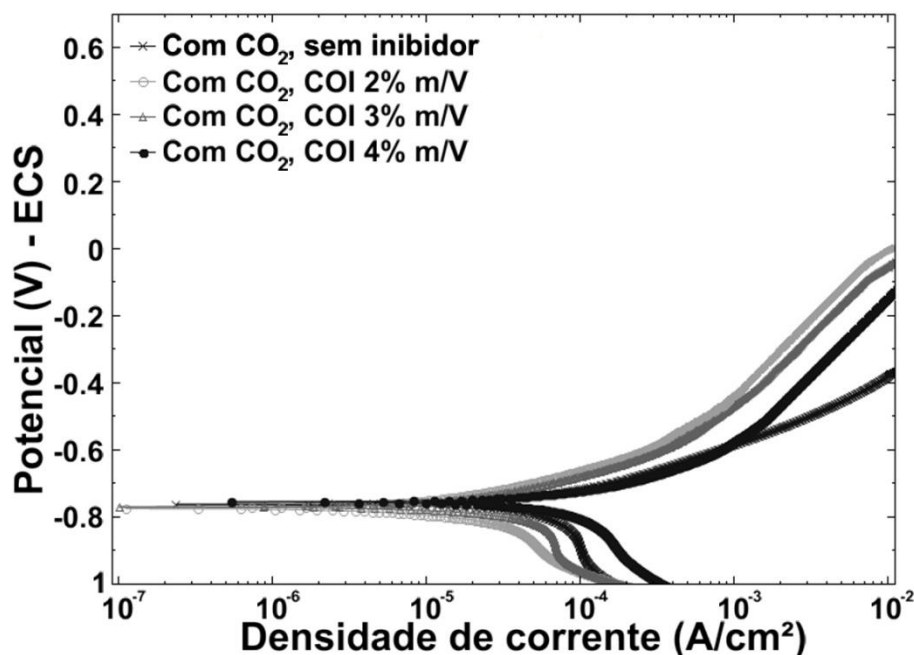


Figura 3 - Curvas de polarização anódica do aço 1020 em soluções de SSP + NaCl 3% m.V⁻¹ sem inibidor e SSP + NaCl 3% m.V⁻¹ + COI 2%, 3% e 4% m.V⁻¹, com borbulhamento de gás CO₂, pH final 7.

Na condição da Figura 3, a SSP + NaCl 3% m.V⁻¹ e SSP + NaCl 3% m.V⁻¹ + inibidor COI 3% m.V⁻¹, após o borbulhamento do CO₂, o pH final foi de 7. Desta forma, todos os potenciais de corrosão se situaram dentro do domínio de corrosão, segundo o diagrama equilíbrio eletroquímico para o sistema Fe/H₂O a 25 °C (21). Sendo assim, se situaram entre o potencial de equilíbrio H/H⁺ e o potencial de equilíbrio Fe/Fe²⁺. Neste caso, o aço sofreu efeito conjunto de dissolução ativa devido estar dentro do domínio de corrosão e redução de hidrogênio na superfície por estar abaixo da linha de equilíbrio H/H⁺.

Os resultados apresentados na Figura 3 mostram que, após o borbulhamento do gás carbônico (CO₂), o inibidor COI foi ineficiente para todas as concentrações testadas. As soluções com inibidor nas concentrações de 2% 3% e 4% m.V⁻¹ apresentaram comportamento similar ao apresentado pela solução sem inibidor. Pode-se concluir que provavelmente esse inibidor não desempenha sua função na presença de CO₂ juntamente com íons cloretos.

A concentração 3% m.V⁻¹ foi identificada como a melhor condição para os inibidores NTS e SNI, de acordo com o programa experimental utilizado. Sendo assim os ensaios de potencial em função do tempo e impedância eletroquímica foram realizados na melhor concentração de 3%.

Moreira (18) em seus estudos mostrou que os inibidores NTS, SNI e COI são eficientes em soluções na ausência de CO₂. Para o inibidor NTS, SNI e COI, na concentração de 3%, os domínios de passivação encontrado para as soluções na ausência de CO₂ foram, respectivamente, 1079,0 mV, 1029,5 mV e 1023,5 mV. Comparando esses resultados com a presente pesquisa, é possível notar que para os inibidores NTS e SNI ocorreu uma redução nos domínios de passivação para as soluções com CO₂. Para o inibidor COI o comportamento foi ainda mais negativo, pois na presença de CO₂ nem foi possível a formação de um filme passivo estável.

Ensaio de impedância eletroquímica

Na Figura 5 é possível observar os resultados de EIE para o sistema eletrodo de aço imerso após 1, 3 e 7 dias, em solução sintética de poros (SSP), com NaCl, sem inibidor, após o borbulhamento de CO_2 .

