

KARLA REGINA RATTMANN FREIRE

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE INIBIDORES DE CORROSÃO
EM ARMADURAS DE CONCRETO

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre. Curso de Pós-Graduação em Engenharia, Área de Concentração: Engenharia e Ciências dos Materiais. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. Orientador: Prof. Dr. Carlos Mario Garcia

CURITIBA

2005

TERMO DE APROVAÇÃO

KARLA REGINA RATTMANN FREIRE

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE INIBIDORES DE CORROSÃO DE
ARMADURAS DO CONCRETO.

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de mestre, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Área de Concentração: Engenharia e Ciências dos Materiais, do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, pela seguinte banca examinadora:

Orientador: Prof. Dr. Carlos Mario Garcia.

Curitiba, 15 de fevereiro de 2005.

Aos meus pais Luiz e Dinacir, ao meu esposo Roger, pelo apoio e carinho na realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me trazido até aqui, dando forças para prosseguir mesmo nos momentos de maiores dificuldades.

Agradeço ao meu esposo, Roger Eduardo, por todo o incentivo e apoio, principalmente compreendendo os meus muitos momentos de ausência.

Sou grata aos meus pais, Luiz e Dinacir, e meus irmãos Anderson e Adriano, por todo o estímulo e aprendizado ao longo de minha vida, pela honestidade e idoneidades legadas à minha personalidade e pelo amigo sempre disponível.

A todos meus familiares pelas constantes palavras de estímulo e demonstrações de carinho e momentos de grande alegria.

Ao meu orientador Dr. Carlos Mario Garcia, pela sua competência como professor, educador e orientador, pela paciência, pelo conhecimento transmitido e por toda a atenção dispensada a mim.

Aos membros da banca examinadora (qualificação e defesa), meus agradecimentos pela inestimável colaboração para o aperfeiçoamento do conteúdo da dissertação.

Ao Dr. Kleber Portella, por ter-me despertado o interesse pela área de pesquisa em materiais e seus ensinamentos e dedicação desde o período de estágio.

Ao Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC pela disponibilização de recursos e infra-estrutura, sem os quais a concretização deste trabalho seria impossível.

Agradeço à Empresa Energética de Sergipe – Energipe, pela parceria e suporte durante o desenvolvimento dos estudos de laboratório e de campo, e à Agência Nacional de Energia Elétrica – ANEEL, pelo apoio incentivo a pesquisa.

A minha estimada amiga Heloisa pela co-orientação e pelas palavras de apoio e incentivo nos momentos mais difíceis.

Aos meus nobres colegas de trabalho, agradeço pelo auxílio e companheirismo.

À equipe de Laboratório de Materiais e Estruturas – LAME, sou grato pelo auxílio nas análises, dosagens e ensaios realizados nos desenvolvimentos experimental do estudo.

Às empresas SIKA do Brasil, MBT do Brasil, Grace do Brasil, VCI Brasil e VCI Cortec pela colaboração com amostras.

A todos que me ajudaram, direta ou indiretamente, na elaboração deste trabalho, mas que por esquecimento não foram citados por mim nestas páginas, o meu muito obrigado.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	xii
LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES.....	xiv
RESUMO.....	xvi
ABSTRACT.....	xviii
OBJETIVO.....	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 CONCRETO.....	4
2.1.1 Macroestrutura do concreto.....	7
2.1.1.1 Componentes do Concreto Armado.....	8
2.1.2 Microestrutura do Concreto.....	10
2.1.2.1 Pasta de cimento.....	10
2.1.3 Durabilidade do Concreto.....	12
2.1.3.1 Porosidade.....	13
2.1.3.2 Resistência.....	14
2.1.3.3 Cobrimento.....	16
2.2 CORROSÃO EM CONCRETO.....	17
2.2.1 Carbonatação.....	20
2.2.2 Íons cloreto.....	24
2.2.2.1 Mecanismo de rompimento da camada passiva no concreto por ação dos cloretos.....	26
2.2.2.2 Limite Crítico de Cloretos.....	30
2.3 CORROSÃO NAS ARMADURAS.....	32
2.3.1 Mecanismos de corrosão.....	33
2.3.2 Corrosão da armadura de aço.....	35
2.3.2.1 Polarização eletroquímica.....	36
2.3.2.2 Potencial de corrosão.....	38
2.3.2.3 Cinética de corrosão.....	39
2.4 PASSIVAÇÃO.....	42
2.4.1 Filme.....	43
2.4.2 Espessura do filme passivo.....	45
2.4.3 Rompimento da passividade.....	46
2.5 MÉTODOS DE CONTROLE DA CORROSÃO.....	48
2.5.1 Inibidores de corrosão.....	49
2.5.2 Mecanismo de ação dos inibidores de corrosão da armadura do concreto.....	50
2.5.3 Inibidores Anódicos.....	54
2.5.3.1 Nitrito.....	56
2.5.3.1.1 Nitrito de cálcio.....	57
2.5.3.2 Inibidores catódicos.....	58
2.5.3.3 Inibidores mistos.....	60
2.5.3.3.1 Inibidores a base de amina.....	62
2.6 MONITORAMENTO ELETROQUÍMICO PARA AVALIAÇÃO E ESTUDO DA CORROSÃO DE ARMADURAS DO CONCRETO ARMADO.....	63
2.6.1 Técnica do Potencial de Corrosão.....	63

2.6.2	Curvas de Polarização.....	67
2.6.2.1	Emprego de soluções simulando a fase líquida contida nos poros do concreto para determinação das curvas de polarização.....	68
2.6.3	Impedância de Eletroquímica.....	68
2.6.3.1	Interpretação dos Dados.....	70
2.6.3.2	Apresentação dos resultados.....	71
2.6.3.2.1	Diagrama de Nyquist.....	71
2.6.3.2.2	Diagrama de Bode.....	73
2.6.3.3	Circuito Equivalente.....	75
2.6.4	Salto Potenciostáticos.....	81
2.6.4.1	Transientes potenciostáticos aplicados à corrosão de aço em concreto.....	83
2.7	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	86
2.7.1	Confecção de inibidor de corrosão.....	86
2.7.2	Técnicas Eletroquímicas.....	86
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	87
3.1	MATERIAIS.....	87
3.1.1	Confecção dos Corpos-de-Prova.....	89
3.1.2	Preparação das barras de aço para confecção de concreto armado.....	92
3.1.3	Preparativos para a concretagem.....	95
3.1.4	Confecção do concreto.....	96
3.1.5	Moldagem dos Corpos-de-Prova.....	98
3.1.6	Instalação dos corpos-de-prova.....	100
3.1.6.1	Corpos de prova em ambiente natural.....	100
3.1.6.2	Corpos-de-prova em ambiente artificial.....	102
3.1.7	Ensaio de Resistência.....	103
3.2	TÉCNICA EXPERIMENTAL.....	104
3.2.1	Potencial de Circuito Aberto - OCP.....	104
3.2.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIS.....	106
3.2.3	Salto Potenciostáticos.....	108
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	110
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS INIBIDORES.....	110
4.2	ENSAIO DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DOS CORPOS-DE-PROVA.....	112
4.3	AGRESSIVIDADE AMBIENTAL E CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA DAS ESTAÇÕES DE CORROSÃO NATURAL (ECN).....	114
4.4	RESULTADOS ELETROQUÍMICOS.....	116
4.4.1	Potencial de corrosão.....	117
4.4.1.1	Corpos-de-prova de concreto armado, em exposição nas estações de corrosão natural.....	117
4.4.1.2	Corpos-de-prova de concreto armado, mantidos em laboratório.....	127
4.4.2	Cálculo de difusão do íon cloreto.....	130
4.4.3	EIS.....	134
4.4.3.1	Circuito elétrico equivalente e <i>fitting</i> dos dados.....	134
4.4.3.2	Resultados experimentais.....	140
4.4.3.3	Resultados EIS das estações de corrosão natural.....	141
4.4.3.3.1	Estação corrosão Caueira.....	144
4.4.3.3.2	Estação de corrosão Petrobrás.....	146
4.4.3.4	Resultados EIS dos sistemas mantido em laboratório.....	150
4.4.3.4.1	Sistema de imersão contínua – CPE.....	150
4.4.3.4.2	Sistema ciclo alternado – CPG.....	161
4.4.4	Resultados de Salto Potenciostáticos.....	175
4.4.5	Avaliação dos resultados.....	178
5	CONCLUSÕES.....	182
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	185
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	186

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.	SIGLAS USUAIS PARA COMONENTES QUÍMICOS DO CIMENTO.....	9
TABELA 2.	TIPOS DE CIMENTOS COMERCIAIS	10
TABELA 3.	VOLUME DE POROS EM PASTAS DE CIMENTO COM DIFERENTES FATORES A/C.....	13
TABELA 4.	PROBABILIDADE DE OCORRÊNCIA DE CORROSÃO EM FUNÇÃO DO POTENCIAL ^[74]	64
TABELA 5.	CLASSIFICAÇÃO DO GRAU DE CORROSÃO DE ACORDO COM OS VALORES DE I_{CORR}	83
TABELA 6.	RELAÇÃO DOS INIBIDORES DE CORROSÃO DE CONCRETO	88
TABELA 7.	RELAÇÃO DOS INIBIDORES COMERCIAIS UTILIZADOS COM SUA RESPECTIVA DOSAGEM E COMPOSIÇÃO.	97
TABELA 8.	MATERIAIS UTILIZADOS PARA CONFECÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA.	98
TABELA 9.	SISTEMA DE CODIFICAÇÃO E LOCALIZAÇÃO DE CORPOS-DE-PROVA.....	102
TABELA 10.	ANÁLISE INIBIDORES INORGÂNICOS – MG/L.....	110
TABELA 11 –	MÉDIAS MENSAS DA TAXA DE DEPOSIÇÃO DE CLORETOS NAS ESTAÇÕES DE CORROSÃO 2002/2003.	115
TABELA 12.	CÁLCULO DA RELAÇÃO C_x/C_s – (A) SIC – (B) SIA.....	131
TABELA 13.	CÁLCULO DA RELAÇÃO C_x/C_s – (A) ECC – (B) ECP	133
TABELA 14.	RESULTADOS EXPERIMENTAIS CP’S EXPOSTOS 176 DIAS NA ECC.	145
TABELA 15.	RESULTADOS EXPERIMENTAIS CP’S EXPOSTOS 260 DIAS NA ECP.	147
TABELA 16.	RESULTADOS EXPERIMENTAIS CP’S EXPOSTOS 310 DIAS NA ECP.	148
TABELA 17.	VALORES R_f E R_{pl} PARA CP’S SEM AGRESSIVIDADE T=0, ECC T=176, ECP T=260 E ECP T=310 DIAS.	149
TABELA 18.	INIBIDOR 01 - CP’S E. SIC 280 DIAS - LABORATÓRIO.....	151
TABELA 19.	INIBIDOR 05 - CP’S E. SIC 280 DIAS - LABORATÓRIO	153
TABELA 20.	INIBIDOR 07 - CP’S E. SIC 280 DIAS - LABORATÓRIO.....	154
TABELA 21.	INIBIDOR 03 – CP’S E. SIC 280 DIAS – LABORATÓRIO.....	156
TABELA 22.	REFERENCIA 08 - CP’S E. SIC 280 DIAS - LABORATÓRIO.....	157
TABELA 23.	INIBIDOR 02 - CP’S E. SIC 280 DIAS - LABORATÓRIO	158
TABELA 24.	INIBIDOR 04 - CP’S E. SIC 280 DIAS - LABORATÓRIO	160
TABELA 25.	INIBIDOR 06 - CP’S E. SIC 280 DIAS - LABORATÓRIO.....	161
TABELA 26.	INIBIDOR 01 - CP’S G - 413 DIAS SIA-LABORATÓRIO.....	162
TABELA 27.	INIBIDOR 02 - CP’S G - 413 DIAS SIA-LABORATÓRIO.....	164
TABELA 28.	INIBIDOR 03 - CP’S G - 413 DIAS SIA-LABORATÓRIO.....	165
TABELA 29.	INIBIDOR 04 - CP’S G - 413 DIAS SIA-LABORATÓRIO.....	167
TABELA 30.	INIBIDOR 05 - CP’S G - 413 DIAS SIA-LABORATÓRIO.....	168
TABELA 31.	INIBIDOR 06 - CP’S G - 413 DIAS SIA-LABORATÓRIO.....	169
TABELA 32.	INIBIDOR 07 - CP’S G - 413 DIAS SIA-LABORATÓRIO.....	171
TABELA 33.	REFERÊNCIA 08 - CP’S G - 413 DIAS SIA-LABORATÓRIO.....	172
TABELA 34.	RESULTADOS EXPERIMENTAIS E_{CORR} , EIS, I_{CORR} E C_x/C_s PARA SIC – 280 DIAS.....	178
TABELA 35.	RESULTADOS EXPERIMENTAIS E_{CORR} , EIS, I_{CORR} E C_x/C_s PARA SIA – 413 DIAS.....	179
TABELA 36.	RESULTADOS EXPERIMENTAIS E_{CORR} , EIS, I_{CORR} E C_x/C_s PARA ECC – 176 DIAS	179
TABELA 37.	RESULTADOS EXPERIMENTAIS E_{CORR} , EIS, I_{CORR} E C_x/C_s PARA ECP – 313 DIAS.....	180

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO CONCRETO ¹	5
FIGURA 2.	MACROESTRUTURA DO CONCRETO ^[6]	7
FIGURA 3.	MICROESTRUTURA DO CONCRETO. [1] – C-S-H; [2] CA(OH) ₂ OU (C-H); [3] VAZIO CAPILAR ¹ 11	
FIGURA 4.	MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE CRISTAIS HEXAGONAIS TÍPICOS DE MONOSSULFATO HIDRATADO E CRISTAIS ACICULARES DE ETRINGITA FORMADOS PELA MISTURA DE SOLUÇÕES DE ALUMINATO DE CÁLCIO E DE SULFATO DE CÁLCIO ^[6]	12
FIGURA 5.	DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE POROS NA PASTA DE CIMENTO ENDURECIDA	14
FIGURA 6.	AGENTES FÍSICOS DA DEGRADAÇÃO DO CONCRETO ^[6]	19
FIGURA 7.	AGENTES QUÍMICOS DE DEGRADAÇÃO DO CONCRETO ^[6]	19
FIGURA 8.	LIXIVIAÇÃO EM FISSURAS DE CONCRETO ^[2]	21
FIGURA 9.	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA PENETRAÇÃO DE CO ₂ POR DIFUSÃO E DO PROCESSO DE CARBONATAÇÃO ¹	22
FIGURA 10.	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE ESTRUTURA POROSA NÃO SATURADA EM CONCRETO PARCIALMENTE CARBONATADO	23
FIGURA 11.	FISSURA NO CONCRETO COM PRESENÇA DE PRODUTO CARBONATAÇÃO ^[2]	24
FIGURA 12.	FORMAS DE OCORRÊNCIA DE ÍONS CLORETO NA ESTRUTURA DO CONCRETO ¹	26
FIGURA 13.	FILME PASSIVO ROMPIDO APÓS INGRESSO DE ÍONS AGRESSIVOS ^[16, 30]	27
FIGURA 14.	PROCESSO DA CORROSÃO	32
FIGURA 15.	CORROSÃO DAS BARRAS METÁLICAS (ARMADURAS)	34
FIGURA 16.	ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CORROSÃO DA ARMADURA NO CONCRETO ¹	36
FIGURA 17.	ESQUEMATIZAÇÃO DO DIAGRAMA DE EVANS ^[73]	39
FIGURA 18.	DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO POTENCIAL-PH DO SISTEMA DO FE-H ₂ O A 25°C ^[19]	40
FIGURA 19.	REGIÃO DE CORROSÃO, DE IMUNIDADE E DE PASSIVAÇÃO DO FERRO A 25 °C. – (A) ADMITINDO A PASSIVAÇÃO POR PELÍCULA DE FE ₂ O ₃ – (B) ADMITINDO A PASSIVAÇÃO POR PELÍCULAS DE FE ₂ O ₃ E DE FE ₃ O ₄	41
FIGURA 20.	COMPORTAMENTO TÍPICO DISSOLUÇÃO ANÓDICO ATIVA-PASSIVA DE UM METAL ^[42]	43
FIGURA 21.	EFEITO DA TEMPERATURA E PH NO COMPORTAMENTO DISSOLUÇÃO ANÓDICA ATIVA-PASSIVA DO METAL ^[42]	46
FIGURA 22.	CURVAS DE POLARIZAÇÃO TÍPICAS DE SISTEMAS SEM E COM PRESENÇA DE INIBIDORES ¹	52
FIGURA 23.	DIAGRAMA DE POLARIZAÇÃO: AÇÃO DE INIBIDOR ANÓDICO. (A) COM INIBIDOR; (B) SEM INIBIDOR ^[2]	54
FIGURA 24.	DIAGRAMA DE POLARIZAÇÃO: AÇÃO DE INIBIDOR CATÓDICO. (A) COM INIBIDOR; (B) SEM INIBIDOR ^[2]	59
FIGURA 25.	ESQUEMA PARA DETERMINAÇÃO DOS LIMITES DE POTENCIAL PARA ALGUNS ELETRODOS USUAIS	65
FIGURA 26.	EVOLUÇÃO POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA AMOSTRAS DE CONCRETOS ARMADO EXPOSTOS IMERSAS ^[75]	66
FIGURA 27.	EXEMPLOS TÍPICOS DE CURVAS DE POLARIZAÇÃO ^[73]	67
FIGURA 28.	DIAGRAMA DE NYQUIST, COM SEU CIRCUITO EQUIVALENTE, MOSTRANDO O EFEITO DA IMPEDÂNCIA DIFUSIONAL ¹	71
FIGURA 29.	CIRCUITO EQUIVALENTE PROPOSTO PARA O CASO DO CONCRETO ARMADO; ASSOCIAÇÃO DOS ELEMENTOS DO CIRCUITO COM AS PARTES DO CONCRETO E INTERFACE E DIAGRAMA DE NYQUIST CORRESPONDENTE ^[79]	73
FIGURA 30.	DIAGRAMA DE BODE REPRESENTANDO A IMPEDÂNCIA (MÓDULO E ÂNGULO DE FASE) DE UM SISTEMA ELETROQUÍMICO DE CORROSÃO EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA ANGULAR	74
FIGURA 31.	CIRCUITO EQUIVALENTE PARA CONCRETO PROPOSTO POR JOHN ET AL. R _C : RESISTÊNCIA CONCRETO; R _F E C _F : CAPACITÂNCIA E RESISTÊNCIA FILME; Z _D : IMPEDÂNCIA DIFUSIONAL; R _{CT} , C _{DL} : RESISTÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA E CAPACITÂNCIA DE DUPLA CAMADA	75
FIGURA 32.	MODELO DE LINHAS DE TRANSMISSÃO DESCRITO PARA CONCRETO ARMADO. R: RESISTENCIA BARRA/SEGMENTO; R _I : RESISTÊNCIA CONCRETO/SEGMENTO; Z _I : IMPEDÂNCIA INTERFACIAL SEGMENTO BARRA/CONCRETO	76
FIGURA 33.	CIRCUITO EQUIVALENTE PARA CONCRETO. R _C : RESISTÊNCIA CONCRETO; R ₁ E C ₁ : CAPACITÂNCIA E RESISTÊNCIA FILME; R ₂ E C ₂ : RESISTÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA E CAPACITÂNCIA DE DUPLA CAMADA; R ₃ E C ₃ : RESISTÊNCIA E CAPACITÂNCIA DO INTERMEDIÁRIO ADSORVIDO	77
FIGURA 34.	CIRCUITO EQUIVALENTE PARA CONCRETO. R _C : RESISTÊNCIA CONCRETO; R ₁ : RESISTÊNCIA DOS PRODUTOS FORMADOS NA ARMADURA; C ₁ E R ₄ : CAPACITÂNCIA E	

	RESISTÊNCIA DISPERSÃO (DEPENDENTE DA FREQUÊNCIA), DEVIDO A FALTA HOMOGENEIDADE NO CONCRETO AO REDOR DA ARMADURA; R3: RESISTÊNCIA DA INTERFACE AÇO; ; C2 E R2: CAPACITÂNCIA E RESISTÊNCIA DISPERSÃO DEVIDO A HOMOGENEIDADE DOS PRODUTOS NA SUPERFÍCIE DO METAL.....	77
FIGURA 35.	CIRCUITO EQUIVALENTE PROPOSTO PARA CORROSÃO MACROCÉLULA DA ARMADURA DO CONCRETO. RCC E RCA: RESISTÊNCIA DO CONCRETO NAS ÁREAS CATÓDICAS E ANÓDICAS; RC E RA: RESISTÊNCIA DO LOCAL CATÓDICO E ANÓDICO; CA E CC: CAPACITÂNCIA DO LOCAL ANÓDICO E CATÓDICO.....	78
FIGURA 36.	CIRCUITO EQUIVALENTE COM INTRODUÇÃO DE CPE. R _E = RESISTÊNCIA DO ELETROLITO; R _P = RESISTÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA; CPE = ELEMENTO CONSTANTE DE FASES; ZD= DIFUSÃO WARBURG.....	80
FIGURA 37.	CIRCUITO EQUIVALENTE SIMPLES DO TIPO RANDLES ^[29]	80
FIGURA 38.	FIGURA MODELO UTILIZADO PARA INTERPRETAR OS RESULTADOS DE SALTOS POTENCIOSTÁTICOS	85
FIGURA 39.	VISTA SUPERIOR DO CONJUNTO A SER MOLDADO.....	91
FIGURA 40.	DESENHO ESQUEMÁTICO DO CORPO DE PROVA.....	91
FIGURA 41.	DIMENSÕES DO MODELO DE CORPO-DE-PROVA	92
FIGURA 42.	BARRAS DE AÇO PARA ESTUDO DA CORROSÃO	94
FIGURA 43.	FORMA DE AÇO INOXIDÁVEL PARA A CONFECCÃO DE CORPOS-DE-PROVA DE CONCRETO ARMADO.....	95
FIGURA 44.	BARRAS SEM A FITA DE PROTEÇÃO	96
FIGURA 45.	SLUMP MEDIDO DURANTE A CONFECCÃO DAS AMOSTRAS.....	99
FIGURA 46.	AMOSTRAS NO MOLDE.....	99
FIGURA 47.	CORPOS-DE-PROVA PRONTOS PARA ESTUDO.....	100
FIGURA 48.	CORPOS DE PROVA – ESTAÇÃO PRAIA CAUEIRA.....	101
FIGURA 49.	CORPOS DE PROVA – ESTAÇÃO PETROBRÁS.....	101
FIGURA 50.	SISTEMA DE IMERSÃO CONTÍNUA, MANTIDO EM LABORATÓRIO	102
FIGURA 51.	CP NO SISTEMA DE IMERSÃO CONTÍNUA	103
FIGURA 52.	CP'S MANTIDOS EM CÂMARA COM 100% UR SISTEMA IMERSÃO ALTERNADA.....	103
FIGURA 53.	LEITURA DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO	105
FIGURA 54.	MEDIÇÃO DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO.....	105
FIGURA 55.	(A) SISTEMA DE MEDIDAS ELETROQUÍMICAS, POTENCIOSTATO/GALVANOSTATO E ANALISADOR DE RESPOSTA EM FREQUÊNCIA, (B) CONTROLE DO SISTEMA DE MEDIDAS POR MEIO DE COMPUTADOR.....	106
FIGURA 56.	CORPO DE PROVA EM PROCESSO DE MEDIÇÃO - EIS	107
FIGURA 57.	ANÁLISE DA PRESENÇA E QUANTIDADE DE CÁLCIO DO INIBIDOR CONFECCIONADO EM LABORATÓRIO	111
FIGURA 58.	ANÁLISE DA PRESENÇA E QUANTIDADE DE NITRITO DO INIBIDOR CONFECCIONADO EM LABORATÓRIO	112
FIGURA 59.	ENSAIO DE RESISTÊNCIA MECÂNICA CONFORME NBR 5739 ^[98]	113
FIGURA 60 -	DADOS CLIMATOLÓGICOS PARA ARACAJU/SE, ANO DE 2001.	114
FIGURA 61 -	DADOS CLIMATOLÓGICOS PARA ARACAJU/SE, ANO DE 2002.	114
FIGURA 62 -	TEOR DE CLORETOS OBTIDOS PARA AS ESTAÇÕES DE CORROSÃO ATMOSFÉRICA EM ARACAJU / SE, NO PERÍODO DE 2002/2003.....	116
FIGURA 63.	RESULTADOS DE E _{CORR} VS TEMPO DE TODOS OS CP'S EXPOSTOS NA ESTAÇÃO DE CORROSÃO DA PRAIA DA CAUEIRA.....	118
FIGURA 64.	RESULTADOS DE E _{CORR} VS TEMPO DE TODOS OS CP'S EXPOSTOS NA ESTAÇÃO DE CORROSÃO DA PETROBRÁS ATÉ 236 DIAS.....	119
FIGURA 65.	RESULTADOS DE E _{CORR} VS TEMPO DE TODOS OS CP'S EXPOSTOS NA ESTAÇÃO DE CORROSÃO DA PETROBRÁS ATÉ 310 DIAS.....	120
FIGURA 66.	COMPARAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE DIFERENTES CP'S COM INIBIDOR 1 E SEM INIBIDOR.....	121
FIGURA 67.	COMPARAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE DIFERENTES CP'S COM INIBIDOR 2 E SEM INIBIDOR.....	122
FIGURA 68.	COMPARAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE DIFERENTES CP'S COM INIBIDOR 3 E SEM INIBIDOR.....	123
FIGURA 69.	COMPARAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE DIFERENTES CP'S COM INIBIDOR 4 E SEM INIBIDOR.....	123
FIGURA 70.	COMPARAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE DIFERENTES CP'S COM INIBIDOR 5 E SEM INIBIDOR.....	124
FIGURA 71.	COMPARAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE DIFERENTES CP'S COM INIBIDOR 6 E SEM INIBIDOR.....	125
FIGURA 72.	COMPARAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE DIFERENTES CP'S COM INIBIDOR 7 E SEM INIBIDOR.....	126
FIGURA 73.	E _{CORR} VS. TEMPO PARA OS CP'S COM INIBIDORES EM IMERSÃO CONTÍNUA.....	127

FIGURA 74.	E_{CORR} VS. TEMPO PARA OS CP'S COM INIBIDORES, CICLO DE 2 DIAS DE IMERSÃO E 5 DIAS NO AR	128
FIGURA 75.	ESQUEMA SIMPLIFICADO DO SISTEMA DE MEDIDA DE EIS NO CP.....	134
FIGURA 76.	ESQUEMA SIMPLIFICADO DA INTERFACE METAL/CONCRETO, MOSTRANDO A NATUREZA DE ELETRODO POROSO.....	135
FIGURA 77.	CIRCUITO EQUIVALENTE E SUA CORRELAÇÃO COM AS PROPRIEDADES DO SISTEMA	136
FIGURA 78.	CIRCUITO EQUIVALENTE COM A CAPACITÂNCIA GEOMÉTRICA ^[108]	137
FIGURA 79.	RESULTADO <i>FITTING</i> CP G MANTIDO EM CICLO ALTERNADO POR LABORATÓRIO 62 DIAS. (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE	139
FIGURA 80.	RESULTADO <i>FITTING</i> CP A MANTIDO NA ECC POR 176 DIAS. (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG Z', Z" VS LOG F	140
FIGURA 81.	CP'S A. MANTIDO ECC 176 DIAS (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG FREQUENCIA VS LOG Z', Z".....	144
FIGURA 82.	CP'S C. MANTIDO ECP 260 DIAS (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG FREQUENCIA VS LOG Z', Z".....	146
FIGURA 83.	CP'S D. MANTIDO ECP 310 DIAS (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG FREQUENCIA VS LOG Z', Z".....	148
FIGURA 84.	INIBIDOR 01 CP'S E. MANTIDO EM LABORATÓRIO CICLO CONTÍNUO 280 DIAS (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG FREQUENCIA VS LOG Z', Z"	151
FIGURA 85.	INIBIDOR 05 - CP'S E. MANTIDO EM LABORATÓRIO CICLO CONTÍNUO 280 DIAS (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG FREQUENCIA VS LOG Z', Z"	152
FIGURA 86.	INIBIDOR 07 - CP'S E. MANTIDO EM LABORATÓRIO CICLO CONTÍNUO 280 DIAS (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG FREQUENCIA VS LOG Z', Z"	153
FIGURA 87.	INIBIDOR 03 - CP'S E. MANTIDO EM LABORATÓRIO CICLO CONTÍNUO 280 DIAS (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG FREQUENCIA VS LOG Z', Z"	155
FIGURA 88.	REFERÊNCIA 08 - CP'S E. MANTIDO EM LABORATÓRIO CICLO CONTÍNUO 280 DIAS (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG FREQUENCIA VS LOG Z', Z"	156
FIGURA 89.	INIBIDOR 02 - CP'S E. MANTIDO EM LABORATÓRIO CICLO CONTÍNUO 280 DIAS (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG FREQUENCIA VS LOG Z', Z"	158
FIGURA 90.	INIBIDOR 04 - CP'S E. MANTIDO EM LABORATÓRIO CICLO CONTÍNUO 280 DIAS (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG FREQUENCIA VS LOG Z', Z"	159
FIGURA 91.	INIBIDOR 06 - CP'S E. MANTIDO EM LABORATÓRIO CICLO CONTÍNUO 280 DIAS (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG FREQUENCIA VS LOG Z', Z"	160
FIGURA 92.	INIBIDOR 01 - CP'S G. MANTIDO EM LABORATÓRIO CICLO ALTERNADO 413 DIAS (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG FREQUENCIA VS LOG Z', Z"	162
FIGURA 93.	INIBIDOR 02 - CP'S G. MANTIDO EM LABORATÓRIO CICLO ALTERNADO 413 DIAS (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG FREQUENCIA VS LOG Z', Z"	163
FIGURA 94.	INIBIDOR 03 - CP'S G. MANTIDO EM LABORATÓRIO CICLO ALTERNADO 413 DIAS (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG FREQUENCIA VS LOG Z', Z"	165
FIGURA 95.	INIBIDOR 04 - CP'S G. MANTIDO EM LABORATÓRIO CICLO ALTERNADO 413 DIAS (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG FREQUENCIA VS LOG Z', Z"	166
FIGURA 96.	INIBIDOR 05 - CP'S G. MANTIDO EM LABORATÓRIO CICLO ALTERNADO 413 DIAS (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG FREQUENCIA VS LOG Z', Z"	167
FIGURA 97.	INIBIDOR 06 - CP'S G. MANTIDO EM LABORATÓRIO CICLO ALTERNADO 413 DIAS (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG FREQUENCIA VS LOG Z', Z"	169
FIGURA 98.	INIBIDOR 07 - CP'S G. MANTIDO EM LABORATÓRIO CICLO ALTERNADO 413 DIAS (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG FREQUENCIA VS LOG Z', Z"	170
FIGURA 99.	REFERÊNCIA 08 - CP'S G. MANTIDO EM LABORATÓRIO CICLO ALTERNADO 413 DIAS (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG FREQUENCIA VS LOG Z', Z"	172
FIGURA 100.	TAXAS DE CORROSÃO I_{CORR} $\mu A/CM^2$ PARA OS CP'S DAS ECN'S.	175
FIGURA 101.	VALORES DAS TAXAS DE CORROSÃO I_{CORR} $\mu A/CM^2$ PARA OS CP'S E MANTIDOS EM SISTEMA DE IMERSAO CONTÍNUA	176
FIGURA 102.	VALORES DAS TAXAS DE CORROSÃO I_{CORR} $\mu A/CM^2$ PARA OS CP'S G MANTIDOS EM SISTEMA DE IMERSAO ALTERNADA.	177
FIGURA 103.	COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO DOS INIBIDORES DE CORROSÃO DA ARMADURA DO CONCRETO.....	181

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

a/c	-	fator água/cimento
ABNT	-	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AC	-	Corrente Alternada
ACI	-	<i>American Concrete Insitute</i>
ANEEL	-	Agência Nacional de Energia Elétrica
ASTM	-	American Society for Testing and Materials
C ₂ S	-	silicato dicálcico
C ₃ A	-	aluminato tricálcico
C ₃ S	-	silicato tricálcico
C ₄ AF	-	ferro-aluminato tetracálcico
C-H	-	hidróxido de cálcio
Cl ⁻	-	íon cloreto
cp	-	corpo-de-prova
cp's	-	Corpos de prova
CPI	-	cimento Portland comum
CPII	-	cimento Portland composto
CPII-E	-	cimento Portland composto com escória
CPII-F	-	cimento Portland composto com fíler
CPIII	-	cimento Portland de alto forno
CPII-Z	-	cimento Portland composto com pozolana
CPI-S	-	cimento Portland comum com adição
CPIV	-	cimento Portland pozolânico
CPV-ARI	-	cimento Portland de alta resistência inicial
C-S-H	-	silicatos de cálcio hidratado
DC	-	Corrente contínua
ECC	-	Estação de corrosão da Caueira
ECP	-	Estação de corrosão da Petrobrás
ECS	-	Eletrodo de cobre / sulfato de cobre
EH	-	Eletrodo padrão de hidrogênio
EIS	-	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
ENERGIPE	-	Empresa Energética de Sergipe S/A
ESC	-	Eletrodo de calomelano saturado
FRA	-	Analisador de resposta de frequência
HPIC	-	Cromatografia Iônica de Alta Eficiência
LACTEC	-	Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento
LAME	-	Laboratório de Materiais e Estruturas
M ⁿ⁺	-	íons metálicos
N	-	normal
NaCl	-	Cloreto de sódio

NaOH	-	Hidróxido de sódio
NBR	-	Norma Brasileira
OCP	-	Potencial de circuito aberto
PIPE	-	Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos
PR	-	Paraná
PRODASE	-	Companhia de Processamento de Dados de Sergipe
RDE	-	Rede de distribuição de energia elétrica
SE	-	Sergipe
SSP	-	Solução sintética de poros
UFPR	-	Universidade Federal do Paraná
UR	-	umidade relativa
XPS	-	Espectroscopia de Fotoemissão de Raios-X

LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES

%	-	por cento	iR	-	queda ôhmica
±	-	mais ou menos	kg	-	quilograma
ω	-	frequência angular	kgf	-	quilograma-força
ω_{\max}	-	frequência angular máxima	kHz	-	quilohertz
Ω	-	ohm	$\frac{k\Omega\text{cm}}{2}$	-	quiloohms por centímetro quadrado
τ	-	constante de tempo	kV	-	quilovolt
θ	-	ângulo de diferença de fase	L	-	indutância
$\Omega\cdot\text{cm}$	-	ohm-centímetro	log	-	Logaritmo base (10)
$\Omega\cdot\text{cm}^2$	-	ohm-centímetro quadrado	m	-	metro
β_a	-	constante de Tafel anódica	mA	-	miliampere
β_c	-	constante de Tafel catódica	mg/l	-	miligrama por litro
ΔE	-	variação de potencial	$\frac{\text{mg}}{\text{m}^2\cdot\text{dia}}$	-	miligrama por metro quadrado dia
ΔI	-	variação de corrente	min	-	minuto
θ_{\max}	-	ângulo de fase máximo	mm	-	milímetro
Z	-	módulo da impedância	mm/a	-	milímetros por ano
A	-	ampére	no	-	hora por ano
Å	-	angstrom	MPa	-	megapascal
B	-	constante de Stern-Geary	mV	-	milivolt
C	-	capacitância	nA	-	nanoampere
C_{dl}	-	capacitância de dupla camada elétrica	η	-	sobrepotencial
C_f	-	capacitância do filme	η_a	-	sobrepotencial anódico
cm	-	centímetro	η_c	-	sobrepotencial catódico
cm^2	-	centímetro quadrado	n°	-	número
CPE	-	elemento de fase constante	$^\circ$	-	grau
E	-	potencial	$^\circ\text{C}$	-	grau Celsius
E_{corr}	-	potencial de corrosão	pH	-	potencial hidrogeniônico
E_p	-	potencial de passivação	R	-	resistência
f	-	frequência	R_Ω	-	resistência ôhmica
F	-	farads	rad/s	-	radiano por segundo
g	-	grama	R_c	-	resistência do concreto
g/cm^3	-	grama por centímetro cúbico	R_f	-	resistência do filme
g/l	-	grama por litro	R_{pol}	-	resistência de polarização
h	-	hora	R_s	-	resistência da solução
Hz	-	hertz	R_{ct}	-	resistência de transferência de carga
I	-	corrente	sen	-	seno
i	-	velocidade ou densidade de corrente	t	-	tempo
i_0	-	velocidade de corrente de troca	tan	-	tangente
i_{crit}	-	densidade de corrente crítica	V	-	volt
i_{corr}	-	densidade de corrosão			
I_{corr}	-	velocidade de corrosão			

W	-	impedância de Warburg	Z_w	-	impedância difusional
Z	-	impedância	μm	-	micrometro
Z'	-	Parte real da impedância	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	-	microampere por centímetro quadrado
Z''	-	Parte imaginária da impedância			
Z_d	-	impedância difusional			

RESUMO

A corrosão das armaduras em estruturas de concreto armado é um dos principais fatores de redução de sua vida útil devido à interação do concreto com o meio ambiente. A vida útil pode ser reduzida quando a relação água/cimento, tipo de cimento, cura e cobrimento forem inadequados às condições ambientais impostas. Para aumentar a vida útil, muitas vezes, além de precauções adequadas com relação à qualidade do concreto são utilizados alguns aditivos que têm a função de impedir ou reduzir a corrosão das armaduras.

O encorajamento para o uso dos inibidores de corrosão das armaduras metálicas em concreto está fundamentado nas vantagens facultadas por estas substâncias, tais como o uso relativamente fácil, sejam dissolvidas na água de amassamento ou aplicadas na superfície do concreto para reparos e a não necessidade de manutenção ou, em alguns casos, a manutenção ínfima, quando comparadas com outras técnicas de reparo.

O presente trabalho avalia a eficiência de 7 (sete) produtos inibidores de corrosão das armaduras metálicas em concreto, sendo 6 inibidores comerciais e 1 inibidor confeccionado em laboratório: inibidores inorgânicos a base de nitrito de cálcio, mistos e orgânicos a base de amina. Todos os inibidores foram adicionados na água de amassamento dos corpos de prova (cp's). O cobrimento da armadura foi de 2,5cm e a relação água/cimento (a/c) foi de 0,53.

Para avaliar a eficiência preventiva dos inibidores dos corpos-de-prova (cp's) confeccionados foram realizados os seguintes procedimentos: ataques acelerados por cloretos, por meio de ciclos alternados de molhagem e secagem em solução de 3% NaCl (cloreto de sódio); ataques acelerados por cloretos em ciclo com umidade relativa (UR)100% em solução de 3% NaCl; instalação na orla marítima de Aracaju em dois pontos de pesquisa sendo um a 150 metros do mar e o outro ponto beirando a orla marítima onde há agressividade ambiental. Foi realizado o acompanhamento do

processo de corrosão por meio de técnicas eletroquímicas: espectroscopia de impedância eletroquímica, potencial de circuito aberto e saltos potencioestáticos, durante um período de 10 meses.

ABSTRACT

The corrosion of steel embedded in concrete is one of the main causes of its service life reduction, due to the interaction between the concrete and the environment. The service life may be reduced when the water/cement rate, the cement type or the cure or the concrete cover are not suitable to the imposed environmental conditions. To increase the service life, besides the adequate precautions related to concrete quality, some additives are many times used, which have the function of hindering or reducing the steel corrosion.

The encouragement to the employment of corrosion inhibitors of steel embedded in concrete is based on advantages provided by these substances, like as relatively easy utilization, when mixed in the admixture water or applied on the concrete surface for repairing, and absence of maintenance needs or, in some cases, the undermost maintenance needed, comparing to other repair techniques.

This work evaluates the efficiency of seven corrosion inhibitors for steel embedded in concrete, being 6 commercial inhibitors and 1 laboratory manufactured; inorganic inhibitors based on calcium nitrite, mixed inhibitors and organic inhibitors based on amine. All inhibitors were added to the samples admixture water. The concrete cover was 2,5 cm and the water/cement rate was 0,53.

To evaluate the inhibitors preventive efficiency of the manufactured samples, the following procedures were performed: accelerated chloride attacks, by alternated cycles of wetting of 3% NaCl solution and drying; accelerated attacks by chloride in cycles of 100% relative humidity in 3% NaCl solution; installation on the Aracaju edge at two research places, being one of them 150 meters from the sea and the other one by the sea edge, where there is environmental aggressivity. The corrosion process was followed by electrochemical techniques: electrochemical impedance spectroscopy, open circuit potential and potential steps, during 10 months.