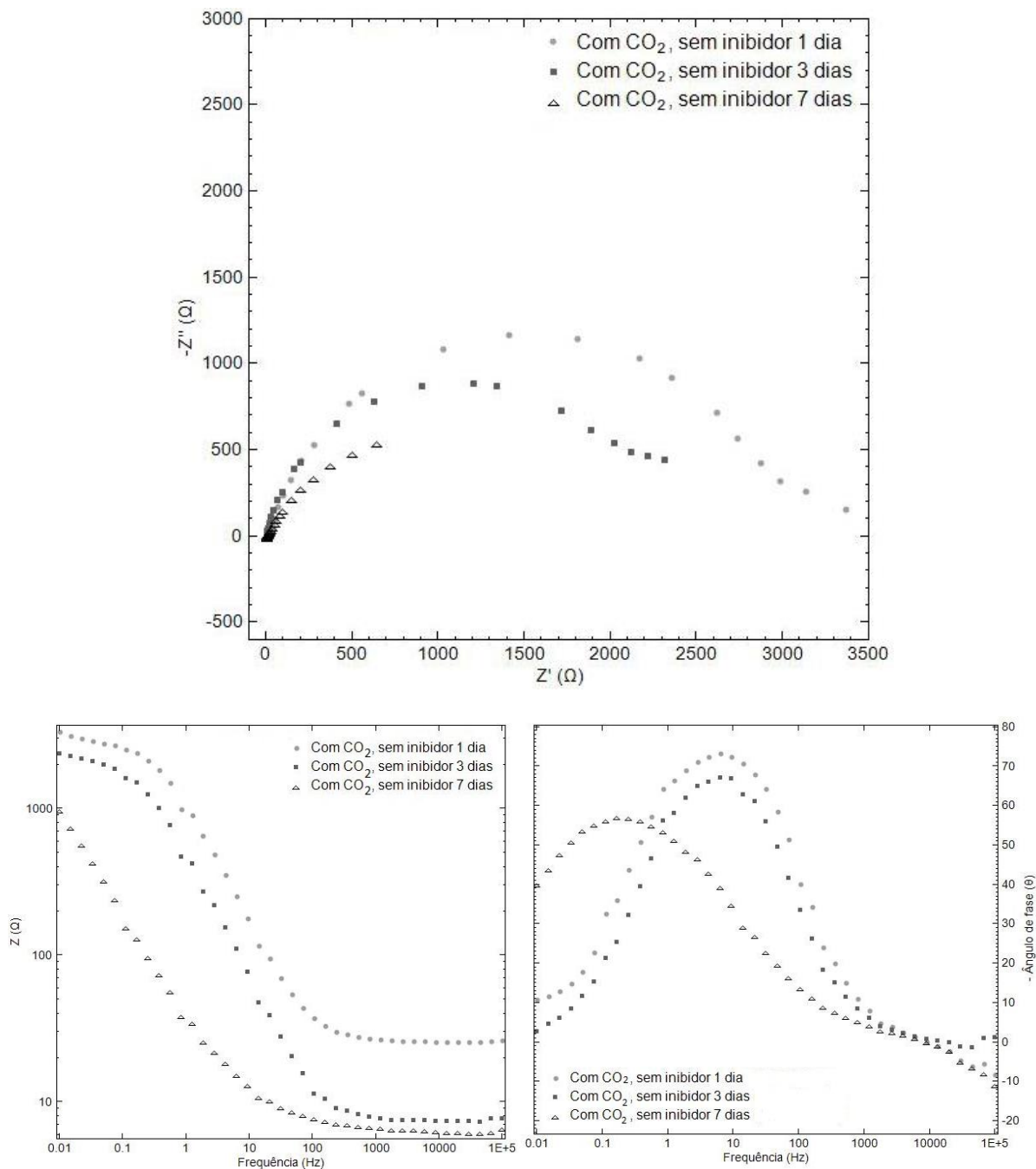


Figura 5 - Diagramas de Nyquist (superior), Módulo de Bode (esquerda) e Ângulo de fase de Bode (direita) para o eletrodo de aço 1020 imerso em solução sintética de poros, com NaCl, sem inibidor, após borbulhamento de CO_2 após 1, 3 e 7 dias de imersão.

Na Figura 5, os diagramas de Nyquist e Bode mostram uma grande diminuição da impedância à medida que se aumenta o tempo de imersão. O diagrama de Nyquist mostra que após 7 dias de imersão o arco capacitivo foi menor do que após 1 e 3 dias de imersão.

O espectro de EIE do aço carbono ao exibir um único semicírculo capacitivo demonstra que o processo de corrosão foi principalmente por transferência de carga. Este comportamento é característico de curtos tempos de imersão. Portanto, o filme passivo encontra-se menos capacitivo, sugerindo a presença de defeitos na camada mais externa do filme passivo (20).

No diagrama de módulo de Bode nota-se uma significativa diminuição da impedância nas baixas frequências à medida que se aumenta o tempo de imersão, o que poderia sugerir a diminuição da resistência à corrosão do aço na ausência de inibidor, após o borbulhamento de CO_2 . Pelas análises desse diagrama é possível observar que em altas frequências o eletrólito tende a ficar menos resistivo com o passar do tempo. Isto provavelmente ocorreu devido ao fato desta solução ter pH 7, o potencial de corrosão se situou dentro do domínio de corrosão segundo o diagrama de Pourbaix (21). Neste caso, o metal sofreu dissolução ativa, alterando assim a composição final da solução, tornando-a menos resistiva.

O diagrama de ângulo de fase de Bode indica que não houve mudança no mecanismo para 1 e 3 dias de imersão, porém nota-se uma mudança significativa no mecanismo após 7 dias de imersão. Isso é verificado pelos maiores ângulos de fase encontrados nas médias frequências para 1 e 3 dias de imersão. No entanto, para 7 dias de imersão os maiores ângulos se encontram na região de baixas frequências. Concluindo, nota-se uma diminuição no caráter capacitivo de acordo com que se aumenta o tempo de imersão.

A Figura 6 ilustra os resultados de EIE para o sistema de eletrodos de aço imerso após 1 dia, em SSP com NaCl , contendo NTS $3\% \text{ m.V}^{-1}$ e compara estes resultados com aqueles obtidos para a SSP sem inibidor, ambos após borbulhamento de CO_2 .