OBJETIVO DO TRABALHO

Este trabalho tem por objetivo avaliar a eficiência de alguns aditivos comerciais inibidores de corrosão da armadura do concreto armado, disponíveis no mercado nacional, empregando técnicas eletroquímicas.

O programa experimental para desenvolvimento deste trabalho foi elaborado como parte integrante do Projeto ANEEL – Energipe "Estudo da degradação de materiais utilizados na rede de distribuição de energia instalada na orla de Aracaju" [1]. A escolha dos inibidores foi de acordo com a disponibilidade dos produtos por parte dos fabricantes. As metodologias de ensaios adotadas foram de forma a avaliar o desempenho dos inibidores de corrosão de concreto selecionadas com base em revisão bibliográfica e em ensaios normalizados por instituições nacionais e internacionais.

Dentre os objetivos específicos pode-se citar: comparação da eficiência de inibidores comerciais em relação a um inibidor produzido em laboratório; e avaliar a potencialidade da técnica de EIS para o estudo do desempenho do concreto armado quanto ao seu envelhecimento (despassivação da armadura, corrosão).

O trabalho compreendeu as seguintes etapas:

- desenvolvimento de sistema para simular a solução interna do concreto, aqui denominada solução sintética de poros (SSP);
- definição dos traços de argamassa/concreto;
- caracterização dos materiais;
- envelhecimento em laboratório e em campo (orla marítima de Aracaju);
- realização de ensaios de caracterização da influência do uso de inibidores no processo corrosivo do concreto.

1 INTRODUÇÃO

O concreto é um material de construção de grande e diversificado uso, sendo assim a sua durabilidade um fator importante na avaliação de um projeto estrutural.

As estruturas de concreto são projetadas e executadas para manter condições mínimas de segurança, estabilidade e funcionamento durante certo tempo de vida útil, sem custos de manutenção e de reparos não previstos.

O concreto é constituído principalmente de cimento, areia, água e agregados de diferentes tamanhos. Em alguns casos são usados aditivos como, por exemplo, inibidores de corrosão.

A corrosão do concreto é de grande importância, pois provoca não somente a sua deterioração, mas também pode afetar a estabilidade e a durabilidade das estruturas. A armadura não é suscetível de sofrer corrosão, a não ser que ocorram contaminações ou deteriorações do concreto. Os constituintes do concreto inibem a corrosão do material metálico e se opõem à entrada de contaminantes. Pode-se afirmar que, quanto mais o concreto se mantiver inalterado, mais protegida estará a armadura. Na maioria dos casos, a armadura permanece por longo tempo resistente aos agentes corrosivos, podendo esse tempo ser praticamente indefinido. Todavia, ocorrem alguns casos onde a corrosão da armadura é bastante rápida e progressiva ^[2].

Estudos desenvolvidos pelo “*The Department of Transport*” da Inglaterra ^[3], constataram, na avaliação de 200 pontes, que 30% delas apresentavam problemas graves de corrosão. Falhas mais numerosas têm ocorrido em estruturas situadas em orla marinha, devido à penetração de névoa salina na massa de concreto até atingir a armadura. A ação do cloreto de sódio tem ocasionado corrosão em grande número de pontes em países com invernos rigorosos, que utilizam este sal como degelo.

A corrosão de metais no concreto, especialmente do aço, tem recebido atenção crescente nos últimos anos devido a essa ocorrência difundida em certos tipos de estruturas e ao elevado custo para reparos ^[4].

A corrosão das armaduras de aço pode ser considerada uma das principais causas da deterioração do concreto armado. Diversos fatores podem ser apontados como responsáveis pela ocorrência desta manifestação patológica: deficiências de projeto, espessura de cobrimento insuficiente, especificações e características inadequadas do concreto e de seus materiais constituintes, falhas de execução e manutenção e a ação agressiva do meio ambiente na qual a estrutura está inserida [5].

O emprego de inibidores de corrosão em estruturas de concreto armado vem crescendo gradativamente, década após década, sendo estes utilizados como medidas preventivas, incorporados ao concreto no momento de sua fabricação, ou como medida de reparo, aplicados na superfície do concreto.

Este aumento no emprego desses aditivos pode ser atribuído ao maior volume de estudos sobre o assunto, bem como, a maior difusão de conhecimentos.

Além disso, esse crescimento está fundamentado nas vantagens facultadas por essas substâncias, quais sejam: o uso relativamente fácil; a não necessidade de mão-de-obra especializada; a não necessidade de manutenção constante ou, em alguns casos, a manutenção ínfima, quando comparado com outras técnicas de reparo.

A partir daí, surge uma notada necessidade dos meios técnicos e científicos em conhecer os mecanismos de ação destes inibidores, bem como aperfeiçoar suas técnicas. Vários são os estudos a cerca do emprego e desempenho de inibidores de corrosão, entre os quais pode-se citar ANDRADE (1973), ALONSO (1986), BERKE & STARK (1985), ALONSO (1986), ANDRADE (1995), entre outros.

Uma vasta linha de inibidores de corrosão das armaduras metálicas em concreto é encontrada atualmente no mercado, sendo os mais tradicionalmente comercializados aqueles baseados em nitrito de cálcio. Igualmente, deve ser mencionado que a utilização de inibidores de corrosão das armaduras metálicas somente se justifica em ambientes agressivos, onde a proteção natural do concreto é destruída e a vida útil das estruturas torna-se menor que a necessária. Nestes casos, a adição desses inibidores à mistura com água é um dos procedimentos mais

convenientes e econômicos para evitar os danos causados pela corrosão.

É geralmente aceito que, devido à elevada alcalinidade do concreto, é formada uma camada de óxidos passivantes sobre o aço das armaduras, que fornece uma adequada resistência contra a corrosão. Estes óxidos possuem um componente principal: $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Esta camada é mantida e, em muitos casos, recuperada pela própria reserva alcalina do concreto, cuja natureza porosa permite reter água com pH acima de 12.

Este ambiente passivante pode ser rompido principalmente por dois mecanismos, a partir dos quais a corrosão do aço pode ser iniciada: por ação eletroquímica dos íons cloretos na presença de oxigênio; e/ou por redução da alcalinidade devido à lixiviação das substâncias alcalinas pela ação da água ou devido à neutralização parcial por reação com dióxido de carbono.

Vários pesquisadores estudam estes aditivos, os principais grupos investigados são: cromatos, fosfatos, hipofosfitos, álcalis, nitrito e fluoretos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta revisão bibliográfica são apresentados os seguintes tópicos:

- concreto;
- corrosão em concreto;
- corrosão nas armaduras;
- passivação;
- métodos de controle da corrosão; e
- monitoramento eletroquímico para avaliação e estudo da corrosão de armaduras do concreto armado.

2.1 CONCRETO

O concreto armado é um dos materiais compósitos mais antigos; suas excelentes propriedades mecânicas reúnem a elevada resistência à compressão do concreto com a forte resistência à tração do aço. O cobrimento constitui não somente uma barreira física que separa o aço do meio externo, mas também fornece um meio alcalino no qual o aço está protegido contra a corrosão.

O concreto é constituído por cimento, agregados, aditivos e água, sendo o cimento o material que mais interfere nos processos físicos e químicos que influenciam na sua durabilidade, como por exemplo, a estrutura porosa do concreto e a quantidade de água ^[6].

Na Figura 1, é apresentada, esquematicamente, a estrutura do concreto e os possíveis caminhos formados no interior durante o processo de hidratação da pasta de cimento.

Os tipos de caminhos internos se classificam em:

- Caminho condutivo contínuo (CCP), que permite a passagem de

corrente elétrica;

- Caminho descontínuo (DCP), devido ao seu rompimento não há passagem de corrente no interior do concreto; e
- Caminho isolante, que conforme a quantidade de água e os produtos de hidratação no interior dos poros do concreto pode ou não conduzir correntes.

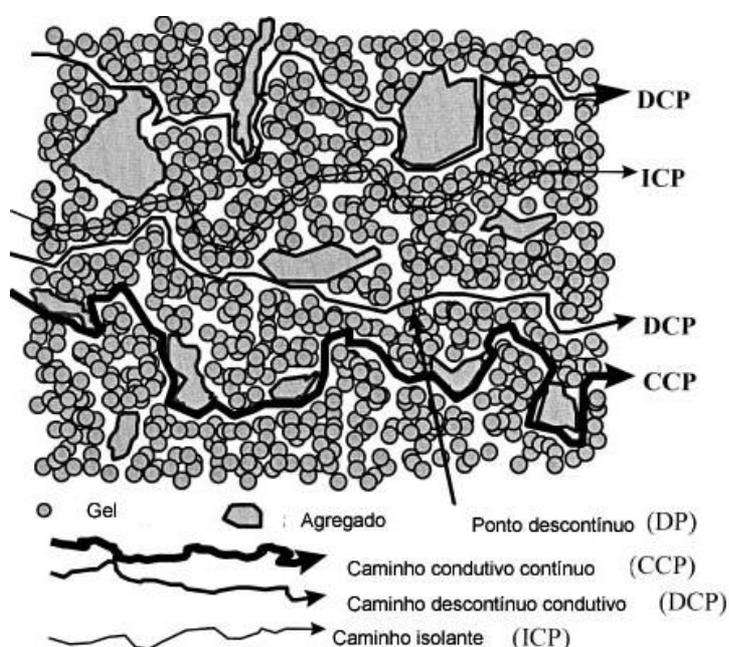


FIGURA 1. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO CONCRETO ^[7]

O concreto é um material intrinsecamente poroso, face à impossibilidade de preenchimento total dos vazios entre agregados e a pasta de cimento. Os vazios são decorrentes do uso de água na massa em quantidade superior à necessária para a hidratação do aglomerante hidráulico e cujo excesso, ao evaporar, deixa cavidades, em virtude da diminuição dos volumes absolutos e também da inevitável incorporação de ar à massa do concreto.

Estes vazios ou poros formam uma rede conectada com o exterior que é relevante ao processo de transporte de gases, água e substâncias agressivas dissolvidas

para o interior do concreto. A destruição do concreto bem como a corrosão das armaduras depende desta estrutura de poros, pois os mecanismos de degradação se fundamentam na mesma. A resistência do concreto a influências químicas e físicas é reduzida consideravelmente quando aumenta a quantidade de poros capilares.

Ao redor das armaduras e das partículas de agregado formam-se filmes duplos de transição com espessura da ordem de micrometros. Diretamente sobre essas superfícies forma-se uma fina camada de Ca(OH)_2 (hidróxido de cálcio) e na superfície das barras da armadura os óxidos de ferro reagem com o hidróxido de cálcio para formar ferrito de cálcio, o qual faz parte do filme que passiva, ou protege, o aço contra a corrosão. No interior da rede do concreto, os poros são ocupados pela fase aquosa do mesmo, contendo componentes iônicos como OH^- , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ e SO_4^{2-} , liberados pelas reações de hidratação ou de cura. Os íons Na^+ (sódio) e K^+ (potássio) são os principais responsáveis pela elevação da alcalinidade do concreto. A fase líquida ou aquosa do concreto apresenta pH entre 12,5 e 13,5, favorecendo a formação da camada de óxido férrico passivante, compacta e aderente à superfície da armadura [4].

A barreira que o concreto impõe à corrosão do aço em uma estrutura é importante tanto pelo alto pH, necessário para manter passiva a superfície do aço, como também pela proteção física ao ingresso de substâncias presentes no meio externo.

O concreto pode proporcionar uma baixa permeabilidade, que minimiza a penetração de substâncias que podem induzir à corrosão. A baixa permeabilidade também aumenta a resistividade elétrica do concreto que impede o fluxo de correntes elétricas entre áreas anódicas e catódicas que causam a corrosão eletroquímica. Por causa destes atributos protetores inerentes, a corrosão do aço não ocorre na maioria dos elementos ou estruturas de concreto. Porém, ela pode ocorrer se o concreto não é de qualidade adequada, se a estrutura não foi projetada corretamente para o ambiente de serviço ou se o ambiente não era como esperado, variando durante a vida útil do

concreto.

Dessa forma a armadura não é suscetível de sofrer corrosão, a não ser que ocorram contaminações e deteriorações do concreto, visto que seus constituintes inibem a corrosão do material metálico e se opõem à entrada de contaminantes. Pode-se afirmar que quanto mais o concreto se mantiver inalterado, mais protegida estará a armadura. Na maioria dos casos a armadura permanece por longo tempo resistente aos agentes corrosivos. Todavia, ocorrem alguns casos onde a corrosão da armadura é bastante rápida e progressiva.

2.1.1 Macroestrutura do concreto

O concreto é um material poroso, com uma estrutura bastante heterogênea e complexa. Analisando sua macroestrutura (Figura 2) identificam-se dois constituintes principais: a pasta de cimento endurecida e as partículas de agregado. Entretanto, analisando sua microestrutura, distingue-se que a pasta de cimento em contato com o agregado graúdo (numa espessura de 10 a 50 μm ^[6]) possui características diferentes do restante da pasta, podendo ser considerada mais um componente do concreto ^[6].

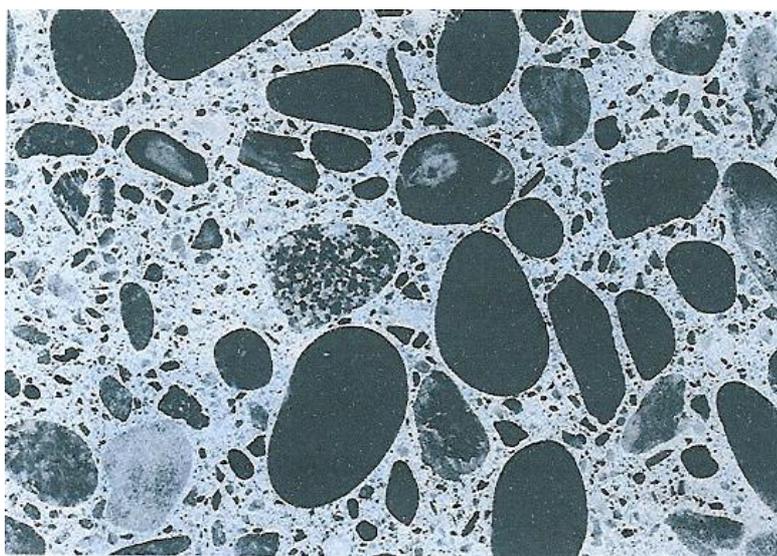


FIGURA 2. MACROESTRUTURA DO CONCRETO ^[6]

2.1.1.1 Componentes do Concreto Armado

Agregados

Os agregados miúdos e graúdos são obtidos diretamente da natureza, como a areia; da britagem de rochas, a brita; de processos industriais, as argilas expandidas; ou ainda por reaproveitamento de rejeito urbanos e industriais, a escória de alto forno e concreto reciclado.

O termo agregado graúdo se refere a partículas de agregados maiores do que 4,8 mm e o termo agregado miúdo se refere a partículas de agregados menores de 4,8 mm ^[6].

A areia é, normalmente, usada como agregado miúdo e é resultante da desintegração natural e da abrasão de rochas ou processamento de rochas arenosas friáveis. Utilizada no concreto é obtida em leitos e margens de rios, ou em portos e bancos de areia.

Água

A água a ser utilizada no concreto deve ser tratada; não deve apresentar elevada concentração de sais ou resíduos industriais. Do contrário, poderá prejudicar a integridade do concreto. Normalmente, a água aceita é aquela que apresenta como teores máximos os mesmos que definem as águas potáveis, principalmente aqueles relativos ao Cl^- , Na^+ e Mg^{2+} .

Armadura

A armadura é composta de barras de aço, também chamadas de ferro de construção ou vergalhões. Eles têm a propriedade de se integrar ao concreto e de apresentar elevada resistência à tração. Por isso, são colocados nas partes da peça de concreto que vão sofrer esse esforço. As Normas Técnicas Brasileiras classificam os vergalhões para concreto de acordo com a sua resistência em: aço CA 25, aço CA 50,

aço CA 60. Os números 25, 50 e 60 referem-se à resistência do aço: quanto maior o número, mais resistente será o vergalhão ^[8].

Cimento Portland

O cimento, principal componente do concreto, é um material finamente pulverizado, que sozinho não é um aglomerante, mas desenvolve propriedades ligantes quando hidratado. Um cimento é dito hidráulico quando seus produtos de hidratação são estáveis em meio aquoso. O cimento Portland é o cimento hidráulico mais usado na fabricação do concreto, consistindo essencialmente de mistura de óxidos de cálcio, silício, alumínio e ferro ^[6].

Na Tabela 1 são apresentadas as siglas utilizadas normalmente na construção civil para os componentes químicos:

TABELA 1. SIGLAS USUAIS PARA COMONENTES QUÍMICOS DO CIMENTO

Nome	Fórmula	Nome Popular	Sigla
Óxido de cálcio	CaO	Cal	<i>C</i>
Óxido de silício	SiO_2	Sílica	<i>S</i>
Óxido de alumínio	Al_2O_3	Alumina	<i>A</i>
Óxido de ferro	Fe_2O_3	Óxido de Ferro	<i>F</i>
Água	H_2O	Água	<i>H</i>

Os principais compostos do cimento portland são: Silicato tricálcico (C_3S), Silicato dicálcico (C_2S), Aluminato tricálcico (C_3A) e Ferro-aluminato tetracálcico (C_4AF).

No mercado existem diversos tipos de cimento Portland (Tabela 2) e a diferença entre eles está na composição e adequação ao uso, mas todos atendem às exigências das Normas Técnicas Brasileiras ^[9, 10, 11, 12, 13].

TABELA 2. TIPOS DE CIMENTOS COMERCIAIS

NOME	SIGLA	NORMAS
CIMENTO PORTLAND comum com adição	CP I-S-32	NBR 5732/91
CIMENTO PORTLAND composto com escória	CP II-E-32	NBR 11578/91
CIMENTO PORTLAND composto com pozolana	CP II-Z-32	NBR 11578/91
CIMENTO PORTLAND composto com filer	CP II-F-32	NBR 11578/91
CIMENTO PORTLAND de alto forno	CP III-32	NBR 5735/91
CIMENTO PORTLAND pozolânico	CP IV-32	NBR 5736/91
CIMENTO PORTLAND alta resistência	CP V-ARI	NBR 5733/91

2.1.2 Microestrutura do Concreto

Na microestrutura do concreto a pasta de cimento bem suas reações produzidas durante o processo de hidratação são fatores importantes para uma boa durabilidade e resistência ao concreto.

2.1.2.1 Pasta de cimento

Em consequência das reações produzidas durante o processo de hidratação e da quantidade de água utilizada para amassar o concreto, a pasta de cimento torna-se um material formado basicamente por 3 fases (sólida, poros e água), compostas por partículas de cimento anidro mergulhadas em uma matriz contínua de gel de cimento (gel de cimento é o nome dos produtos de hidratação do cimento, como os silicatos de cálcio hidratado (C-S-H), o hidróxido de cálcio (C-H), o sulfoaluminato de cálcio hidratado e outras pequenas fases sólidas), a qual é atravessada por uma múltipla rede de poros que podem ou não estar cheios de água” [6].

As reações que fazem com que o cimento se torne um agente ligante ocorrem na pasta de água e cimento. Na presença de água, os silicatos e os aluminatos da composição do cimento formam produtos de hidratação que, com o transcorrer do tempo, dão origem a uma massa firme e resistente: a pasta endurecida [14].

Quando o cimento é disperso em água, o sulfato de cálcio e os compostos de

cálcio formados a alta temperatura tendem a entrar em solução, e a fase líquida torna-se rapidamente saturada em várias espécies iônicas. Como resultado das combinações entre cálcio, sulfato, aluminato e íons hidroxila, após alguns minutos de hidratação do cimento Portland aparecem os primeiros cristais aciculares de um sulfoaluminato de cálcio hidratado chamado entringita; algumas horas mais tarde, cristais prismáticos grandes de hidróxido de cálcio e pequenos cristais fibrilares de silicatos de cálcio hidratado começam a preencher o espaço vazio ocupado inicialmente pela água e as partículas de cimento em dissolução, vide Figura 3. Após alguns dias, dependendo da proporção alumina-sulfato do cimento Portland, a entringita pode torna-se instável e decompor-se para formar o monossulfato hidratado, Figura 4. A morfologia em placas hexagonais é também característica dos aluminatos de cálcio hidratados, os quais se formam em pastas hidratadas de cimento Portland, tanto com baixo teor de sulfato como elevado teor de C_3A ^[6].

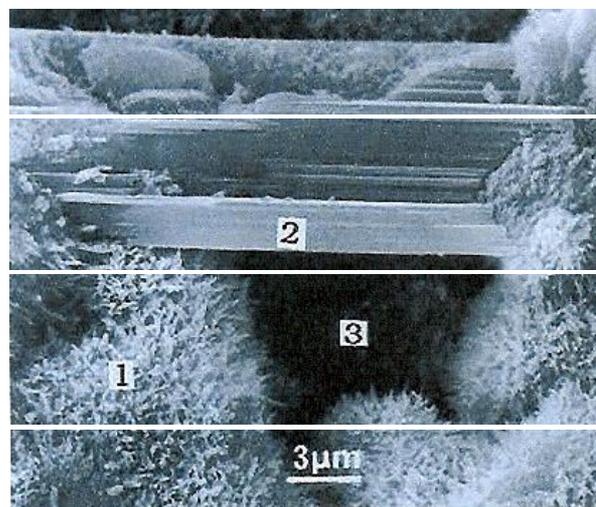


FIGURA 3. MICROESTRUTURA DO CONCRETO. [1] – C-S-H; [2] $Ca(OH)_2$ OU (C-H); [3] VAZIO CAPILAR ^[15]

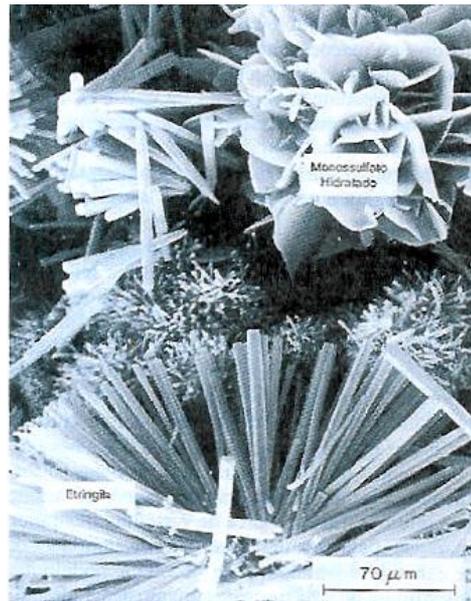


FIGURA 4. MICROGRAFIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE CRISTAIS HEXAGONAIS TÍPICOS DE MONOSSULFATO HIDRATADO E CRISTAIS ACICULARES DE ETRINGITA FORMADOS PELA MISTURA DE SOLUÇÕES DE ALUMINATO DE CÁLCIO E DE SULFATO DE CÁLCIO ^[6]

2.1.3 Durabilidade do Concreto

O Comitê 201 do “*AMERICAN CONCRETE INSTITUTE*” define durabilidade do concreto de cimento Portland como a sua capacidade de resistir à ação das intempéries, ataques químicos, abrasão ou qualquer outro processo de deterioração ^[4].

Para NEVILLE (1997) ^[14], o concreto é considerado durável quando desempenha as funções que lhe foram atribuídas, mantendo a resistência e a utilidade esperada, durante um período previsto. Acrescenta, ainda, que a durabilidade do concreto não implica em uma vida indefinida, nem em suportar qualquer tipo de ação. Seguindo esta linha de raciocínio, MEHTA & MONTEIRO (1994) ^[6], descreveram que nenhum material é essencialmente durável, justificando que, com as interações com o meio ambiente, a microestrutura e as propriedades dos materiais mudam ao longo do tempo.

Em suma, pode-se constatar que a durabilidade do concreto está intimamente ligada à agressividade que o meio proporciona, além da boa especificação, execução e utilização das estruturas.

Para a durabilidade de uma estrutura de concreto armado, é fundamental que todas as etapas, desde o projeto até a execução, sejam realizadas corretamente. Qualquer deficiência em alguma delas pode dar origem à falhas e, por conseqüência, reduzir a sua durabilidade.

2.1.3.1 Porosidade

A pasta de cimento hidratada contém vários tipos de vazios que têm importante influência em suas propriedades. O volume total dos vazios capilares é conhecido como porosidade ^[16].

Dependendo do fator água/cimento (a/c) da pasta, diferentes porcentagens em volume de poros são obtidas, conforme descrito na Tabela 3 ^[17].

TABELA 3. VOLUME DE POROS EM PASTAS DE CIMENTO COM DIFERENTES FATORES A/C

A/C	VOLUME DE POROS (%)
0,4	23,3
0,5	34,5
0,6	42,1
0,8	53,4

Através dos poros do concreto substâncias químicas são transportadas ao interior do concreto. Neste caso, dois parâmetros são considerados importantes: os poros comunicantes, os quais têm possibilidade de transportar líquidos e substâncias nocivas (porosidade relevante) e a distribuição do tamanho dos mesmos, cuja influência diz respeito ao tipo de taxa dos mecanismos de transporte e de ligação em relação à água.

De acordo com SIEBEERT ^[18], o tamanho dos poros na pasta de cimento varia dentro de diversas ordens de grandeza e eles podem ser classificados em poros de ar aprisionado (decorrentes dos processos de adensamento do concreto), poros de ar incorporado (obtidos quando do emprego de aditivos incorporadores de ar), poros capilares (oriundos da saída de água livre do concreto) e poros de gel (devidos à água de gel), tendo os três primeiros tipos maior relevância na durabilidade, vide Figura 5.

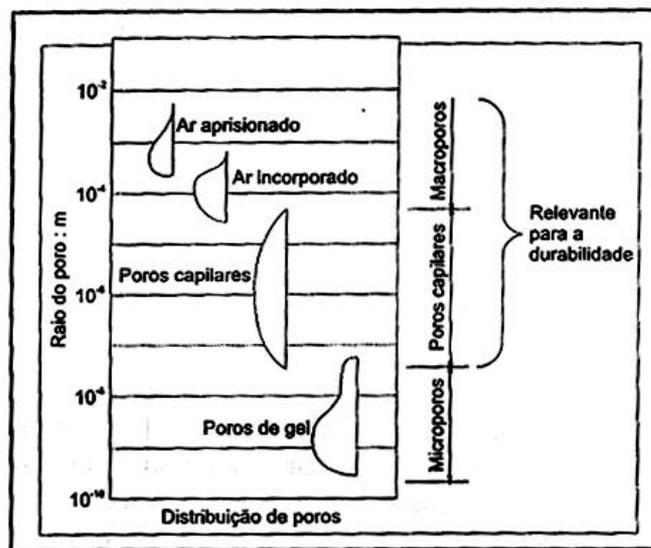


FIGURA 5. DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE POROS NA PASTA DE CIMENTO ENDURECIDA

Em geral, a resistência do concreto às influências químicas e físicas ambientais é consideravelmente reduzida com o aumento da quantidade de poros.

2.1.3.2 Resistência

A resistência do concreto é a propriedade mais valorizada pelos projetistas no controle de qualidade. Nos sólidos existe uma relação fundamental inversa entre porosidade e resistência. Conseqüentemente, em materiais de várias fases como o

concreto, a porosidade de cada componente ou fase de sua estrutura pode se tornar um fator limitante da resistência. Os agregados naturais são geralmente densos e resistentes; portanto, é a porosidade da matriz que determina a resistência dos concretos usuais.

Embora o fator a/c seja o mais importante para determinação da porosidade e conseqüentemente da resistência do concreto, fatores como adensamento, condições de cura, dimensões e mineralogia do agregado, aditivos, geometria e condições de umidade do corpo-de-prova, tipo de tensão, e velocidades de carregamento podem também ter um efeito importante sobre a resistência.

O concreto é caracterizado estruturalmente pela alta resistência à compressão, no entanto é baixa sua resistência à tração.

Quanto à resistência à compressão em 28 dias, é útil a divisão do concreto em 3 categorias ^[6]:

- Concreto de baixa resistência: resistência à compressão menor que 20 MPa.
- Concreto de moderada resistência: resistência à compressão de 20 a 40 MPa.
- Concreto de alta resistência: resistência à compressão superior a 40 MPa.

A resistência à compressão é certamente a característica do concreto mais conhecida e estudada. Pode-se dizer que tal característica depende essencialmente da natureza dos hidratos formados e do grau com que estes ocupam os espaços disponíveis, ou seja, os poros capilares. Dessa forma, todos os fatores que influenciam na porosidade do concreto estão diretamente ligados ao aumento da resistência (fator a/c, finura e composição do cimento, temperatura, etc).

2.1.3.3 Cobrimento

Um bom cobrimento das armaduras com um concreto de alta compacidade, com composição adequada e homogênea, garante, por impermeabilidade, a proteção do aço ao ataque de agentes agressivos externos. Esses agentes podem estar contidos na atmosfera, em águas residuais, águas do mar, águas industriais, dejetos orgânicos, etc.

A espessura do cobrimento da armadura é um fator importante de controle da movimentação dos íons agressivos: quanto maior a espessura, maior o intervalo de tempo até que as concentrações dos íons atinjam a armadura. Assim, a qualidade do concreto quanto à baixa penetrabilidade e a espessura do cobrimento atuam em conjunto.

O objetivo do cobrimento é proporcionar uma proteção para armadura, mas também assegurar uma ação estrutural combinada entre o aço e o concreto. Em termos práticos, a espessura não deve ser maior que 80 mm ou 100 mm.

Em ambiente altamente alcalino, é formada uma capa ou película protetora de caráter passivo na superfície da barra. A alcalinidade do concreto deriva das reações de hidratação dos silicatos de cálcio (C_3S e C_2S) que liberam certa porcentagem de $Ca(OH)_2$. Essa base forte ($Ca(OH)_2$) dissolve-se em água e preenche os poros e capilares do concreto, conferindo-lhe um caráter alcalino. O hidróxido de cálcio tem um pH da ordem de 12,6 (à temperatura ambiente) que proporciona a passivação do aço, conforme se verifica no diagrama de Pourbaix ^[19].

A função do cobrimento de concreto é, portanto proteger essa capa ou película protetora da armadura contra danos mecânicos e, ao mesmo tempo, manter sua estabilidade.

A espessura de cobrimento do concreto deveria ser tão grande quanto possível, consistente com bom desenho estrutural, a severidade do ambiente de serviço e custo ^[4].

2.2 CORROSÃO EM CONCRETO

A corrosão e a deterioração observada no concreto podem estar associadas a fatores mecânicos, físicos, biológicos ou químicos, e entre os quais são citados como exemplo:

- mecânicos – vibração e erosão;
- físicos – variações de temperatura;
- biológicos – bactérias;
- químicos – produtos químicos como ácidos e sais.

Entre os fatores mecânicos, as vibrações podem ocasionar fissuras no concreto, possibilitando o contato da armadura com o meio corrosivo. Líquidos em movimento, principalmente contendo partículas em suspensão, podem ocasionar erosão no concreto, com o seu conseqüente desgaste. Se esses líquidos contiverem substâncias químicas agressivas ao concreto, tem-se ação combinada, isto é, erosão-corrosão, que é evidentemente, mais prejudicial e rápida do que as ações isoladas. A erosão é mais acentuada quando o fluido em movimento contém partículas em suspensão na forma de sólidos, que funcionam como abrasivos, ou mesmo na forma de vapor, como no caso de cavitação. A cavitação é observada quando se tem a água sujeita a regiões de grande velocidade, com conseqüente queda de pressão, possibilitando, então, a formação de bolhas de vapor água que são arrastadas pela água em movimento. Quando ela entra em regiões de pressões mais elevadas, as bolhas de vapor sofrem implosão, transmitindo grande onda de choque para os materiais presentes. Essa formação de bolhas de vapor e a subseqüente implosão, isto é, cavitação, são responsáveis por grandes danos em concreto sujeitos a altas velocidades de água, como no caso de canais e vertedouros de barragens ^[2].

Os fatores físicos, como variações de temperatura, podem ocasionar choques térmicos com reflexos na integridade das estruturas. Variações de temperatura entre os

diferentes componentes do concreto (pasta de cimento, agregados e armadura), com características térmicas diferentes, podem ocasionar microfissuras na massa do concreto que possibilitam a penetração de agentes agressivos.

Os fatores biológicos, como microrganismos, podem criar meios corrosivos para a massa do concreto e a armadura, como aqueles criados pelas bactérias oxidantes de enxofre ou de sulfetos, que aceleram a oxidação dessas substâncias para ácido sulfúrico.

Os fatores químicos estão relacionados com a presença de substâncias químicas nos diferentes ambientes, normalmente água, solo e atmosfera. Entre as substâncias químicas mais agressivas devem ser citados ácidos como o sulfúrico e o clorídrico. Os fatores químicos podem agir na pasta de cimento, no agregado e na armadura de aço-carbono.

O mecanismo de deterioração química deve-se à ação de substâncias químicas sobre os componentes não metálicos do concreto. Como exemplo tem-se o ataque do concreto por ácidos como o clorídrico com a formação de cloretos de cálcio e sílica gel.

A Figura 6 e a Figura 7 apresentam um resumo apresentado por METHA et al (1994) ^[6] com as principais causas de deterioração do concreto.

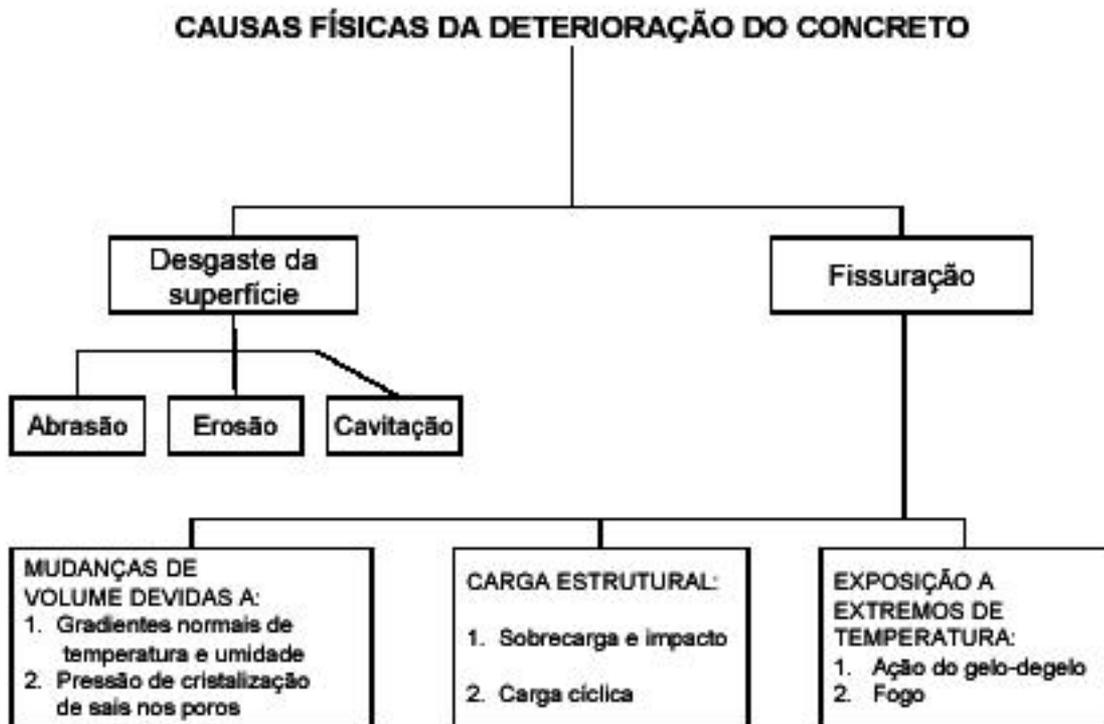


FIGURA 6. AGENTES FÍSICOS DA DEGRADAÇÃO DO CONCRETO ^[6]

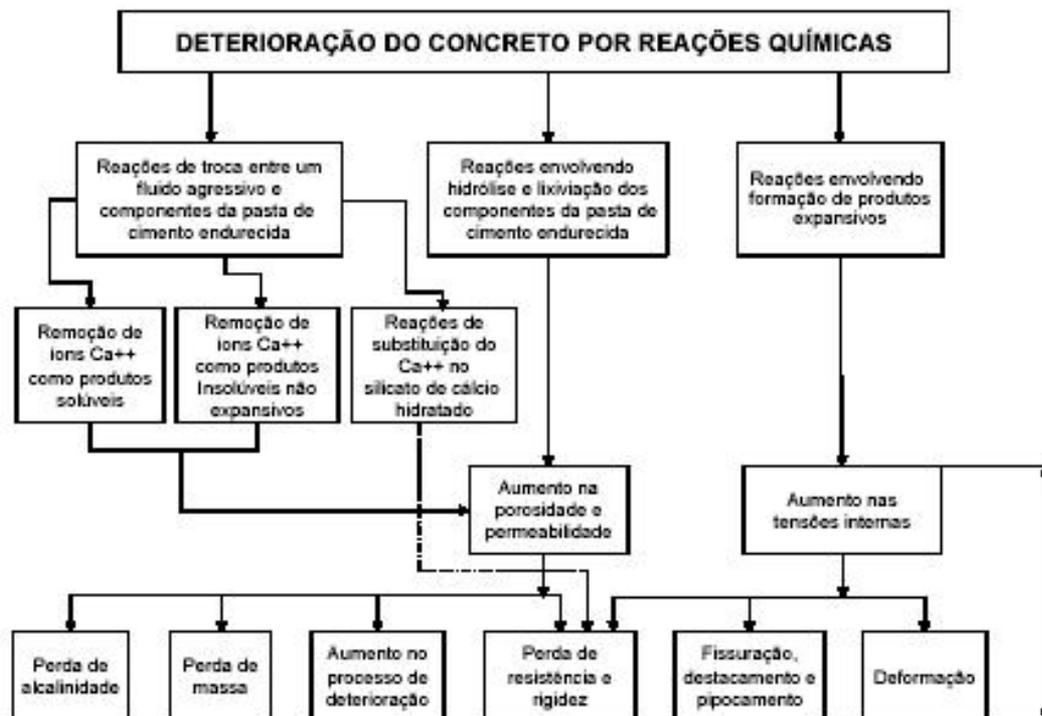


FIGURA 7. AGENTES QUÍMICOS DE DEGRADAÇÃO DO CONCRETO ^[6]

2.2.1 Carbonatação

A consequência da carbonatação é a redução da alcalinidade do concreto, devido à lixiviação dos compostos cimentícios, que reagem com os componentes ácidos da atmosfera, principalmente o dióxido de carbono (CO_2), resultando na formação de carbonatos e H_2O [20]. Pelo fato do concreto ser um material poroso, o CO_2 presente no ar penetra, com uma certa facilidade, através dos poros do concreto até o seu interior. Com isso acontece a reação do CO_2 com o hidróxido de cálcio, provocando a carbonatação. Um modelo simples considera a carbonatação em 4 etapas [21]:

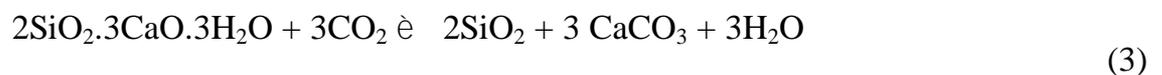
1ª) $\text{CO}_{2(\text{g})}$ difunde para o interior do concreto:



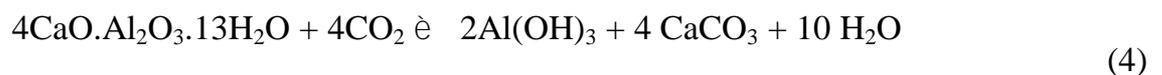
2ª) CO_2 dissolvido na solução de poros do concreto reage com hidróxido de cálcio:



3ª) Reação com silicatos e aluminatos:



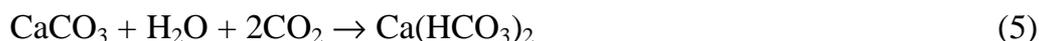
ou



4ª) o passo final do processo de carbonatação sempre produz carbonato de cálcio e água. Porém, o carbonato de cálcio tem uma muito baixa solubilidade e

precipita dentro dos poros reduzindo a porosidade e formando uma barreira ao progresso da frente de carbonatação.

A carbonatação do concreto segue de acordo com as reações acima, conduzindo a uma diminuição de pH para valores abaixo de 9. Sob estas condições, e de acordo com o diagrama de Pourbaix ^[19], a barra de aço fica ativa. Assim que isto acontece, o processo de corrosão é iniciado e a química da interface aço/concreto sofre mudanças drásticas que afetam as propriedades do concreto armado, como a adesão interfacial. Porém, na presença de água e excesso de CO₂, outra reação pode ocorrer, conduzindo à formação de bicarbonato que, devido a seu comportamento ácido, abaixa o pH a valores quase neutros. Nestas condições, a corrosão de aço pode ser catastrófica ^[21].