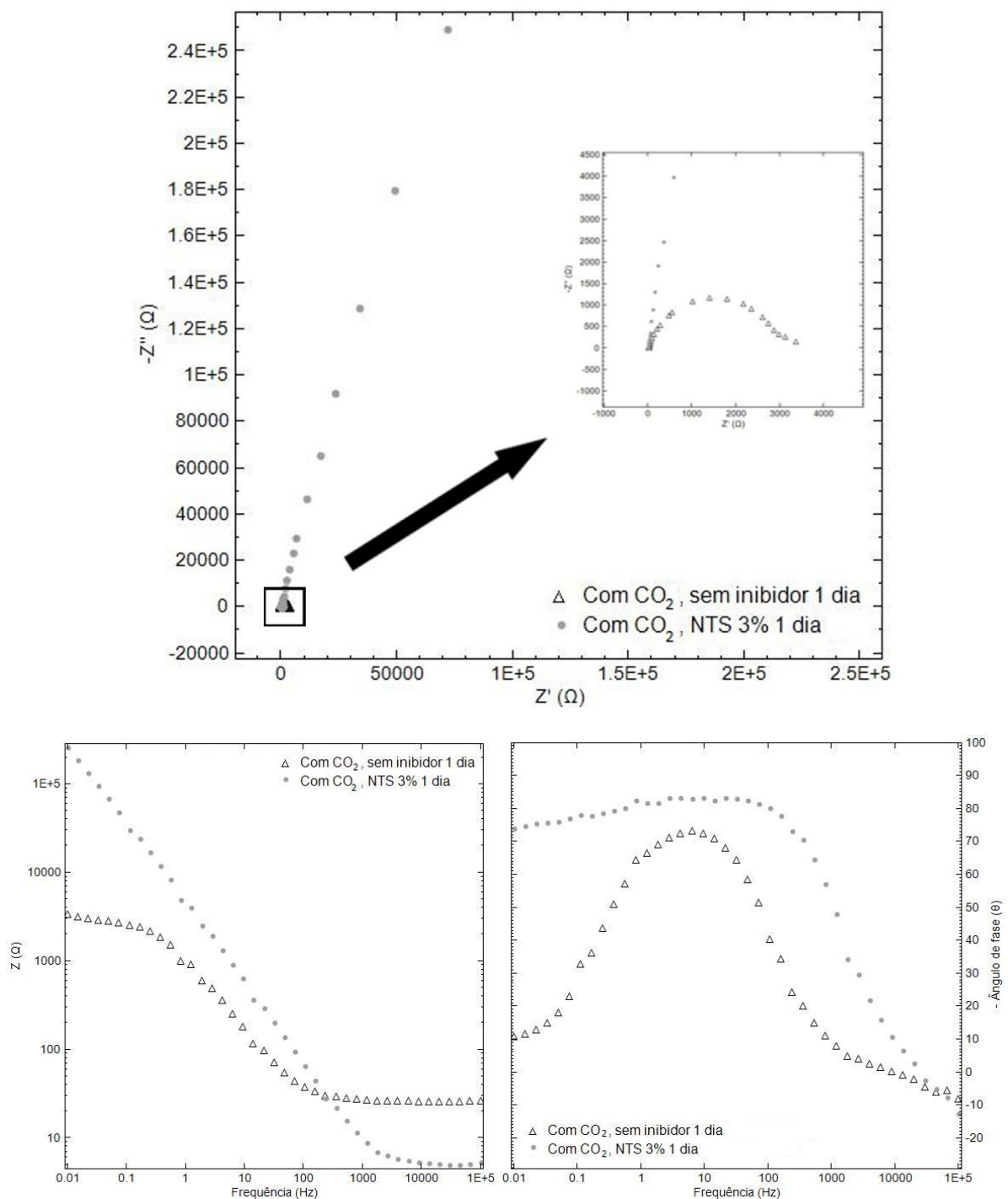


Figura 6 - Diagramas de Nyquist (superior), Módulo de Bode (esquerda) e Ângulo de fase de Bode (direita) para o eletrodo de aço 1020 imerso em SSP com NaCl, NTS 3% m.V⁻¹ e em SSP sem inibidor, com 1 dia de imersão, ambos após borbulhamento de CO₂.

Na Figura 6, o diagrama de Nyquist apresenta um aumento significativo da impedância nas baixas frequências associado a este meio, o que poderia sugerir um aumento na resistência à corrosão do aço na solução contendo NTS, após o borbulhamento do CO₂, sendo mostrado pelo aumento do arco capacitivo na solução com inibidor. No entanto, os valores de

impedância observados nas condições acima são menores comparados com as soluções sem CO₂. Isso mostra que o NTS é menos eficiente na presença de CO₂.

O diagrama de módulo de Bode mostra que nas regiões de baixa frequência (0,01 Hz a 1Hz), a solução contendo inibidor apresentou maior módulo de impedância em relação à solução sem inibidor. Isso, provavelmente, ocorreu porque a solução com inibidor ficou mais resistiva em relação à solução sem inibidor. Porém, para altas frequências observou-se comportamento inverso. Isto, provavelmente, aconteceu porque com a adição do inibidor NTS a solução ficou menos resistiva. Nota-se uma diminuição significativa da resistividade com a adição do inibidor.

O diagrama de ângulo de fase de Bode mostra que para a solução contendo NTS, uma larga faixa de frequências para os ângulos entre -70° a -80°, bem como um platô entre 10² Hz e 10⁻² Hz, nessa região são encontrados os maiores ângulos. Esse gráfico revela que os mecanismos para o aço em ambas as soluções são distintos. No entanto nota-se um aumento no caráter capacitivo na solução contendo NTS, pois os maiores ângulos se encontram nas faixas de baixas e médias frequências, enquanto que na solução sem inibidor os maiores ângulos, entre -60° e -70° se encontram nas médias frequências. Estes resultados confirmam aqueles obtidos nas curvas de polarização e nos ensaios de potencial de corrosão em função do tempo. Valores de potenciais de pite mais elevados foram observados para as soluções contendo NTS e o domínio de passivação observado sugere a formação de um filme mais estável de óxido. Esses resultados estão de acordo com aqueles apresentados pela literatura (20). A adição do inibidor nitrito resultou no aumento significativo da impedância para baixas frequências, comprovando que a adição do inibidor suprimiu o início da corrosão do aço. Além disso, houve um grande salto no ângulo de fase e este parâmetro apresentou valores elevados em uma ampla faixa de frequência.

Na Figura 7 é possível observar os resultados de EIE para o sistema eletrodo de aço imerso após 1, 3 e 7 dias, em solução sintética de poros (SSP) com NaCl, com o inibidor NTS 3% m.V⁻¹, após o borbulhamento de CO₂.

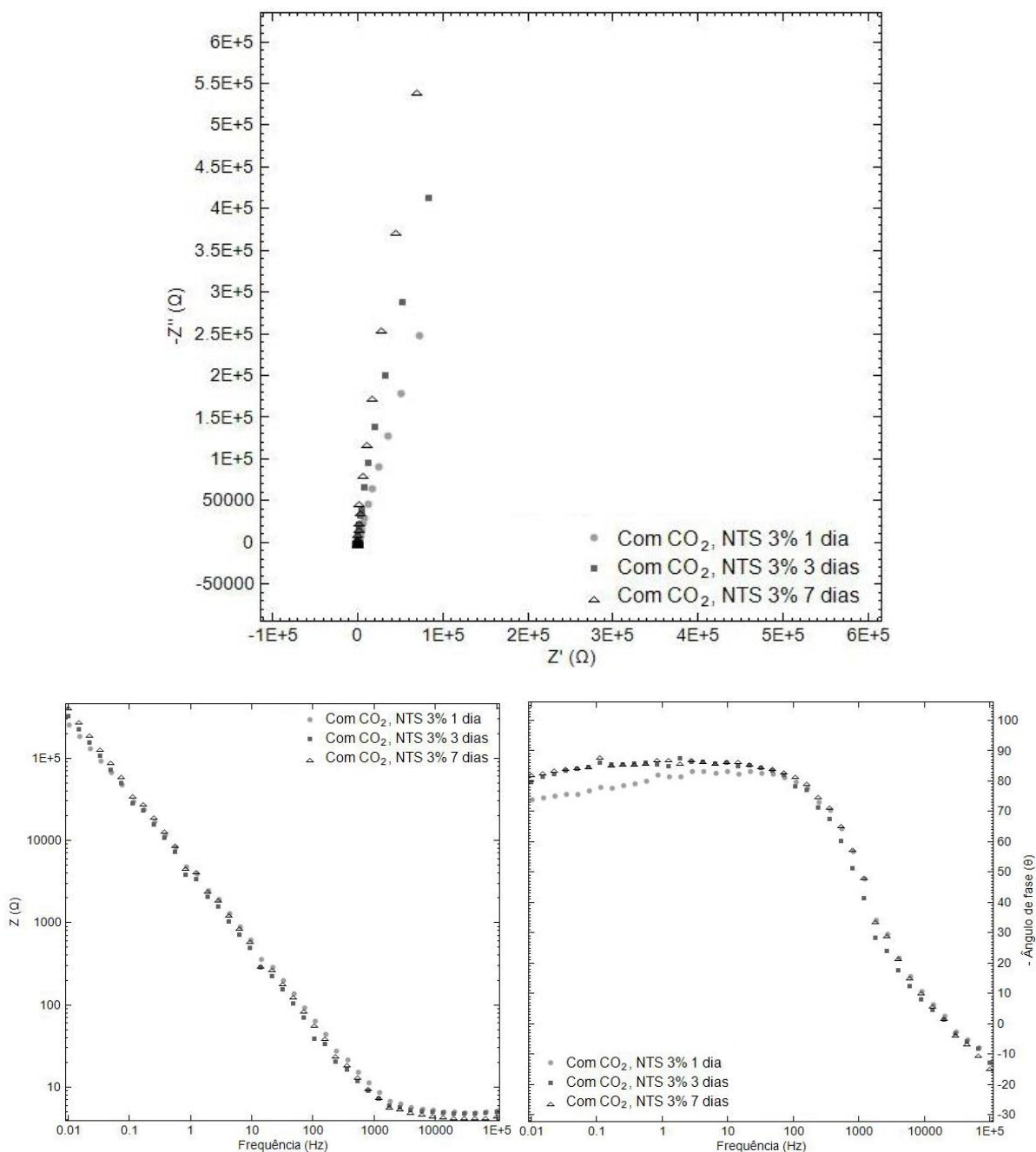


Figura 7 - Diagramas de Nyquist (superior), Módulo de Bode (esquerda) e Ângulo de fase de Bode (direita) para o eletrodo de aço 1020 imerso em solução sintética de poros com NaCl, contendo NTS 3% m.V⁻¹, após borbulhamento de CO₂, com 1, 3 e 7 dias de imersão.

Na Figura 7, o diagrama de Nyquist mostra um aumento da impedância à medida que se aumenta o tempo de imersão. Esse diagrama mostra que após 7 dias de imersão o arco capacitivo foi maior do que após 1 e 3 dias de imersão. Esse comportamento indica que o filme passivo encontra-se mais capacitivo.

No diagrama de módulo de Bode nota-se que nas regiões de alta frequência (1 kHz a 100 kHz), onde o módulo de Z é praticamente constante, as soluções apresentaram mesmo caráter resistivo com 1, 3 e 7 dias de imersão.

O diagrama de ângulo de fase de Bode mostra uma larga faixa de frequências para os ângulos entre -70° a -85° , bem como um platô entre 10^{-2} Hz e 100 Hz, nessa região são encontrados os maiores ângulos. De acordo com a literatura a existência de altos ângulos em baixas e médias frequências é característica de materiais que formam filmes passivos (22).

A Figura 8 ilustra os resultados de EIE para o sistema eletrodos de aço imerso após 1 dia, em SSP com NaCl, contendo SNI 3% m.V⁻¹ e compara estes resultados com aqueles obtidos para a SSP com NaCl, sem inibidor, ambos após borbulhamento de CO₂.

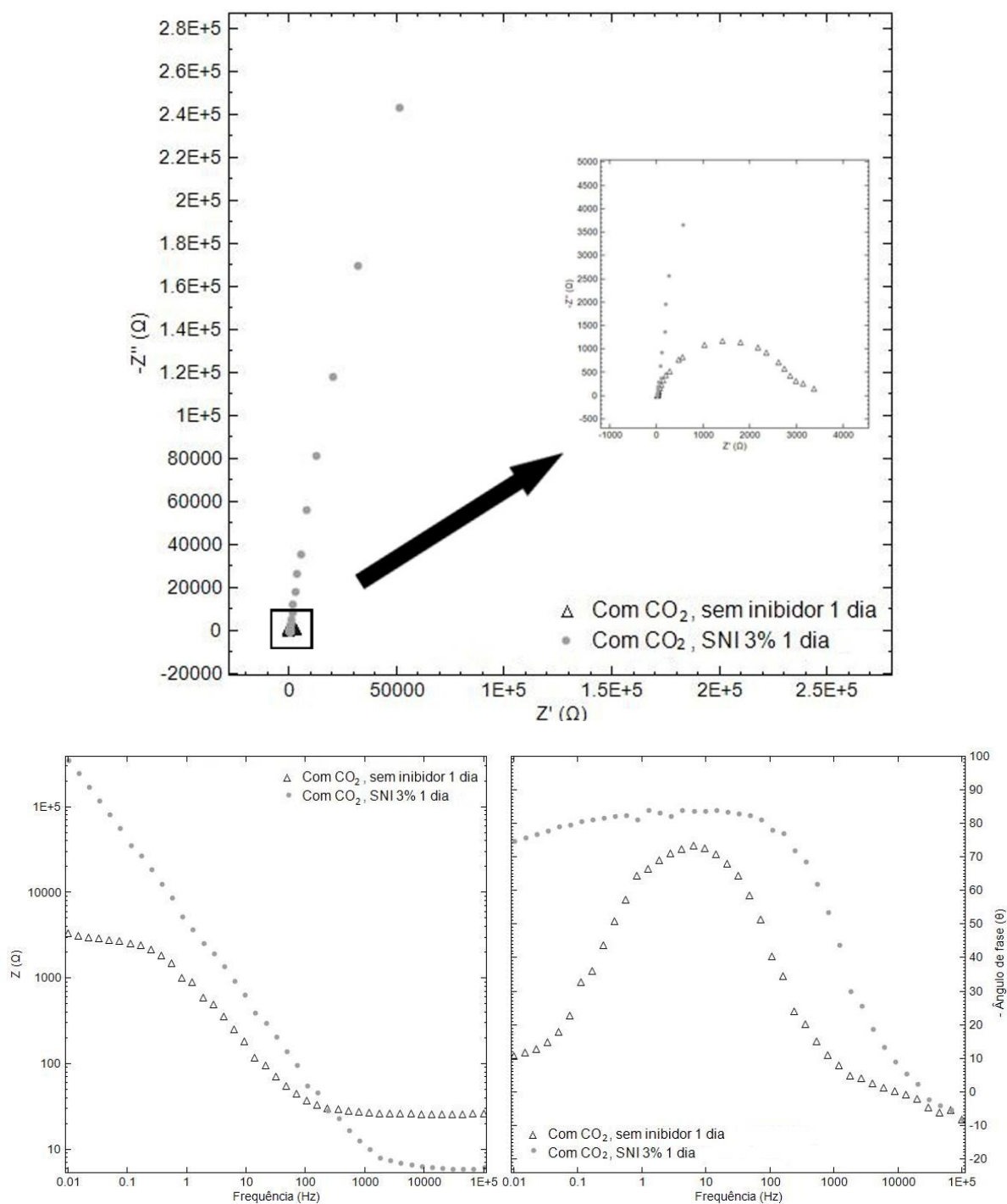


Figura 8 - Diagramas de Nyquist (superior), Módulo de Bode (esquerda) e Ângulo de fase de Bode (direita) para o eletrodo de aço 1020 imerso em SSP com NaCl, SNI 3% m.V⁻¹ e em SSP com NaCl, sem inibidor, com 1 dia de imersão, ambos após borbulhamento de CO₂.