A lixiviação do hidróxido de cálcio, com a conseqüente formação do carbonato de cálcio insolúvel, é responsável pelo aparecimento de eflorescência caracterizada por depósitos de cor branca na superfície do concreto, conforme Figura 8. Algumas vezes, esse depósito aparece sob a forma de estalactites. Quando o processo de lixiviação é acentuado, o concreto vai se tornando poroso, tendo maiores espessuras de carbonato de cálcio.



FIGURA 8. LIXIVIAÇÃO EM FISSURAS DE CONCRETO ^[2]

Na Figura 9, tem-se a representação esquemática do mecanismo de carbonatação proposto por BAKKER (1988) ^[22]. A conseqüente precipitação de carbonato de cálcio nos poros promove também, a princípio, uma redução da permeabilidade da pasta pelo fechamento parcial dos seus poros. Porém, geralmente, isso é insuficiente para impedir o avanço da reação em direção ao interior do concreto. A lixiviação posterior dos produtos da carbonatação é, em parte, responsável pela continuidade do processo.

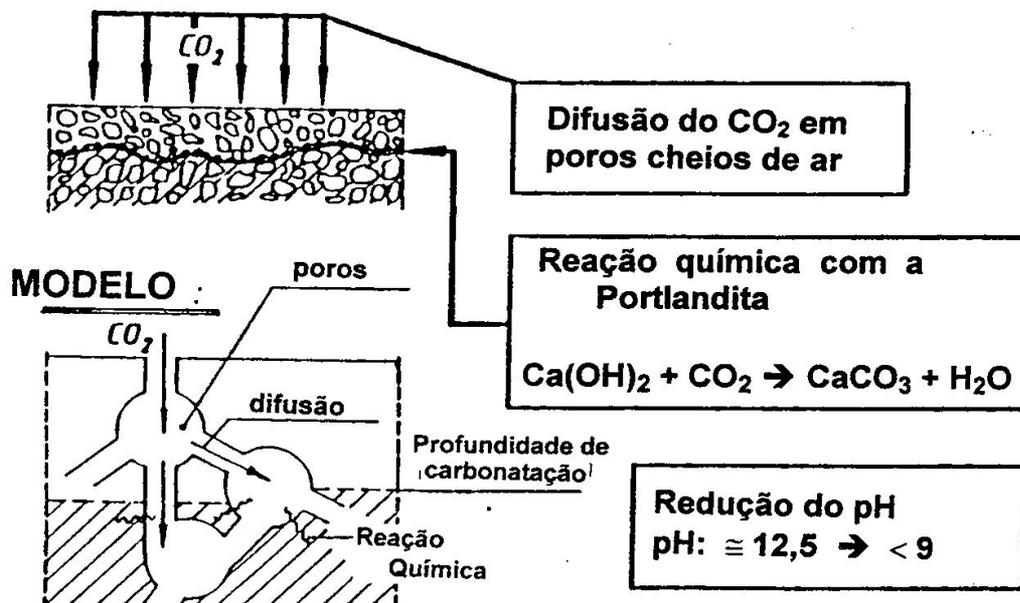


FIGURA 9. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA PENETRAÇÃO DE CO₂ POR DIFUSÃO E DO PROCESSO DE CARBONATAÇÃO ^[23]

O mecanismo determinante da velocidade de carbonatação ou do avanço da frente de carbonatação é a difusão do CO₂ pelos poros do concreto. O grau de saturação dos poros, portanto, desempenha um papel decisivo na evolução do processo, já que o coeficiente de difusão do CO₂ no ar é cerca de 10⁴ vezes o seu coeficiente de difusão na água ^[22].

Por outro lado, poros saturados retardam significativamente o avanço da frente de carbonatação pela baixa difusividade do CO₂ em água. Por exemplo,

BAKKER (1988) ^[22] cita estudos que atestam que a carbonatação em ambientes com umidade relativa da ordem de 65% pode ser 10 vezes mais rápida que aquela verificada em ambientes de elevada umidade.

Há a necessidade de uma certa quantidade de água nos poros para que as reações de carbonatação ocorram. Desta forma, a melhor condição para a carbonatação é aquela apresentada na Figura 10, onde se observa a presença de um filme de umidade nas paredes capilares e livre acesso à entrada de CO₂.

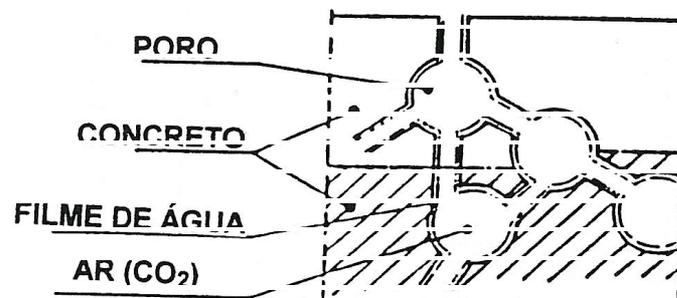


FIGURA 10. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE ESTRUTURA POROSA NÃO SATURADA EM CONCRETO PARCIALMENTE CARBONATADO

Quando a frente com pH baixo atinge a superfície da armadura, a película passivadora é rompida, podendo assim ocorrer o processo de corrosão. Esta corrosão ocorre de forma generalizada e homogênea, tal qual se a armadura estivesse exposta à atmosfera sem nenhuma proteção. No entanto, no interior do concreto existe umidade, deixando assim a armadura em contato com esta umidade muito mais tempo do que se estivesse livremente exposta ao ar, visto que a absorção pelo concreto é muito rápida e sua secagem muito lenta ^[20].

Tendo a relação a/c um papel preponderante na permeabilidade aos gases, é natural que tenha grande influência na velocidade da carbonatação. A profundidade de carbonatação de concreto com relação a/c de 0,80, 0,60 e 0,45, em média, está na relação 4:2:1, independente da natureza da atmosfera a que estejam expostos. A

carbonatação pode ser cerca de 10 vezes mais intensa em ambiente climatizado (UR 65 e temperatura de 23° C) do que em ambientes úmidos, devido à diminuição da permeabilidade do CO₂ no concreto por efeito da presença de água.

Fissuras

Está comprovado, experimentalmente, que o processo de carbonatação ocorre preponderantemente ao longo das paredes das fissuras. ver Figura 11, e esta carbonatação, mais rápida que as demais, vai contribuir para a aceleração do aparecimento de células de corrosão (pilhas), devido às diferenças de pH e aeração decorrentes da carbonatação.



FIGURA 11. FISSURA NO CONCRETO COM PRESENÇA DE PRODUTO CARBONATAÇÃO^[2]

2.2.2 Íons cloreto

Os riscos de corrosão aumentam e são mais sérios quando estão presentes no meio íons despassivantes, íons capazes de romper a película de óxidos passivantes. Os íons cloreto (Cl⁻) presentes em quantidades importantes podem causar a despassivação do aço inclusive em um meio de alto pH, como é o concreto sem carbonatação.

Nenhum outro contaminante está tão extensivamente documentado na literatura como causador de corrosão dos metais no concreto como estão os cloretos.

A introdução do cloreto no concreto pode ocorrer durante a manufatura (como contaminante do cimento, com a água de amassamento se são utilizadas águas com sais, como aditivo de cura, etc.), ou em serviço. Durante o serviço da estrutura, os íons cloreto que provêm de fontes externas podem difundir rapidamente na cobertura de concreto e atingir a armadura em um período de tempo muito mais curto que o correspondente à vida desenhada da estrutura.

Qualquer que seja a origem de sua presença junto à interface aço-concreto, sabe-se que os cloretos possuem uma enorme habilidade em destruir o filme de óxidos protetor que recobre as armaduras passivadas [24, 25, 26, 27], muito embora esse mecanismo de destruição não seja ainda completamente compreendido.

O cloreto se apresenta em três formas no concreto: quimicamente ligado ao aluminato tricálcico (C_3A), formando cloroaluminato de cálcio ou sal de Friedel ($C_3A.CaCl_2.10H_2O$); adsorvido na superfície dos poros; e sob a forma de íons livres. Por maior que seja a capacidade de um dado concreto de ligar-se quimicamente ou adsorver fisicamente íons cloreto, haverá sempre um estado de equilíbrio entre as três formas de ocorrência desses íons, de forma que sempre existirá um certo teor de Cl^- livre na fase líquida do concreto [28]. Esses cloretos livres são os que efetivamente causam preocupação. A Figura 12 ilustra as três possibilidades de ocorrência de Cl^-

[14]

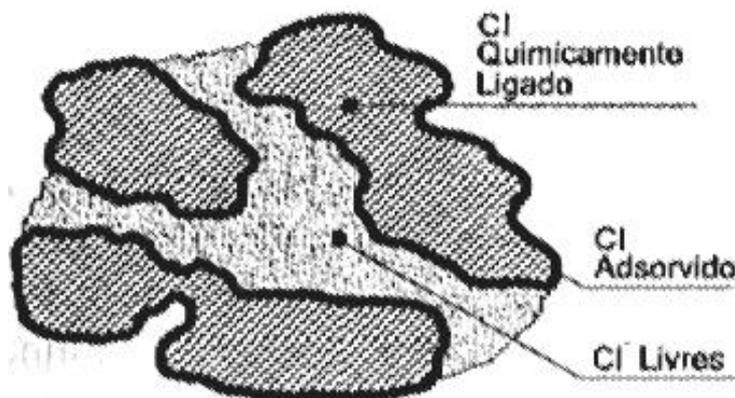


FIGURA 12. FORMAS DE OCORRÊNCIA DE ÍONS CLORETO NA ESTRUTURA DO CONCRETO ^[29]

2.2.2.1 Mecanismo de rompimento da camada passiva no concreto por ação dos cloretos

Quando a solução contém “ânions agressivos”, o filme passivo frequentemente sofre rompimento e dissolução do metal localizado (corrosão do tipo pitting). O mecanismo de rompimento do filme passivo é discutido extensivamente na literatura ^[16, 30, 31, 32, 33].

O mecanismo de rompimento foi estudado por um número grande de autores. JOVANCICEVIC et al ^[1] citado em ^[34] descreveu e criticou vários modelos propostos para o rompimento do filme passivo pelos íons cloreto. Os autores citaram três modelos gerais: (i) adsorção-deslocamento, (ii) químico-mecânico e (iii) migração-penetração. O rompimento do filme através dos íons agressivos é mostrado na Figura 13.

METAL ÓXIDO SOLUÇÃO

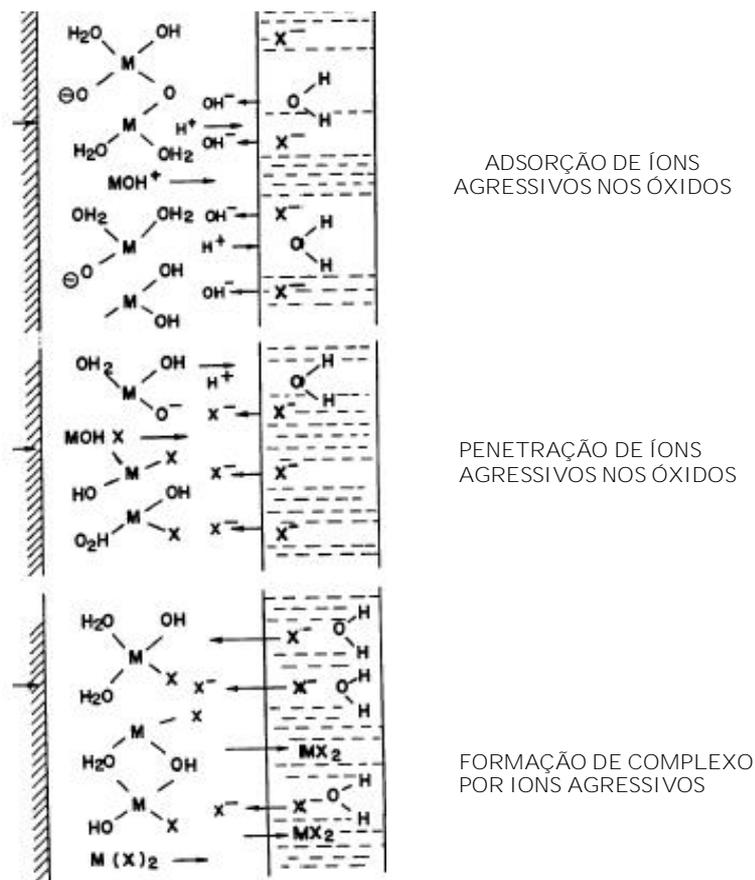


FIGURA 13. FILME PASSIVO ROMPIDO APÓS INGRESSO DE ÍONS AGRESSIVOS ^[16, 30]

De acordo com a ACI ^[4] existem três teorias modernas que explicam os efeitos dos íons cloretos na corrosão do aço: adsorção, filme óxido e complexo transitório.

Teoria da adsorção: os íons são adsorvidos na superfície metálica em competição com o oxigênio dissolvido ou com os íons hidroxila. O cloreto promove a hidratação dos íons metálicos, facilitando a sua dissolução.

O primeiro modelo envolvendo adsorção foi proposto inicialmente por LECKIE E UHLIG ^[ii, iii] citados em ^[34] e sugere que o rompimento envolve adsorção de Cl^- com deslocamento simultâneo de O_2 da camada passiva, conduzindo a iniciação de destruição de filme.

Teoria do filme óxido: os íons cloretos penetram no filme de óxido

II Leckie HP, Uhlig HH. J Electrochem Soc 1966;113:1262.

III Leckie HP, Uhlig HH. J Electrochem Soc 1969;116:906.

passivante sobre o aço, através de poros ou defeitos, ou através de dispersão coloidal, mais facilmente do que penetram outros íons, por exemplo o sulfato (SO_4^{2-}) [24].

De acordo com o segundo modelo, SATO (1976) [35] propôs que íons cloreto diminuem a tensão superficial interfacial resultando na formação de rupturas e falhas, debilitando o filme passivo [34].

Segundo ROSENBERG et al (1989) [36] existe um certo consenso de que os íons cloreto em determinado momento incorporam-se ao filme passivo, substituindo os íons oxigênio, com conseqüente influência sobre sua condutividade e solubilidade. Os íons cloreto dissolvidos na solução dos poros reagem com a água formando ácido clorídrico, que responde pela destruição localizada do filme de passivação que recobre as armaduras, segundo as seguintes reações:



Teoria de Complexo Transitório: os íons Cl^- competem com os íons hidroxila (OH^-) para a produção de íons ferrosos. Forma-se, então, um complexo solúvel de cloreto de ferro. Este pode difundir-se a partir de áreas anódicas, destruindo a camada protetora de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e permitindo a continuação do processo corrosivo. A certa distância do eletrodo o complexo é rompido, precipita o hidróxido de ferro e o íon cloreto fica livre para transportar mais íons ferrosos da área anódica. Uma vez que a corrosão não é estancada, mais íons de ferro continuam a migrar dentro do concreto, a partir do ponto de corrosão, e reagem, também, com o oxigênio para formar óxidos que ocupam um volume quatro vezes maior, causando tensões internas e fissuras no concreto [4].

Geralmente, o terceiro modelo envolve a migração iônica por meio de um

processo de troca via vacâncias de cátion e O^{2-} ou OH^- . CHAO et al ^[IV] citado em ^[34] desenvolveram este modelo e sugerem que o Cl^- alcança o aço e que ocupa vacâncias de O^{2-} , conduzindo à formação de complexos com Fe^{2+} . A diminuição de vacâncias de oxigênio na interface de filme/solução causada pelo Cl^- leva à formação de vazios devido à rápida dissolução do ferro, conduzindo ao desenvolvimento de pitting. MURPHY (1984) ^[V] citado em ^[34] sugeriu que íons de Cl^- adsorvidos deslocam moléculas de água (ou OH^-), que de acordo com GRADY (1973) ^[VI] é a base do filme passivo. Isto resulta na formação de complexos ferrosos solúveis e conversão da camada amorfa em uma camada cristalina. A solubilidade destes produtos liberta cloreto, fazendo que esteja disponível para futura reação com ferro. O processo resulta em acidificação localizada e finalmente no rompimento do filme passivo.

A ação dos cloretos através do mecanismo de formação de complexos transitórios de cloreto e ferro é uma das teorias mais aceitas atualmente. Conforme já citado, esta teoria afirma que os íons cloreto competem com os íons hidroxila, reagindo com os íons ferrosos e férricos para a formação de complexos transitórios.

As equações (8) e (9) indicam os íons cloretos que migram em direção ao ânodo:

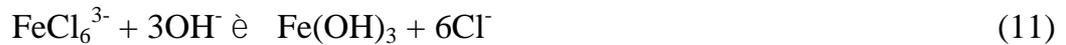


Posteriormente, ocorrem reações de hidrólise, equações (10) e (11), com formação de outros produtos de corrosão mais estáveis:

IV Chao CY, Lin LF, MacDonald DD. Journal Electrochemical Society v.128:1194 1981.

V Murphy OJ, Pou TE, Young V, Bockris JOM, Tongson LLJ Electrochem Soc 1984;131:1243. citação

VI Grady WEO, Bockris JOM. Surf Sci 1973;10:245. citação



Portanto, observa-se a presença de cloretos de ferro como produtos intermediários da corrosão, embora os compostos mais estáveis formados ao final do processo corrosivo não possuam o cloro como elemento constituinte. Em consequência, a maior parte dos íons cloreto não são consumidos durante o processo e, dessa forma, garantem a continuidade do ataque desde que água e oxigênio necessários às reações eletroquímicas estejam presentes em quantidades suficientes.

Assim, a ação dos cloretos vai desde a despassivação da armadura até a participação plena no processo corrosivo; eles aumentam substancialmente a condutividade elétrica do eletrólito, acelerando o processo, além de participarem das reações de formação dos produtos da corrosão.

2.2.2.2 Limite Crítico de Cloretos

Tem-se realizado muitos trabalhos orientados a determinar a concentração limite de cloretos a partir da qual se produz corrosão, mas não se tem chegado a um consenso. Diferentes países têm adotado valores limites distintos para suas recomendações e normas.

A microestrutura dos cloroaluminatos tem um papel importante no processo de fixação de cloreto^[37]. Se a concentração de cloreto aumentar acima da capacidade ligante do concreto, então o íon Cl^- não será mais fixado e torna-se-a apto a iniciar o processo de corrosão. Este modelo simples originou o conceito de teor limite de cloreto que é definido como a concentração de cloreto na interface aço/concreto que resulta em uma taxa corrosão significativa, levando à deterioração por corrosão-

induzida ^[34, 38].

Este parâmetro é afetado por um número grande de fatores do sistema de aço/concreto, como ^[34]:

- a química de solução intersticial e pH;
- razão a/c;
- composição do concreto, a saber, tipo dos aditivos usados no cimento, tal como cinzas e outros aditivos minerais;
- poro e estrutura capilar;
- período de cura e temperatura exposta na cura.

Trabalhos publicados por GLASS et al (1997) ^[39, 40] trazem uma discussão interessante sobre o teor limite de cloretos. Informam vários valores obtidos por diversos autores em condições diferentes: (i) estruturas concretadas ao ar livre e (ii) experimento em laboratório usando argamassa, concreto, pastas e soluções. Desses valores observa-se que a quantidade total de cloretos, expressa em relação à porcentagem de peso cimento, esta na faixa de 0,17 – 2,5, variando aproximadamente 15 vezes. Estas variações ilustram claramente a dificuldade para se estabelecer tal parâmetro.

A norma brasileira NBR 6118 ^[41] estipula um teor máximo de cloretos de 500 mg/l, em relação ao peso de água de amassamento. Para os traços de concreto normalmente utilizados no Brasil, este limite passa a ser da ordem de 0,02% do peso de cimento, sendo mais exigente que a normalização estrangeira.

2.3 CORROSÃO NAS ARMADURAS

Para definir a corrosão, ANDRADE (1992) ^[20], correlacionou o processo corrosivo com a energia de GIBBS, dizendo que a corrosão é o processo inverso pelo qual o metal volta ao seu estado natural, sendo acompanhado de uma redução da energia de GIBBS. O desencadeamento das reações de redução ou oxidação e sua estabilização dependem do nível de energia associado ao sistema; a energia livre de GIBBS tem relação com a entropia e a entalpia do sistema.

De uma forma geral, a corrosão é definida por Gentil ^[2] como sendo a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos. Completando esta definição, o autor diz que, em alguns casos, a corrosão pode ser admitida como sendo o inverso do processo metalúrgico, conforme Figura 14, cujo principal objetivo é a extração do metal a partir dos seus minérios ou de outros compostos.