Na Figura 8, o diagrama de Nyquist mostra um aumento significativo da impedância nas baixas frequências associado a este meio, o que poderia sugerir um aumento na resistência à corrosão do aço na solução contendo SNI, comparada com a solução sem inibidor, após o borbulhamento do CO₂, sendo comprovado pelo aumento do arco capacitivo.

O diagrama de módulo de Bode mostra que nas regiões de baixas frequências (0,01 Hz a 1 Hz), a solução contendo inibidor apresentou maior módulo de impedância em relação à solução sem inibidor. Porém, para as regiões de alta frequência (1 KHz a 100 KHz) verificou-se comportamento inverso. Isto, provavelmente, aconteceu porque com a adição do inibidor SNI a solução ficou menos resistiva. Nota-se uma diminuição significativa da resistividade com a adição do inibidor.

O diagrama de ângulo de fase de Bode mostra que para a solução contendo SNI, uma larga faixa de frequências para os ângulos entre -75° e -85°, bem como um platô entre 10² Hz e 10⁻² Hz, nessa região são encontrados os maiores ângulos. Nota-se um aumento no caráter capacitivo na solução contendo SNI, pois os maiores ângulos se encontram nas faixas de baixas e médias frequências, enquanto que na solução sem inibidor os maiores ângulos, entre -60° e -70°, encontram-se nas médias frequências. Estes resultados confirmam aqueles obtidos nas curvas de polarização e nos ensaios de potencial de corrosão em função do tempo. Valores de potenciais de pite mais elevados foram observados para as soluções contendo SNI e o domínio de passivação observado sugere a formação de um filme mais estável de óxido. Esse diagrama revela que os mecanismos para o aço em ambas as soluções são distintos.

A Figura 9 ilustra os resultados de EIE obtidos para o sistema eletrodo de aço imerso após 1, 3 e 7 dias, em solução sintética de poros com NaCl, contendo SNI na concentração 3% m.V⁻¹, após borbulhamento de CO₂.

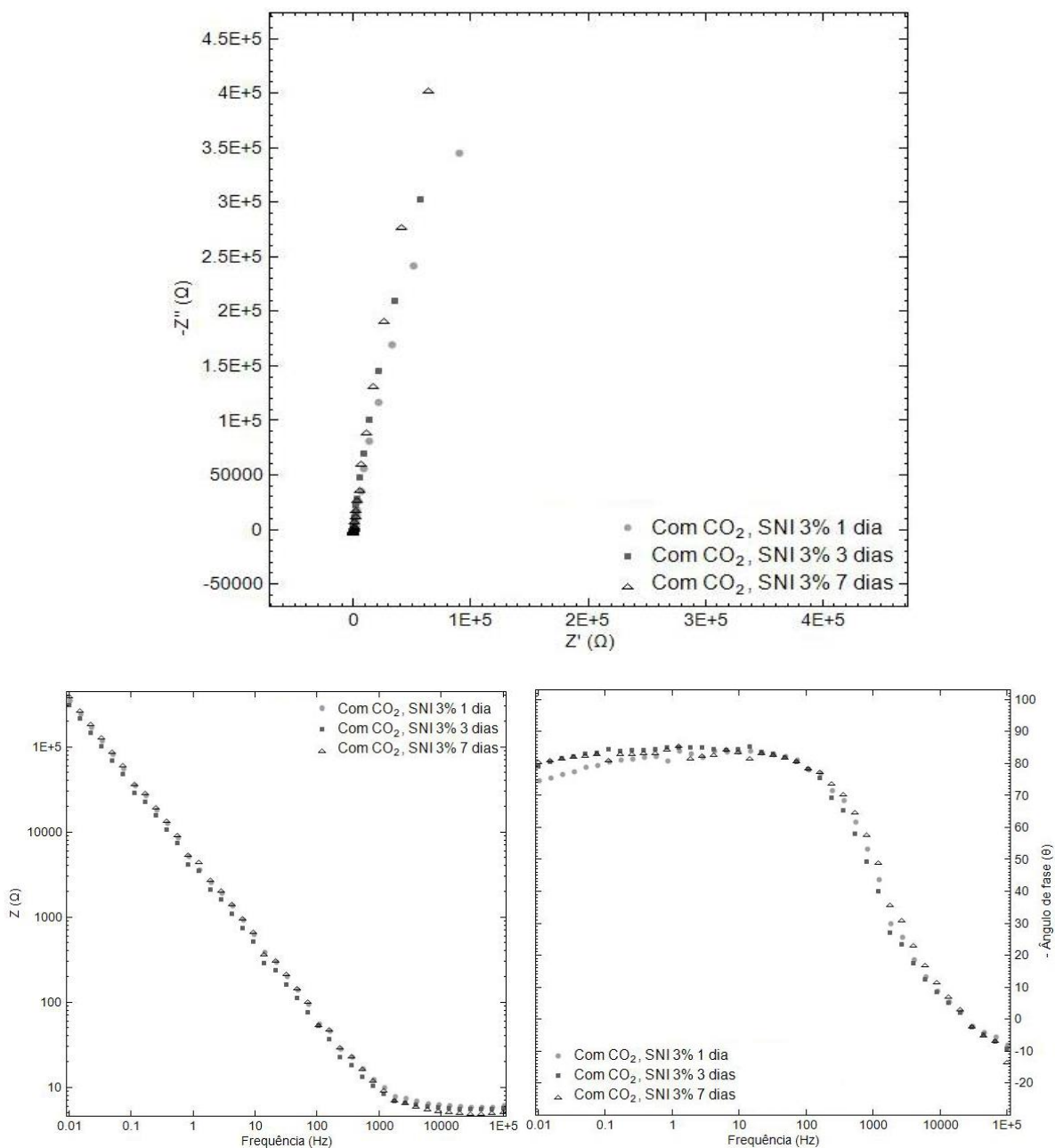


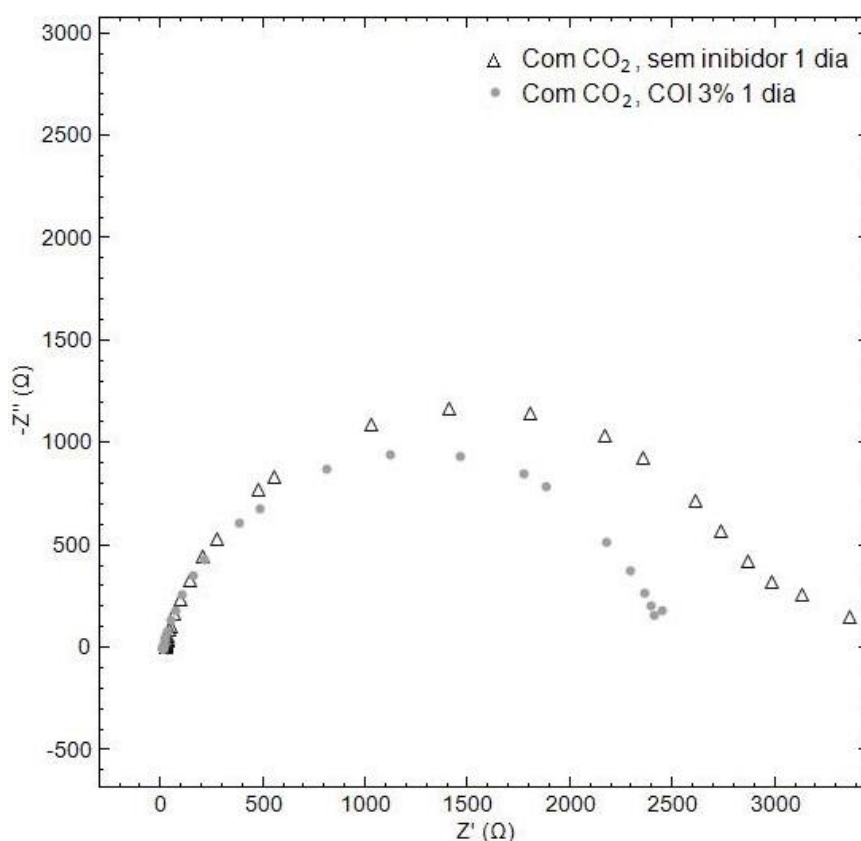
Figura 9 - Diagramas de Nyquist (superior), Módulo de Bode (esquerda) e Ângulo de fase de Bode (direita) para o eletrodo de aço 1020 imerso em solução sintética de poros com NaCl, contendo SNI 3% m.V⁻¹, após borbulhamento de CO₂, com 1, 3 e 7 dias de imersão.

O diagrama de Nyquist, na Figura 9, apresenta como resultado um pequeno aumento da impedância à medida que se aumenta o tempo de imersão. Esse diagrama mostra que após 7 dias de imersão o arco capacitivo foi maior do que após 1 e 3 dias de imersão. Esse comportamento indica que o filme passivo encontra-se mais capacitivo.

No diagrama de módulo de Bode nota-se que nas regiões de alta frequência (1 kHz a 100 kHz), onde o módulo de Z é praticamente constante e o ângulo de fase θ encontra-se próximo de zero, essa característica representa o comportamento resistivo da solução.

O diagrama de ângulo de fase de Bode mostra uma larga faixa de frequências para os ângulos entre -70° a -90° , bem como um platô entre 10^{-2} Hz e 10^2 Hz, nessa região são encontrados os maiores ângulos. É possível observar um aumento do ângulo de fase para 3 e 7 dias de imersão nas baixas frequências (0,01 Hz a 1 Hz), o que mostra um aumento no caráter capacitivo.

A Figura 10 ilustra os resultados de EIE para o sistema eletrodos de aço imerso após 1 dia, em SSP com NaCl, contendo COI 3% m.V⁻¹ e compara estes resultados com aqueles obtidos para a SSP com NaCl, sem inibidor, ambos após borbulhamento de CO₂.



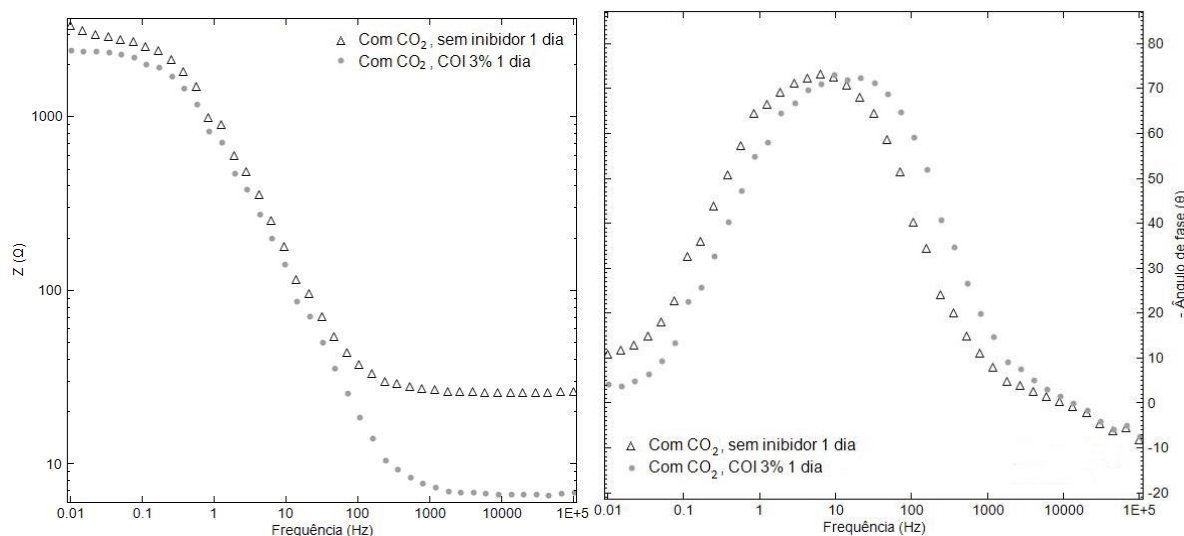


Figura 10 - Diagramas de Nyquist (superior), Módulo de Bode (esquerda) e Ângulo de fase de Bode (direita) para o eletrodo de aço 1020 imerso em SSP com NaCl e COI 3% m.V⁻¹ e em SSP sem inibidor, com 1 dia de imersão, ambos após borbulhamento de CO₂.

Na Figura 10, os diagramas de Nyquist e Bode indicam uma diminuição da impedância nas baixas frequências na solução contendo o inibidor COI, após o borbulhamento do CO₂, o que poderia sugerir uma redução na resistência à corrosão do aço na presença do inibidor.

O diagrama de módulo de Bode mostra que nas regiões de baixa frequência (0,01 Hz a 1 Hz), a solução contendo inibidor apresentou menor módulo de impedância em relação à solução sem inibidor. Além disso, nas altas frequências (1 KHz a 100 KHz) a solução sem inibidor apresentou módulo de impedância maior que a solução contendo COI. Isto, provavelmente, aconteceu porque com a adição do inibidor COI a solução ficou menos resistiva. Nota-se uma diminuição significativa da resistividade com a adição do inibidor.