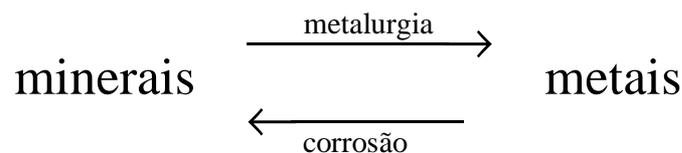


FIGURA 14. PROCESSO DA CORROSÃO

Segundo FONTANA (1978) ^[42] a corrosão pode ser definida em: (1) destruição ou deterioração de material por causa de reação com o ambiente; (2) destruição do material por meio de esforços mecânicos; e (3) inverso da extração metalúrgica.

2.3.1 Mecanismos de corrosão

De acordo com o ambiente e a natureza do processo, a corrosão pode ser classificada em química ou eletroquímica.

Corrosão química é também conhecida por corrosão seca ou oxidação e se processa por uma reação gás/metál, formando uma película de óxido. É um processo lento, não provocando estragos relevantes nas superfícies metálicas; geralmente está associado a altas temperaturas, podendo ocorrer na temperatura ambiente, em meio gasoso e em alguns meios líquidos. Em geral, acarreta uma corrosão homogênea na superfície do metal, não existindo reações de oxidação e redução e por, conseguinte, geradores de correntes elétricas.

Já o segundo tipo de corrosão é um ataque de natureza preponderantemente eletroquímica, que ocorre em meio aquoso, sendo o resultado da formação de pilhas ou células de corrosão, com eletrólito e diferença de potencial entre os trechos da superfície do aço.

Existe uma grande diferença entre os dois processos corrosivos. Na corrosão eletroquímica, os elétrons movimentam-se no metal, partindo das regiões anódicas para as catódicas, completando-se o circuito elétrico através do eletrólito, que é uma solução iônica. Na corrosão química a capa de óxido sobre o metal atua simultaneamente como condutora de elétrons e de íons^[43]. Por exemplo, (vide Figura 15), sobre as barras submetidas ao intemperismo se forma uma delgada película de água por condensação da umidade ambiente. O ferro (Fe) do aço se dissolve dentro dessa película e reage com a água e o oxigênio do ar formando hidróxidos e óxidos de ferro. Estes processos são eletroquímicos porque participam de espécies químicas (Fe, água, O₂ do ar) e elétrons.

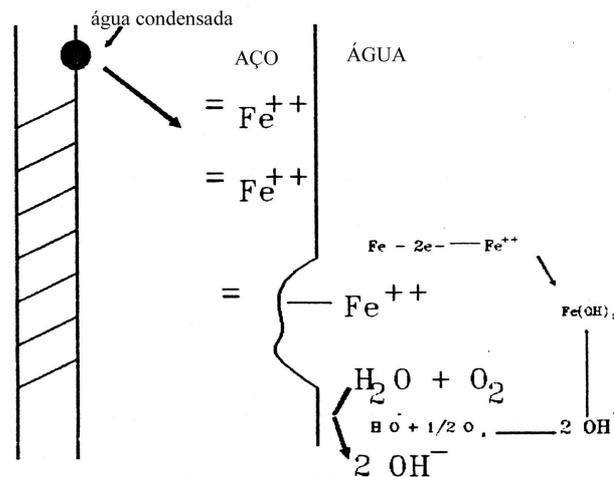


FIGURA 15. CORROSÃO DAS BARRAS METÁLICAS (ARMADURAS)

Segundo Gentil ^[2], a corrosão eletroquímica da armadura pode ter as seguintes formas:

- corrosão uniforme: corrosão em toda a extensão da armadura quando fica exposta ao meio agressivo;
- corrosão puntiforme ou por pite: os desgastes são localizados sob a forma de pequenas cavidades, também chamados alvéolos;
- corrosão intragranular: processa-se entre os grãos dos cristais do metal e quando os vergalhões sofrem, principalmente, tensões de tração, podem fissurar ou fraturar perdendo a estabilidade;
- corrosão transgranular: realiza-se intragrãos da rede cristalina, podendo levar à fratura da estrutura, quando houver esforços mecânicos; e
- fragilização pelo hidrogênio: corrosão originada pela ação do hidrogênio atômico na sua difusão pelos vergalhões da armadura, propiciando a sua fragilização e, em conseqüência, a fratura.

São extremamente graves as quatro últimas formas de corrosão quando

existem ações conjuntas de sollicitação mecânica e meio corrosivo, pois ocasionam a corrosão sob tensão fraturante, podendo provocar a ruptura da armadura. A corrosão menos prejudicial é a uniforme, pois se apresenta distribuída em toda a extensão da barra e, portanto, dificilmente traz conseqüências inesperadas.

2.3.2 Corrosão da armadura de aço

O aço para concreto armado não apresenta requerimentos particulares com respeito à corrosão. As normas ABNT que tratam dos materiais metálicos para concreto são:

- NBR 7480 ^[8] Barras e fios de aço destinados a armaduras para concreto armado;
- NBR 7482 ^[44] Fios de aço para concreto protendido; e
- NBR 7483 ^[45] Cordoalhas de aço para concreto protendido.

Os aços utilizados em estruturas tensionadas apresentam maiores requerimentos de composição e tratamentos térmicos ^[1].

A maior complicação da corrosão de armaduras em concreto está no fato de que os produtos da corrosão do aço, os quais são vários óxidos e hidróxidos de ferro, apresentam-se com volumes entre três e dez vezes superiores ao volume original do aço não corroído, o que pode gerar tensões internas que podem variar de 15 a 40 MPa ^[29].

A corrosão do aço ocorre segundo as reações anódicas e catódicas apresentadas na Figura 16. No ânodo, os íons ferro carregados positivamente entram na solução dos poros e os elétrons liberados na reação anódica migram até as regiões catódicas através da barra metálica (condutor elétrico). No cátodo, em geral, ocorre então a redução do oxigênio dissolvido em solução aquosa (em meios alcalinos e

neutros) ou do íon hidrogênio (em meios ácidos).

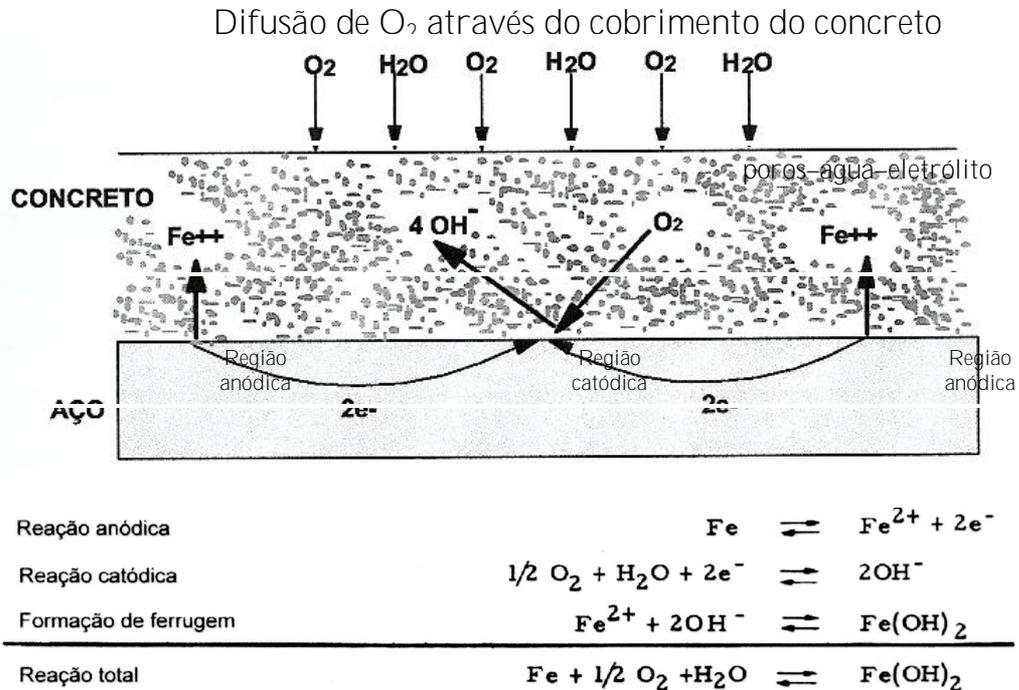


FIGURA 16. ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CORROSÃO DA ARMADURA NO CONCRETO ^[40]

O eletrólito é o meio que permite a dissolução e movimentação dos íons ao longo das regiões anódicas e catódicas na interface entre a superfície do aço e a matriz porosa de concreto, papel que é desempenhado no concreto pela solução salina contida nos seus poros.

2.3.2.1 Polarização eletroquímica

A velocidade da reação eletroquímica é limitada por vários fatores físicos e químicos. Conseqüentemente, é dito que uma reação eletroquímica é polarizada ou retardada por estes fatores ambientais ^[42].

Uma vez estabelecida uma diferença de potencial entre duas regiões eletricamente conectadas – como é o caso de áreas anódicas e catódicas da armadura envolvida por concreto – o fluxo de corrente que surge na célula de corrosão origina

um processo chamado polarização. Este processo provoca uma alteração dos potenciais das semi-células, que convergem dos valores de equilíbrio para um denominado *potencial de corrosão ou misto*, intermediário entre estes potenciais.

Sabe-se que, tratando-se de corrosão eletroquímica de metais, existem 3 tipos básicos de processos de polarização: ativação, concentração e resistência ôhmica.

Polarização por ativação refere-se a reações eletroquímicas que são controladas por uma etapa lenta na seqüência de reações. Esta etapa lenta pode ser a etapa de transferência de elétrons ou de formação de moléculas, por exemplo, na evolução do hidrogênio. A relação entre velocidade de reação e sobrepotencial para polarização por ativação é:

$$\eta_a = \pm \beta \log \frac{i}{i_0} \quad (12)$$

onde: η_a é o sobrepotencial, β é uma constante e i é a velocidade de oxidação ou redução em termos de densidade de corrente e i_0 é a velocidade de corrente de troca. A equação (12) é chamada de equação de Tafel e β é freqüentemente chamada “inclinação β ” ou constante de Tafel.

Na polarização por concentração, a reação é controlada pela corrente limite de difusão das espécies ativas próximas ao eletrodo, que é função da concentração dessas espécies, do seu coeficiente de difusão e da espessura da camada de difusão.

Finalmente, a polarização por resistência ôhmica ocorre devido à resistência elétrica e à formação de películas ou à deposição de precipitados sobre a superfície do eletrodo, dificultando a passagem de corrente. A queda ôhmica (iR) gerada é o fator responsável pela limitação dos valores de densidade de corrente observados. No caso particular do concreto a determinação da iR é dificultada pela falta de conhecimento da geometria do concreto nas medidas eletroquímicas de campo, por exemplo, sendo muito difícil prever exatamente a área que está sendo medida.

2.3.2.2 Potencial de corrosão

Segundo a teoria de potenciais mistos, em decorrência dos fenômenos de polarização, a célula de corrosão tende a atingir um estado eletroquímico estacionário, no qual a velocidade das reações anódicas se iguala à velocidade das reações catódicas, ou seja, as densidades de corrente de ambos os processos são idênticas. Conforme o diagrama de Evans mostrado na Figura 17, o potencial característico deste estado corresponde ao chamado potencial de corrosão ou misto (E_{corr}). Observa-se ainda que a este potencial está associada uma densidade de corrente, denominada corrente de corrosão (I_{corr}).

Por outro lado, em determinadas situações, o potencial de corrosão medido em uma célula eletrolítica pode não ser representado por um único valor. É o caso da formação de macropilhas, onde pode haver um potencial de corrosão anódico e outro catódico, devido à queda ôhmica ($I_{\text{corr}}R$) associada a uma possível resistência eletrolítica elevada. Nestes casos, a magnitude dos valores de densidade de corrente de corrosão fica bem além daquela esperada em função das condições termodinâmicas iniciais, geradoras do processo.

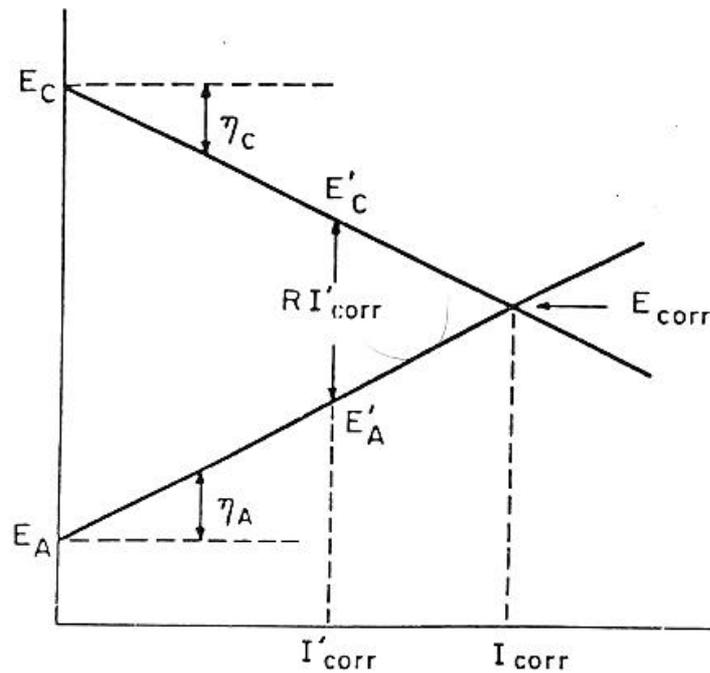


FIGURA 17. ESQUEMATIZAÇÃO DO DIAGRAMA DE EVANS ^[73]

2.3.2.3 Cinética de corrosão

Os parâmetros que determinam a velocidade ou taxa de corrosão, ou seja, a cinética da reação são, dentre outros, a natureza do eletrólito, a resistividade elétrica do meio e a disponibilidade de oxigênio ^[20]. Uma avaliação do processo de corrosão depende do equilíbrio das reações de corrosão.

Um corrosionista, o Dr. M. POURBAIX ^[19], idealizou os diagramas de equilíbrio termodinâmico dos sistemas metal/água em função do potencial em que o metal se encontra e do pH do meio, indicando as espécies mais estáveis em cada faixa de potencial e pH.

A Figura 18 mostra o diagrama de equilíbrio termodinâmico potencial – pH do sistema ferro – água a 25 C, onde são apresentadas as formas teoricamente mais estáveis do ferro nas diferentes situações de pH e potencial em que os sistemas podem se encontrar, conhecido como Diagrama de Pourbaix.

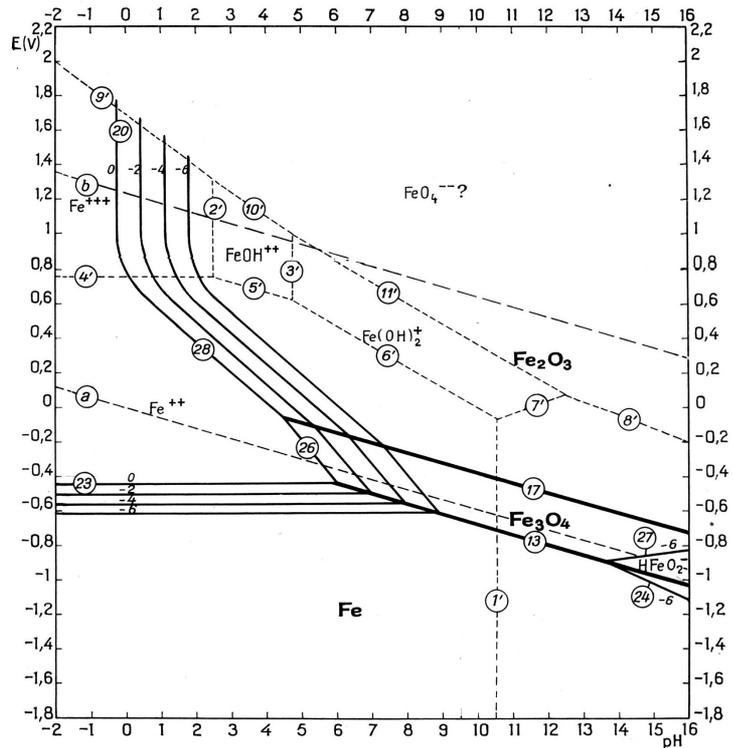


FIGURA 18. DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO POTENCIAL-PH DO SISTEMA DO FE-H₂O A 25°C ^[19]

De acordo com o diagrama da Figura 18 observa-se que, segundo as condições de pH e de potencial, a oxidação do ferro pode conduzir a produtos solúveis (íons ferroso Fe^{2+} , íons férrico Fe^{3+} , íons hipoferroso HFeO_2^-), ou a produtos insolúveis (hidróxido de ferro $\text{Fe}(\text{OH})_2$, instável frente a magnetita negra Fe_3O_4 e óxido férrico Fe_2O_3 , com distintos graus de hidratação, que é o principal componente da ferrugem). Considera-se que o ferro pode corroer-se em presença de solução quando a quantidade de ferro que esta pode dissolver é superior a um determinado valor, muito baixo (10^{-6} átomo-grama por litro, ou seja, 0,056 mg/L) e, por outro lado, o ferro torne-se passivo quando pode recobrir-se de um óxido insolúvel (por exemplo Fe_2O_3).

As linhas traçadas no diagrama da Figura 19 correspondem à solubilidade do metal e de seus óxidos igual a 10^{-6} , e separam as regiões onde a corrosão é possível (região de corrosão), onde a corrosão é impossível (região de imunidade) e onde a

passivação é possível (região de passivação).

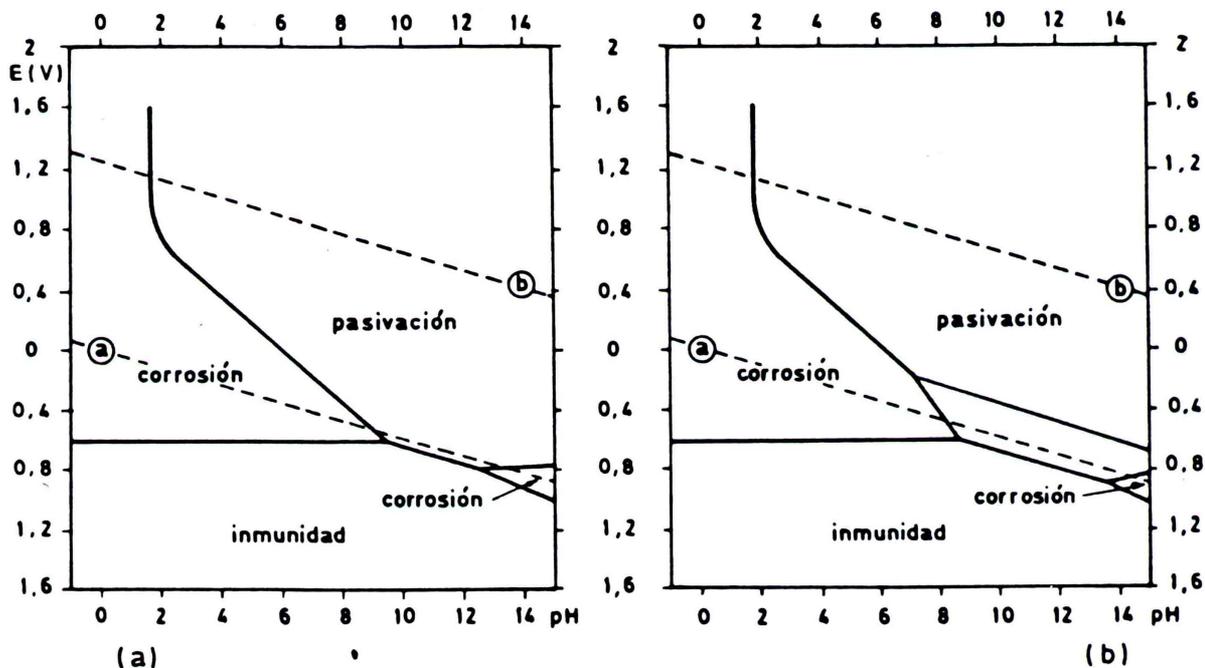


FIGURA 19. REGIÃO DE CORROSÃO, DE IMUNIDADE E DE PASSIVAÇÃO DO FERRO A 25 °C. – (A) ADMITINDO A PASSIVAÇÃO POR PELÍCULA DE Fe_2O_3 – (B) ADMITINDO A PASSIVAÇÃO POR PELÍCULAS DE Fe_2O_3 E DE Fe_3O_4

A baixa corrosão em condições em que são estáveis os produtos insolúveis Fe_2O_3 e Fe_3O_4 implica em que estes óxidos são suficientemente aderentes e impermeáveis para bloquear a corrosão do metal abaixo deles; o metal está passivado.