O diagrama de ângulo de fase de Bode indica que não houve mudança no mecanismo durante todo o tempo de imersão. Esse comportamento é percebido pela diminuição no caráter capacitivo na presença do inibidor COI. No gráfico é possível notar também que os maiores ângulos, em torno de -70°, para as duas soluções se encontram nas médias frequências (1 Hz a 100 Hz). Estes resultados confirmam aqueles obtidos nas curvas de polarização e nos ensaios de potencial de corrosão em função do tempo.

De maneira complementar, a Figura 11 ilustra os resultados de EIE obtidos para o sistema eletrodo de aço imerso após 1, 3 e 7 dias, em solução sintética de poros com NaCl, contendo COI na concentração 3% m.V⁻¹, após borbulhamento de CO₂.

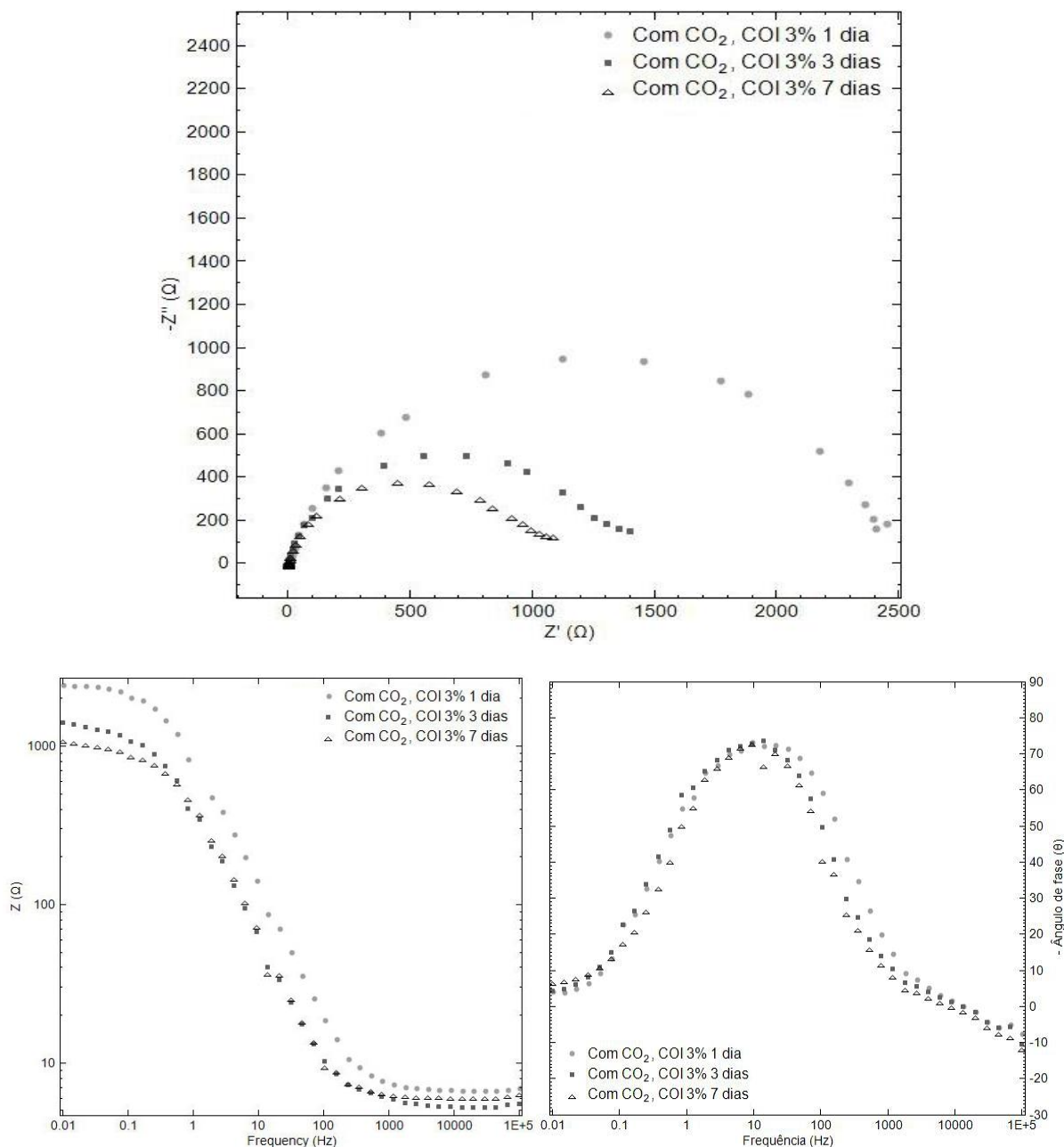


Figura 11 - Diagramas de Nyquist (superior), Módulo de Bode (esquerda) e Ângulo de fase de Bode (direita) para o eletrodo de aço 1020 imerso em solução sintética de poros com NaCl , contendo COI 3% m.V^{-1} , após borbulhamento de CO_2 , com 1, 3 e 7 dias de imersão.

Na Figura 11, o diagrama de Nyquist mostra uma grande diminuição da impedância à medida que se aumenta o tempo de imersão. Sendo assim, após 7 dias de imersão o arco capacitivo foi menor do que após 1 e 3 dias de imersão. Esse comportamento indica que o filme passivo encontra-se menos capacitivo, sugerindo a presença de defeitos na camada mais externa do filme passivo.

No diagrama de módulo de Bode nota-se uma significativa diminuição da impedância nas baixas frequências à medida que se aumenta o tempo de imersão, o que poderia sugerir a diminuição da resistência à corrosão do aço na presença de inibidor, após o borbulhamento de

CO₂. Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos nas curvas de polarização que não apresentaram domínio de passivação.

O diagrama de ângulo de fase de Bode indica que não houve mudança no mecanismo durante todo o tempo de imersão. Porém, nota-se uma diminuição no caráter capacitivo de acordo com que se aumenta o tempo de imersão com a diminuição dos ângulos máximos.

A Tabela 3 fornece os valores de impedância obtidos, comparando os inibidores testados após o borbulhamento de CO₂. Comparando-se os resultados dos ensaios de impedância obtidos para os três inibidores testados é possível verificar que o inibidor NTS apresentou valores mais elevados de impedância após 3 e 7 dias de imersão em relação aos demais inibidores. O inibidor COI apresentou os menores valores de impedância após 1, 3 e 7 dias de imersão, sendo que após 1 e 3 dias de imersão os valores de impedância foram menores que aqueles encontrados para a solução sem inibidor. Os inibidores NTS e SNI apresentaram valores de impedância superiores aos da solução sem inibidor.

Tabela 3 - Valores de impedância obtidos para cada inibidor testado, após borbulhamento de CO₂, na frequência de 0,00999 Hz.