Observando-se os diagramas de Pourbaix, fica bastante clara a influência que a composição iônica do eletrólito e os potenciais eletroquímicos exercem sobre as possibilidades de ocorrência do fenômeno da corrosão. No entanto, deve-se lembrar que existem ainda diversas variáveis que introduzem modificações significativas nos valores de equilíbrio, como aquelas oriundas dos fenômenos de polarização anódica e catódica e de passivação do metal, que devem ser consideradas quando se pretende ter uma visão ampla do processo ^[47].

2.4 PASSIVAÇÃO

A passivação refere-se à perda de reatividade química de certos metais e ligas sob condições ambientais particulares. Nesta situação os metais e ligas tornam-se essencialmente inertes e atuam como metais nobres como o ouro e a platina.

No estado ativo, metais são dissolvidos, seguindo a reação $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{2+} + 2\text{e}^-$. Se o eletrólito, entretanto, é fortemente oxidante, ou se a densidade de corrente anódica é muito elevada, o metal pode alcançar um estado passivo no qual a transferência imediata de um íon metálico do metal para o eletrólito é inibida por um filme superficial livre de poros [48].

De acordo com FONTANA et al [42] algumas considerações importantes podem ser destacadas a respeito da passivação. Primeiro, no estado passivo a velocidade de corrosão do metal é muito lenta. Frequentemente a redução na velocidade de corrosão que acompanha a transição de estado ativo para passivo está na ordem de 10^4 a 10^6 . Segundo, o estado passivo frequentemente é relativamente instável e sujeito a danos no filme como trincas e riscos. Portanto, do ponto de vista da engenharia, a passivação oferece uma possibilidade única para redução da corrosão, mas também deve ser usada com precaução devido à possibilidade de uma transição do estado passivo-ativo. O filme superficial formado de acordo com o fenômeno da passivação tem espessura estimada de 30 Å, é consideravelmente hidratado e delicado, estando sujeito a variações quando removido da superfície do metal ou do meio corrosivo exposto.

A Figura 20 ilustra o comportamento do estado ativo-passivo de um metal, convenientemente dividido em três regiões: ativo, passivo e transpassivo. Na região ativa, o comportamento do metal não é alterado, apresentando as características previsíveis de um metal não passivado. Sendo assim, o potencial é muito mais positivo, o metal segue o comportamento típico de Tafel e a velocidade de dissolução

aumenta exponencialmente. Em potenciais mais positivos, a velocidade de dissolução diminui para um valor muito pequeno e permanece essencialmente independente do potencial dentro de uma faixa considerável de potenciais. Esta é a chamada região passiva. Finalmente, em potencial muito mais positivo, a dissolução do metal aumenta novamente com o aumento de potencial na região transpassiva. Uma importante característica da transição ativo-passivo de um metal é a posição destas densidades de corrente máximas caracterizadas por um potencial de passivação E_p e pela densidade de corrente anódica crítica i_{crit} para passividade ^[42].

Este potencial de passivação é o resultado da formação de filme na superfície metálica, sendo destruído quando é atingida a região de transpassivação.

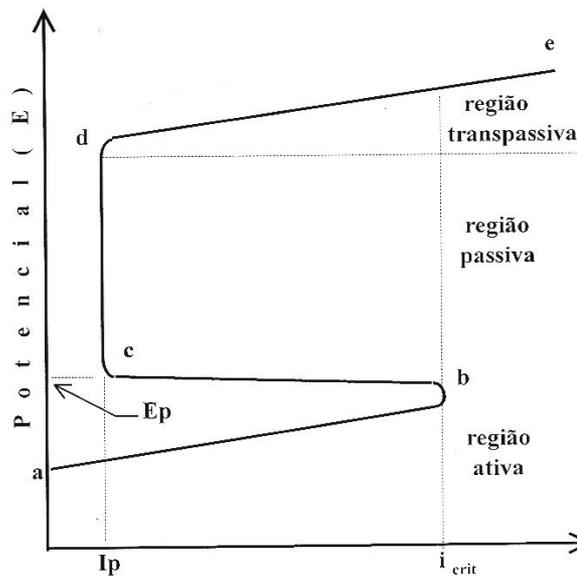


FIGURA 20. COMPORTAMENTO TÍPICO DISSOLUÇÃO ANÓDICO ATIVA-PASSIVA DE UM METAL ^[42]

2.4.1 Filme

O aço carbono, usado na armadura do concreto armado, forma filmes passivos no concreto alcalino devido à presença do oxigênio na solução de poros do

concreto. O oxigênio dissolvido é essencial para construir e manter a passivação conforme BONHOEFFER, (1955), ^[vii] citado em ^[16].

Dois modelos estabelecidos descrevem a estrutura de filme passivo no ferro. No primeiro modelo, denominado "*modelo do óxido cristalino*", o filme passivo é composto por duas camadas ^[16, 49, 50,]: uma camada interna consistindo de Fe_3O_4 e uma camada externa de $\tilde{\text{Fe}}_2\text{O}_3$, ou quase exclusivamente $\tilde{\text{Fe}}_2\text{O}_3$, com um gradiente de concentração de Fe^{2+} na interface ferro/filme passivo suficiente para satisfazer a exigência termodinâmica para um fase de óxido de Fe^{3+} que entra em contato com uma fase metálica Fe^0 , sem a formação de uma fase de intermediária distinta contendo Fe^{2+} . O ponto essencial no modelo de óxido cristalino é a formação de uma estrutura de óxido cristalino quase perfeita, não apenas em duas dimensões paralelas a superfície do metal, mas também uma terceira dimensão perpendicular a superfície do metal ^[16]. Esse filme microscópico de óxido (Fe_2O_3 basicamente), contínuo, insolúvel, aderente e estável que se forma sobre a superfície do metal é resultado de um processo corrosivo inicial do aço mergulhado na matriz alcalina e controlado pela disponibilidade de oxigênio na interface metal-concreto ^[51].

MONTEMOR et al (2003) ^[52] estudou a composição do filme passivo por meio de espectroscopia de fotoemissão de raios-x (XPS) e encontrou a presença de uma camada rica em cálcio na parte externa do filme. Também observaram que a concentração de FeOOH diminuiu com a profundidade, ao mesmo tempo em que as outras formas de ferro (Fe_2O_3 , Fe^{2+} e FeO) tendem a aumentar quando a análise chega ao substrato do aço. Os autores também informaram que a presença de cloretos resulta em filmes mais espessos, onde as quantidades de FeOOH e H_2O tendem a aumentar.

Porém, investigações de espectroscopia mostraram que filmes passivos não consistem em quaisquer desses óxidos cristalinos estequiométricos, incluindo $\tilde{\text{Fe}}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 e $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Todos os parâmetros de MÖSSBAUER citado em ^[16] coincidiram com os de óxidos de ferro amorfos (III), polímeros contendo compostos de ferro bi-

nucleares que possuem ligações di-oxi e di-hidroxi entre os átomos ferro. O filme não é altamente estruturado, e sim amorfo e polimérico por natureza ^[viii] citado em ^[16].

Uma vez que há um acordo geral de que a espessura do filme passivo está na ordem de 5 nm, é improvável que haja qualquer ordem de longo alcance, pelo menos na dimensão perpendicular à superfície de metal. Então, outro modelo para o filme passivo foi proposto, conhecido como modelo de óxido polimérico amorfo hidratado” ^[16, 53].

O conceito inicial desse modelo é que a água confinada mantém o filme fino amorfo, e a palavra polímero é usada com o significado de que as moléculas de água incorporadas mantém unidas “cadeias de óxido de ferro” em uma estrutura amorfa como uma pasta, de tal modo que é difícil íons de Fe^{2+} difundirem do metal base sob o filme para locais de hidratação na interface filme/solução passiva ^[16].

2.4.2 Espessura do filme passivo

A espessura do filme passivo é dependente tanto do potencial anódico aplicado quanto do pH da solução. De acordo com SATO ^[35, 16] a espessura do filme aumenta linearmente, aproximadamente, 1,8 nm/V. Medidas de resistência de transferência por EIS de aço moderado em solução de NaOH 0,01M como uma função do potencial de eletrodo aplicado confirmou esta relação ao assumir uma resistência específica de 2,73 $k\Omega cm^2$ por nanômetro de espessura do filme passivo ^[16].

A valores de pH acima de 11,5 (normalmente estabelecidos em concreto de boa qualidade), o ferro é passivo sem a aplicação de sobrepotenciais anódicos e o aumento da espessura do filme é, aproximadamente, 0,14 nm por unidade de pH. A espessura do filme a pH 12,5 (valor médio para o pH da água de poro do concreto) pode ser assumida como de, aproximadamente, 3 nm ^[16].

2.4.3 Rompimento da passividade

Efeitos como temperatura e pH, (Figura 21), tendem a aumentar a densidade de corrente anódica crítica e usualmente apresentam um pequeno efeito no potencial de passivação e na velocidade de dissolução passiva. Um efeito similar é noticiado quando se adicionam cloretos no caso de ferro e ligas de ferro. Como consequência destes fatores tem-se a despassivação do metal ou material.

Estas alterações, principalmente do pH do interior de uma estrutura de concreto armado, por causa de agentes agressivos, ocasiona instabilidade do filme passivante, promovendo o fenômeno de despassivação.

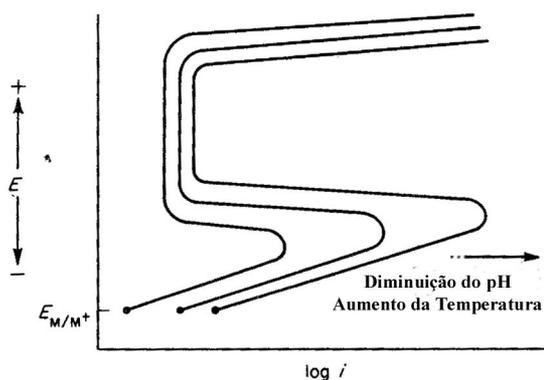


FIGURA 21. EFEITO DA TEMPERATURA E pH NO COMPORTAMENTO DISSOLUÇÃO ANÓDICA ATIVA-PASSIVA DO METAL ^[42]

Os principais agentes despassivantes da armadura do concreto armado são [54].

- *dióxido de carbono*: agentes acidificantes, que podem difundir pelos poros e reagir com os componentes alcalinos ali presentes. É o caso do dióxido de carbono (CO_2) da atmosfera e de gases tais como dióxido de enxofre (SO_2) dos ambientes contaminados. O CO_2 reage com os constituintes alcalinos resultando em uma zona carbonatada que vai penetrando no concreto, reduzindo o pH da zona afetada a valores

menores que 9;

- *reação álcali-agregado*: são reações possíveis de ocorrer entre os íons hidroxila contidos no interior dos poros e certos tipos de sílica dos agregados, resultando em tensões internas que podem causar expansões e trincas;
- *íons sulfato*: soluções contendo íons sulfato são, também, meios agressivos ao concreto, causando perda de resistência, expansões volumétricas, trincas e degradação. Os íons sulfato reagem com o componente C_3A do cimento; havendo suficiente quantidade de água, dão lugar à etringita, fortemente hidratada, muito volumosa e expansiva. Este material formado provoca a fissuração do concreto, facilitando posteriormente penetrações de agentes agressivos;
- *íons cloreto*: presentes em quantidades importantes pode causar a despassivação do aço inclusive em um meio de alto pH, como é o concreto, não carbonatado.

2.5 MÉTODOS DE CONTROLE DA CORROSÃO

Além das medidas relacionadas ao projeto e execução, existem métodos específicos para reduzir ou inibir a corrosão das armaduras, entre as quais pode-se enumerar:

- métodos eletroquímicos (proteção catódica e anódica);
- isolamento da armadura do eletrólito pelo uso de revestimentos orgânicos inertes (tintas) ou de revestimentos com metais mais nobres (galvanização);
- inibição da reação catódica e/ou da reação anódica por meio de agentes (chamados inibidores) que reagem com os produtos da corrosão e formam camadas impermeáveis nas superfícies dos eletrodos.

O objetivo deste trabalho é o estudo do desempenho dos inibidores de corrosão da armadura do concreto.

2.5.1 Inibidores de corrosão

Um inibidor de corrosão ideal é definido como um “*componente químico que, quando adicionado em quantidades adequadas, pode prevenir a corrosão da armadura de aço e não tem efeitos contrários às propriedades do concreto*” [55]. Atua junto às superfícies das armaduras, podendo retardar, reduzir ou mesmo impedir a corrosão do aço e, necessariamente, não afeta de forma adversa as propriedades da mistura, seja no estado fresco ou endurecido [56].

Segundo ANDRADE [20], os inibidores de corrosão são substâncias que possuem a capacidade de bloquear a atividade da reação anódica, da reação catódica, ou de ambas. No caso particular do concreto, estas substâncias devem ser ativas em um meio alcalino, e não alterar substancialmente suas propriedades físicas, químicas e mecânicas.

De uma forma mais geral, GENTIL [2] define inibidor de corrosão como sendo uma substância ou mistura de substâncias que, quando presentes em concentrações adequadas no meio corrosivo, reduzem ou eliminam a corrosão.

É importante salientar que os inibidores são específicos em termos do metal a proteger, do meio corrosivo, da temperatura e da sua faixa de concentração. É essencial usar uma quantidade adequada de inibidor, já que muitos agentes inibidores podem acelerar a corrosão, provocando em especial um ataque localizado, como corrosão por pontos, se a concentração for abaixo da correta.

Estudos sobre o uso de inibidores incorporados ao concreto vêm sendo realizados desde 1958 [57], entretanto somente a partir de 1970 eles foram intensificados.

Além do nitrito de cálcio, que é um inibidor comercial tradicionalmente usado em estruturas de concreto armado, muitas substâncias foram testadas como inibidores contra a corrosão da armadura de aço do concreto.

Monofluorofosfato de sódio foi estudado amplamente e aplicado em campo para prevenir o acesso da corrosão ou reduzir a velocidade da mesma, na presença de cloreto ^[20, 58, 59] e na presença de carbonatação ^[60]. Foi usado por penetração na superfície do concreto porque, como um aditivo, poderia induzir a um forte retardamento na pega do concreto, podendo formar compostos insolúveis no interior do mesmo.

Alcanolaminas tais como dietanolamina, dimetilpropanolamina, monoetanolamina, imetiletanolamina, metildietanolamina e trietanolamina foram testadas como inibidores e seus efeitos nas propriedades mecânicas do concreto foram avaliados ^[ix] citado em ^[58]. Um efeito inibitivo foi particularmente estudado com trietanolamina, monoetanolamina e metildietanolamina. Encontrou-se que sais de alcanolamina de compostos orgânicos e inorgânicos reduzem a velocidade de corrosão do aço e são compatíveis com a matriz do concreto ^[61].

2.5.2 Mecanismo de ação dos inibidores de corrosão da armadura do concreto

MAILVAGANAM (1984) ^[x] citado em ^[62] forneceu o seguinte resumo relativo a inibidores de corrosão para armadura do concreto:

“Cada grupo (de inibidores) pode incluir materiais que funcionam por um dos seguintes mecanismos: (a) formação de camadas de barreira; (b) oxidação por passivação da superfície; e (c) influenciando o ambiente em contato com o metal”.

O mecanismo de atuação de um inibidor em particular que influencia o processo eletroquímico de corrosão é utilizado como parâmetro de classificação. Assim, se um determinado inibidor age de forma a influenciar nas reações de oxidação do metal, ele é chamado inibidor anódico. Se por outro lado, este inibidor atua sobre as

IX European Patent Appl. No. 8630438.2, Publ. No. 0 209 978, published 28.01.87 Bull. 87/5.

X RAMACHANDRAN, V.S. Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science, and Technology.– properties, science and technology. N. Jersey, Noyes Publications, 1984. p. 540-47.

reações catódicas, é conseqüentemente rotulado de inibidor catódico.

Para ser um inibidor de corrosão efetivo, a substância química selecionada ou mistura de substâncias químicas devem satisfazer as seguintes exigências:

- as moléculas devem possuir um forte receptor ou doador de elétrons ou ambas as propriedades;
- a solubilidade deve ser tal que uma rápida saturação da superfície corroída aconteça sem que o material seja lixiviado para fora do concreto;
- ser compatível com o sistema planejado de forma que efeitos colaterais adversos não sejam produzidos; e
- deve ser efetivo ao pH e à temperatura ambiente onde é usado.

Além da inibição específica nos locais anódicos e catódicos da armadura, acredita-se que alguns inibidores reduzem a taxa de difusão de cloreto através do concreto. O benefício é o resultado de alterações na permeabilidade do material por interação entre os aditivos e os constituintes da pasta de cimento ^[63].

Aditivos que geralmente reduzem o ingresso do cloreto em concreto atuam por qualquer um de dois métodos. Alguns funcionam "entupindo" a estrutura de poro interna do concreto, para inibir o movimento de substâncias externas por absorção ou difusão. NMAI ^[63] definiu-os como "inibidores passivos". Outros aditivos funcionam "limpando" quaisquer espécies agressivas ou oxigênio em solução de poros, se combinados quimicamente ou adsorvidos, tornando-os inertes no ambiente do concreto.

Os inibidores de corrosão da armadura de concreto mais utilizados comercialmente são à base de nitrito de cálcio e nitrito de sódio e os orgânicos principalmente a base de aminas.

Com relação às modificações efetuadas por cada tipo de inibidores, uma boa

ilustração é aquela apresentada na Figura 22. Nestas curvas podem-se visualizar os efeitos dos diferentes tipos de inibidores nos fenômenos de polarização – anódicos ou catódicos – e o resultado de sua ação nos valores das correntes de corrosão (I_{corr}) medidas.

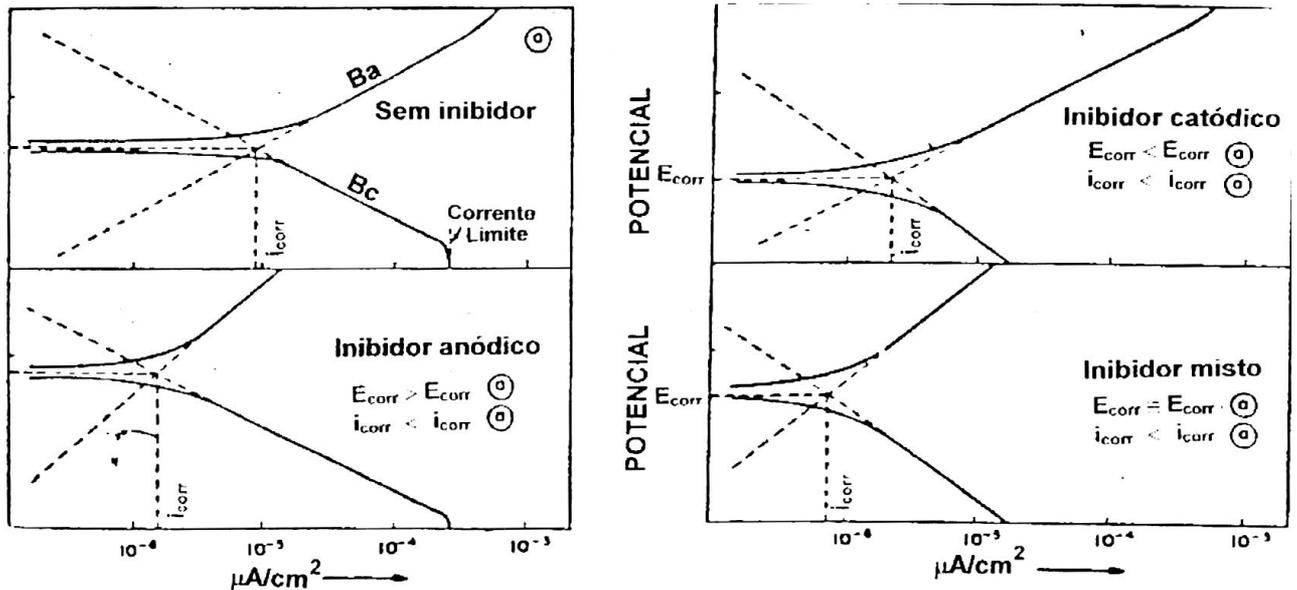


FIGURA 22. CURVAS DE POLARIZAÇÃO TÍPICAS DE SISTEMAS SEM E COM PRESENÇA DE INIBIDORES ^[64].