Soluções testadas	Frequência (Hz)	Impedância 1 dia (ohm)	Impedância 3 dias (ohm)	Impedância 7 dias (ohm)
SSP sem inibidor, com CO ₂	0,00999	3374,3	2363,1	847,9
SSP + NTS 3% m.V ⁻¹ , com CO ₂	0,00999	250389,6	418449,9	544445,4
SSP + SNI 3% m.V ⁻¹ , com CO ₂	0,00999	351504,9	305433,6	405118,1
SSP + COI 3% m.V ⁻¹ , com CO ₂	0,00999	2452,0	1407,5	1096,4

Conclusões

Nas soluções contaminadas com dióxido de carbono, os inibidores NTS e SNI apresentaram resultados positivos em todos os ensaios eletroquímicos. Verificou-se que o inibidor NTS foi eficiente em todas as concentrações testadas e que o inibidor SNI só foi eficiente para concentrações maiores que 2% m.V⁻¹. Porém, o inibidor COI não foi eficiente nas soluções contendo dióxido de carbono para todas as concentrações testadas.

No ensaio de potencial em função do tempo foi possível observar que para as soluções sem inibidor e as soluções com o inibidor COI, ambas na presença de CO₂ a superfície do aço não apresentou condições termodinâmicas estáveis para o desenvolvimento do filme de óxido aderente na superfície do metal, apresentando potencial de corrosão final no domínio de corrosão.

Os ensaios de impedância confirmaram que os filmes passivos formados nos aços com a presença dos inibidores NTS e SNI, com a adição de CO₂, são mais resistentes à corrosão comparados ao inibidor COI.

A utilização adequada dos inibidores de corrosão é muito importante no que se refere à prevenção ou controle do processo de corrosão. Porém, se faz necessária uma avaliação prévia da concentração de inibidor a ser utilizada diretamente no concreto em longo prazo.

Agradecimentos

Esta pesquisa foi financiada pela CAPES CNPq, e FAPEMIG.

Referências bibliográficas

- (1) AL - AMOUDI, O. S. B., MASLEHUDDIN, M., LASHARI, A. N., ALMUSALLAM, A. A. Effectiveness of corrosion inhibitors in contaminated concrete. **Cement and concrete composites**. p. 430 - 449, 2002.
- (2) CRIADO, M.; MONTICELLI, C.; FAJARDO, S.; GELLI, D.; GRASSI, D.; BASTIDAS, J. M.; Organic corrosion inhibitor mixtures for reinforcing steel embedded in carbonated alkali-activated fly ash mortar, **Construction and Building Materials**, vol. 35, p. 30 - 37, 2012.
- (3) DHOUBI, L., TRIKI, E., RODRIGUES, P., RAHARINAIVO, A. Studies on corrosion inhibitors of steel reinforcement by phosphate and nitrite. **Materials and Structures**, v.36, p. 530 - 540, 2003.
- (4) DONG, Z. H; SHI, W.; ZHANG, G. A.; GUO, X. P. The role of inhibitors on the repassivation of pitting corrosion of carbon steel in synthetic carbonated concrete pore solution, **Electrochimica Acta**, v.56, p. 5890 - 5897, 2011.
- (5) HUET, B.; HOSTIS V. L.; MISERQUE, F.; IDRISSE, H.; Electrochemical behavior of mild steel in concrete: Influence of pH and carbonate content of concrete pore solution. **Electrochimica Acta**. v.51; p. 172 - 180, 2005.
- (6) REFFASS, M., SABOT, R., JEANNIN, M., BERZIOU, C., REFAIT, PH., Effects of CO₂⁻ ions on localised corrosion of steel in NaHCO₃ + NaCl electrolytes. **Electrochimica Acta**, v.52; p. 7599–7606, 2007.
- (7) SAWADA, S.; PAGE, C.L.; PAGE, M.M.; "Electrochemical injection of organic corrosion inhibitors into concrete". **Corrosion Science**. p. 2063-2078, 2004.
- (8) SÖYLEV, T.A.; RICHARDSON, M.G.; "Corrosion inhibitors for steel in concrete: State-of-the-art report". **Construction and Building Materials**. p. 609 - 622, 2006,.
- (9) HELENE, P.R.L. **Pesquisa para normalização de materiais e sistemas de reparo de estruturas de concreto com corrosão de armaduras**. São Paulo, 1994 (Relatório parcial de atividades - Projeto temático FAPESP).
- (10) CASCUDO, A., **O controle da corrosão em armaduras de concreto**, São Paulo, Pini, 1997.
- (11) BOLINA, C.C., **Avaliação do desempenho frente a corrosão do aço induzida por carbonatação e cloretos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal da Goiás, Goiás, Brasil, 2008.

-
- (12) LIMA, M. B.; **Avaliação da capacidade de proteção contra a corrosão da armadura induzida por cloretos de concretos com adições minerais e inibidores de corrosão.** Dissertação de mestrado, UFG, Goiás, 2009.
- (13) JAMIL, H. E., MONTEMOR, M. F., BOULIF R., SHRIRI, A., FERREIRA, M. G. S., An electrochemical and analytical approach to the inhibition mechanism of an amino-alcohol-based corrosion inhibitor for reinforced concrete. **Electrochimica Acta**, v.48, p. 3509 - 3518, 2003.
- (14) MAINIER, F. B., SILVA, R. R. C. M, 2004, **As formulações inibidoras de corrosão e o meio ambiente**, Universidade Federal Fluminense - Departamento de Engenharia Química, Niterói, Brasil.
- (15) 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.
- (16) FREIRE, K. R. R., **Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão em armaduras de concreto**, Dissertação de mestrado, Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil, 2005.
- (17) 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, Brasil, 2006.
- (18) MOREIRA, F. M. A., "**Avaliação do desempenho de inibidores contra a corrosão do aço carbono em solução simuladora de ambiente de concreto**". Dissertação (Mestrado em Física e Química dos Materiais). Universidade Federal de São João del Rei, Minas Gerais, Brasil, 2012.
- (19) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for half-cell potentials of uncoated reinforcing steel in concrete. ASTM C 876 – 91. Philadelphia, 2009.
- (20) TRABANELLI, G., MONTICELLI, C., GRASSI, V., FRIGNANI, A.; "Electrochemical study on inhibitors of rebar corrosion in carbonated concrete". **Cement and concrete research**. pp. 1804 - 1813, 2004.
- (21) POURBAIX, M., 1987, **Lições de corrosão eletroquímica**, 3ª edição, Bruxelas, Bélgica, CEBELCOR.
- (22) PIERETTI, E. F.; COSTA, I. Surface characterisation of ASTM F139 stainless steel marked by laser and mechanical techniques, **Electrochimica Acta**, Article in Press, 2013.