Os inibidores podem ser classificados de acordo com sua concentração crítica que é baseada na forma que o inibidor atua em concentração insuficiente para proteger toda a superfície do metal, conforme segue:

Inibidor seguro (“safe inhibitor”): é aquele que, quando em concentração insuficiente para proteger a superfície do metal, provoca uma corrosão uniforme, não causando danos localizados, provocando, com isso, somente um sistema “não-inibido”. Os inibidores seguros reduzem a corrosão total sem aumentar sua intensidade nas áreas desprotegidas.

Um exemplo deste são os inibidores catódicos, os quais agem fazendo uma polarização catódica e como o metal, no catodo, não entra em solução, não haverá

corrosão localizada nestas áreas. Uma exceção é o sulfato de zinco.

Inibidor perigoso (“dangerous inhibitor”): é aquele que, quando presente em concentrações insuficientes para promover uma proteção em toda a superfície do metal, provoca uma forma de corrosão localizada, isto é, corrosão por pite e, em muitos casos, faz com que a situação por ele criada apresente corrosão mais acentuada do que o sistema sem inibidor ^[65]. Com isso, tem-se que os inibidores perigosos produzem um aumento do grau de ataque das áreas desprotegidas. Como exemplo de inibidores perigosos, tem-se a maioria dos inibidores anódicos, exceto o benzoato de sódio.

Portanto, quando do emprego de inibidores anódicos, deve-se tomar o cuidado de utilizar uma quantidade adequada para a proteção, pois para cada inibidor há uma concentração ótima. Se a concentração do inibidor utilizado apresentar um valor abaixo da concentração ótima, a película passivadora não se forma em toda a extensão da superfície do metal a ser protegido, tendo-se então corrosão localizada nestas áreas não protegidas.

Baseando-se nos mecanismos pelos quais a inibição da corrosão é promovida, NMAI ^[63] classifica os sistemas utilizados para proteger o aço no concreto contra este fenômeno em três categorias:

- sistemas ativos;
- sistemas passivos; e
- sistemas ativo-passivos ou passivo-ativos.

Os sistemas ativos são definidos como aqueles que promovem a inibição da corrosão por meio de uma reação química entre seus componentes ativos e o aço, resultando na formação de um filme protetor, tipicamente uma camada de óxido, na superfície do aço. Um exemplo de um sistema ativo é o inibidor de corrosão nitrito de cálcio.

Sistemas passivos são definidos como aqueles nos quais a inibição é obtida pela redução no ingresso de íons cloreto no concreto, como é o caso de um concreto de sílica ativa.

Aditivos que funcionam pela combinação dos dois sistemas definidos anteriormente - formação de um filme protetor e a redução do ingresso de íons cloretos podem ser denominado de sistemas ativo-passivos ou passivo-ativos, dependendo de qual mecanismo é o dominante.

2.5.3 Inibidores Anódicos

Os inibidores anódicos, como já dito, atuam reprimindo reações anódicas, ou seja, retardam ou impedem a reação do anodo. Funcionam geralmente, reagindo com o produto de corrosão inicialmente formado, gerando um filme aderente e extremamente insolúvel na superfície do metal, causando polarização anódica, vide Figura 23.

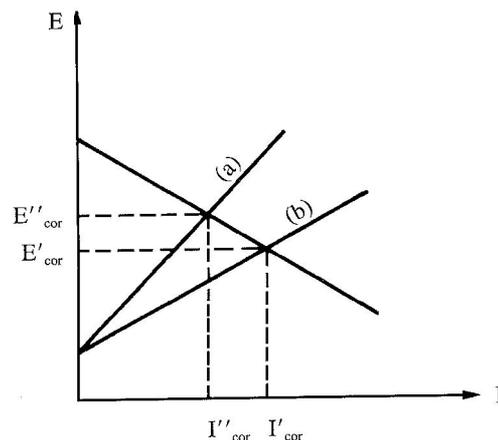


FIGURA 23. DIAGRAMA DE POLARIZAÇÃO: AÇÃO DE INIBIDOR ANÓDICO. (a) COM INIBIDOR; (b) SEM INIBIDOR ^[2]

Substâncias como hidróxidos, carbonatos, silicatos, boratos e fosfatos terciários de metais alcalinos são exemplos de inibidores anódicos, porque reagem

com os íons metálicos M^{n+} produzidos no anodo, formando produtos insolúveis que têm ação protetora. Esses produtos são quase sempre de hidróxidos, resultando o íon OH^- da hidrólise dos inibidores citados [2].

Os inibidores anódicos podem ser classificados em oxidantes e não oxidantes, conforme dispensem ou não a presença de oxigênio dissolvido na solução para a formação e manutenção deste filme de passivação. Os nitritos e os cromatos são exemplos de inibidores anódicos oxidantes, enquanto que benzoatos, molibdatos, carbonatos, silicatos e fosfatos podem ser enquadrados como inibidores anódicos não oxidantes.

Cada inibidor anódico possui uma concentração crítica para inibição. Se a concentração do inibidor for menor do que esta concentração crítica, o produto insolúvel e protetor não se forma em toda a extensão da superfície a proteger, tendo-se então corrosão localizada nas áreas não protegidas. Deve-se, então, manter a concentração do inibidor acima do valor crítico, em todas as partes do sistema [2].

Entre os inibidores anódicos, destacam-se:

- *nitritos*: atuam por oxidação dos produtos de corrosão a compostos de valência mais alta que, por conseqüência, apresentam menor solubilidade e formam uma camada de proteção. O potencial de corrosão do metal é deslocado na direção positiva. São normalmente utilizados em conjunto com outros inibidores como benzoatos e fosfatos;
- *cromatos*: alguns cromatos (como Na_2CrO_4 e K_2CrO_4) são oxidantes que atuam parcialmente na oxidação dos produtos de corrosão em formas menos solúveis. Junto a esse efeito, estes inibidores formam um filme de passivação que contém Cr^{3+} , como por exemplo Cr_2O_3 ;
- *orto-fosfatos*: a adição de orto-fosfatos à água aumenta a alcalinidade e contribui para a eficiência da formação dos filmes de passivação em

soluções, desde que exista quantidade suficiente de cálcio. Os filmes de passivação assim formados são constituídos em grande parte por carbonato de cálcio adicionado de óxidos de ferro e uma pequena quantidade de fosfato; e

- *silicatos*: estes inibidores são utilizados em sistemas aquosos. Eles agem em parte como alcalinizantes e em parte como inibidores anódicos. Seu efeito como inibidor anódico consiste em formar ânions coloidais por hidrólise em soluções aquosas. Estes íons provavelmente migram em direção às regiões anódicas. Como no caso dos fosfatos, somente conferem proteção eficiente na presença de cálcio solúvel.

2.5.3.1 Nitrito

É comumente aceito que, condições bem-arejadas mas na ausência de superfícies bióticas e catalíticas, o nitrito oxida rapidamente a nitrato. Em condições levemente arejadas e dependendo do pH da solução, a oxidação do nitrito pode proceder pela decomposição de ácido nitroso a óxidos de nitrogênio e nitrato ^[66].

BRAIDA et al ^[66] analisaram experimentalmente a decomposição do nitrito em várias condições de pH e taxas de aeração. A decomposição do nitrito mostrou ser muito mais rápida em baixos valores de pH. Para um pH de 2,85, aproximadamente 40% do nitrito foi removido em 180 minutos e em pH 11,6, menos de 5% do nitrito foi removido. Correspondendo a isto, uma alta concentração de nitrato foi formada em condições de baixo pH. É comumente aceito que a reação para oxidação de nitrito a nitrato é a seguinte ^[66]:



2.5.3.1.1 Nitrito de cálcio

O nitrito de cálcio é um inibidor de caráter anódico, que modifica as propriedades químicas nas superfícies do aço. De forma geral, pode-se dizer que o nitrito de cálcio auxilia a película passivadora a não se dissolver para formação de íons complexos com os íons agressivos ^[67].

De acordo com HELEBA & WEIL (1991) ^[67], o nitrito de cálcio age quimicamente de três maneiras:

- oxidando os óxidos ferrosos a óxidos férricos (passivação);
- o ânion nitrito adsorve-se quimicamente à superfície do aço, fortalecendo a camada de passivação; e
- defeitos na camada de passivação são revestidos com íons nitrito, existindo, então, uma menor suscetibilidade ao ataque por íons agressivos.

O nitrito não altera significativamente as propriedades físicas e físico-químicas do concreto, tais como tempos de pega, exsudação, resistência mecânica, entre outras. Por esta razão este inibidor tem sido bastante utilizado.

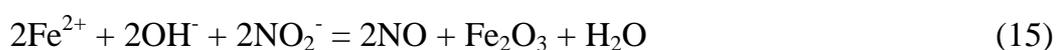
Em trabalhos citados por ALONSO (1986) ^[65], recomenda-se a utilização do nitrito de cálcio ao invés do nitrito de sódio, pelo fato da primeira substância melhorar a consistência do concreto e introduzir mais íons cálcio no sistema, reduzindo assim a ação expansiva dos íons sódio.

De acordo com CALLEJA & ANDRADE ^[68] a ação do nitrito de cálcio possui a provável reação química:



Corroborando com isso, VOGELSANG (1995) ^[69], alega que o mecanismo de proteção é mais propriamente baseado na formação de uma camada cristalina de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, devido ao aumento da concentração de Ca^{+2} nas adjacências do aço.

Já ROSENBERG (1979) ^[36] e NMAI et al (1992) ^[63], relatam que o nitrito de cálcio inibe a corrosão pela sua reação com os íons ferro, formando um filme de óxido de ferro (Fe_2O_3) em volta do ânodo, de acordo com a equação que se segue:



Os teores mais utilizados de nitrito de cálcio como inibidor de corrosão compreendem-se entre 2 e 4%, relativos à massa de cimento, dependendo da aplicação.

Várias pesquisas mostram que o nitrito de cálcio comporta-se como acelerador de pega e de endurecimento. As resistências à compressão dos concretos fabricados com nitrito de cálcio geralmente são maiores quando comparadas com concretos de referência.

Apesar deste inibidor ser vastamente utilizado em todo o mundo, principalmente nos EUA, Europa e Japão, a literatura disponível sobre o seu funcionamento não acompanha esta utilização. O seu uso no Brasil é bastante limitado, devido à dificuldade de compra, baseada no controle de fabricação de explosivos.

2.5.3.2 Inibidores catódicos

Atuam reprimindo reações catódicas. São substâncias que fornecem íons metálicos capazes de reagir com a alcalinidade catódica, produzindo compostos insolúveis. Esses compostos insolúveis envolvem a área catódica, impedindo a difusão do oxigênio e a condução de elétrons, inibindo assim o processo catódico. Essa

inibição provoca acentuada polarização catódica ^[2], vide Figura 24.

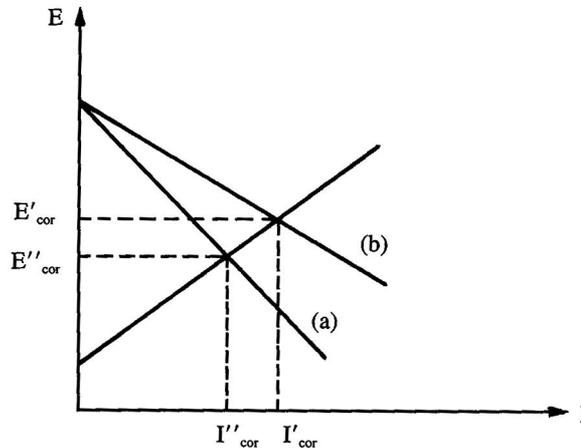


FIGURA 24. DIAGRAMA DE POLARIZAÇÃO: AÇÃO DE INIBIDOR CATÓDICO. (a) COM INIBIDOR; (b) SEM INIBIDOR ^[2]

Inibidores catódicos diminuem indiretamente a velocidade de reação, frequentemente pela precipitação nos locais catódicos da cela eletroquímica, ou por limitação da disponibilidade de oxigênio necessário para que a reação catódica possa acontecer ^[63].

Os inibidores catódicos controlam a corrosão deslocando o potencial de corrosão até valores mais negativos, além de aumentar o pH do meio e diminuir a solubilidade do íon ferro.

Sulfatos de zinco, de magnésio e de níquel são usados como inibidores catódicos, pois os íons Zn^{2+} , Mg^{2+} e Ni^{2+} formam com as hidroxilas, OH^- , os respectivos hidróxidos insolúveis: $Zn(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ e $Ni(OH)_2$, cessando o processo corrosivo ^[2]. Uma das dificuldades do uso destes inibidores em concreto está no fato de que os sulfatos favorecem a formação de sais expansivos que conseqüentemente geram tensões e trincas internas no concreto.

Inibidores catódicos agem, portanto, fazendo uma polarização catódica, e como o metal, no catodo, não entra em solução mesmo que não esteja totalmente

coberto, não haverá corrosão localizada nessas áreas. Logo, esses inibidores, quaisquer que sejam as suas concentrações, são considerados mais seguros, o que não ocorre com os anódicos ^[2].

A eficiência dos inibidores catódicos em concreto, principalmente quando comparados aos anódicos, é razoavelmente baixa, e por isso as pesquisas correlatas e o seu uso prático são relegados a um segundo plano, muito embora ofereçam vantagens como o fato de não provocarem corrosão quando utilizados em teores inadequados. Alguns trabalhos relatam que os produtos reativos dos inibidores catódicos não aderem à superfície do metal firmemente como os inibidores anódicos, sendo os inibidores catódicos menos efetivos.

2.5.3.3 Inibidores mistos

Os inibidores mistos são aqueles que interferem tanto nas reações anódicas como as reações catódicas, provocando o deslocamento do potencial de corrosão nas duas direções.

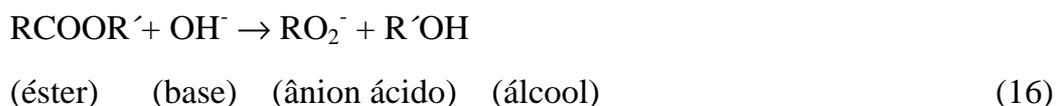
Os inibidores mistos, também chamados de inibidores de adsorção, funcionam como películas protetoras. Esses inibidores podem ser adsorvidos tanto na superfície do metal quanto na película passivadora, formando assim uma camada contínua e capaz de proteger tanto as áreas anódicas quanto as áreas catódicas. Com isso, tem-se, potencialmente um efeito maior do que a soma dos seus efeitos individuais (das substâncias anódicas e catódicas).

GENTIL (2003) ^[2] relata que algumas substâncias têm a capacidade de formar películas protetoras sobre as áreas anódicas e catódicas, interferindo com a ação eletroquímica. Estas películas reduzem a suscetibilidade do concreto à penetração dos íons cloreto. Nesse grupo estão incluídas substâncias orgânicas com grupos fortemente polares que dão lugar à formação de películas por adsorção. Entre elas

estão os colóides, aldeídos, aminas, compostos heterocíclicos nitrogenados, polifosfatos e uréia.

As películas de proteção ocasionadas pelos inibidores mistos são afetadas por diversos fatores, tais como: velocidade do fluido, volume e concentração do inibidor usado, temperatura do sistema, tipo de substrato, tempo de contato entre o inibidor e a superfície metálica e a composição do fluido do sistema ^[2].

Quando os inibidores orgânicos são adicionados ao concreto, os ésteres tornam-se hidrolizados pela solução de poros alcalina para formar ácido carboxílico e o correspondente álcool. Esta reação, sob condições alcalinas, é favorável e não é facilmente reversível. A reação ocorre conforme mostrado abaixo, onde R e R' representam diferentes radicais de hidrocarboneto ^[70]:



O ânion carboxílico é rapidamente convertido no concreto a sais de cálcio insolúveis do ácido graxo. Os ácidos graxos formados e os sais de cálcio promovem um camada hidrofóbica dentro dos poros. Isto causa um ângulo reverso de contato nos quais as forças de tensão da superfície agora empurram a água para fora do poro. A redução do diâmetro do poro, induzida pelo sal de cálcio hidrofóbico, também reduz migração de espécies aquosas pela matriz de poro capilar.

Como o aditivo é distribuído uniformemente em toda parte do concreto durante a operação de mistura, ele torna-se uma fração da pasta e as propriedades hidrofóbicas são distribuídas a toda matriz. Isto provê a inibição de corrosão passiva pelo aumento do tempo necessário para cloretos atingir o teor limite crítico à superfície da armadura do concreto.

2.5.3.3.1 Inibidores a base de amina

Os inibidores de corrosão da armadura em concreto a base de amina são inibidores do tipo misto, pois interferem nas regiões anódicas e catódicas. Estes inibidores são adsorvidos pelas superfícies metálicas, formando uma película protetora, impedindo assim o contato com o meio corrosivo. Uma vantagem apresentada pelas aminas é sua propriedade de detergência, que permite a remoção de qualquer produto de corrosão pré-existente, possibilitando, desta forma, o essencial contato do inibidor com a superfície metálica. Além das aminas formadoras de película passivadora, existem ainda aquelas neutralizadoras (aminas voláteis), que neutralizam a acidez do ácido carbônico.

Inibidores orgânicos utilizam combinações que trabalham formando um filme monomolecular entre o metal e a água. O filme protetor formado pelas aminas possui em uma de suas extremidades moléculas hidrofílicas e na outra molécula hidrofóbicas. Estas moléculas irão se arranjar paralelas umas às outras e perpendiculares à armadura de modo que uma barreira contínua seja formada ^[71].

2.6 MONITORAMENTO ELETROQUÍMICO PARA AVALIAÇÃO E ESTUDO DA CORROSÃO DE ARMADURAS DO CONCRETO ARMADO.

Várias são as técnicas empregadas para a constatação e avaliação da corrosão; e entre as mais utilizadas encontram-se as técnicas eletroquímicas.

Estas técnicas, além de analisarem a corrosão como um fenômeno eletroquímico, e por isso, apresentarem maior confiabilidade, possuem a vantagem de serem rápidas e não acarretarem sérios danos à estrutura no momento da sua aplicação; além de poderem ser utilizadas tanto em laboratório como em campo.

Dentre o leque das técnicas eletroquímicas, destacam-se a intensidade de corrosão, obtida pela resistência de polarização; o potencial de corrosão; a resistência ôhmica; as curvas de polarização; a impedância eletroquímica; a intensidade galvânica; o ruído eletroquímico; entre outras.

2.6.1 Técnica do Potencial de Corrosão

A técnica do potencial de corrosão foi inicialmente descrita em publicações que datam de 1957, nos Estados Unidos, para monitorar a corrosão do aço no concreto por STRATFULL e colaboradores ^[72].

Este monitoramento de potencial permite registrar mudanças no processo eletroquímico de corrosão (devidas às variações bruscas de potencial), o que pode ser muito interessante para o monitoramento de estruturas, tendo-se em mente que as medidas devem ser feitas sempre nos mesmos locais.

HANSSON 1984 ^[51] afirma que o potencial eletroquímico é uma medida da maior ou menor facilidade da transferência de carga elétrica entre o aço e a solução contida nos poros do concreto, sendo, uma propriedade da interface aço-concreto e não somente do aço.

Seus valores indicam o balanço entre a reação anódica e catódica, entretanto não oferecem informações quantitativas, isto é, não é possível extrair informações sobre a velocidade real de corrosão da armadura.

Segundo ANDRADE (1992) ^[73], o potencial de corrosão das armaduras embebidas no concreto é uma grandeza que indica uma situação de corrosão ou estado passivo destas, de forma aproximada.

A descoberta de corrosão usando medidas de potenciais é um dos procedimentos mais típicos para a inspeção rotineira de estruturas de concreto armado. Como critério de avaliação do fenômeno da corrosão, a ASTM C-876 ^[74] apresenta uma correlação entre intervalos de potenciais e a probabilidade da ocorrência da mesma, tornando-se como eletrodo de referência o de cobre/sulfato de cobre, (Tabela 4).

TABELA 4. PROBABILIDADE DE OCORRÊNCIA DE CORROSÃO EM FUNÇÃO DO POTENCIAL ^[74].

Probabilidade de corrosão	Eletrodo de Referência - E_{corr} (mV)			
	Hg/Hg ₂ SO ₄ K ₂ SO ₄ Sat.	Hg/Hg ₂ Cl ₂ K ₂ SO ₄ Sat.	Cu/CuSO ₄	ENH
Passivação	>-524	>-101	>-200	>140
50%	-500 e -650	-101 e -251	-200 e -350	140 e -10
Corrosão Ativa	<-674	<-251	<-350	<-10

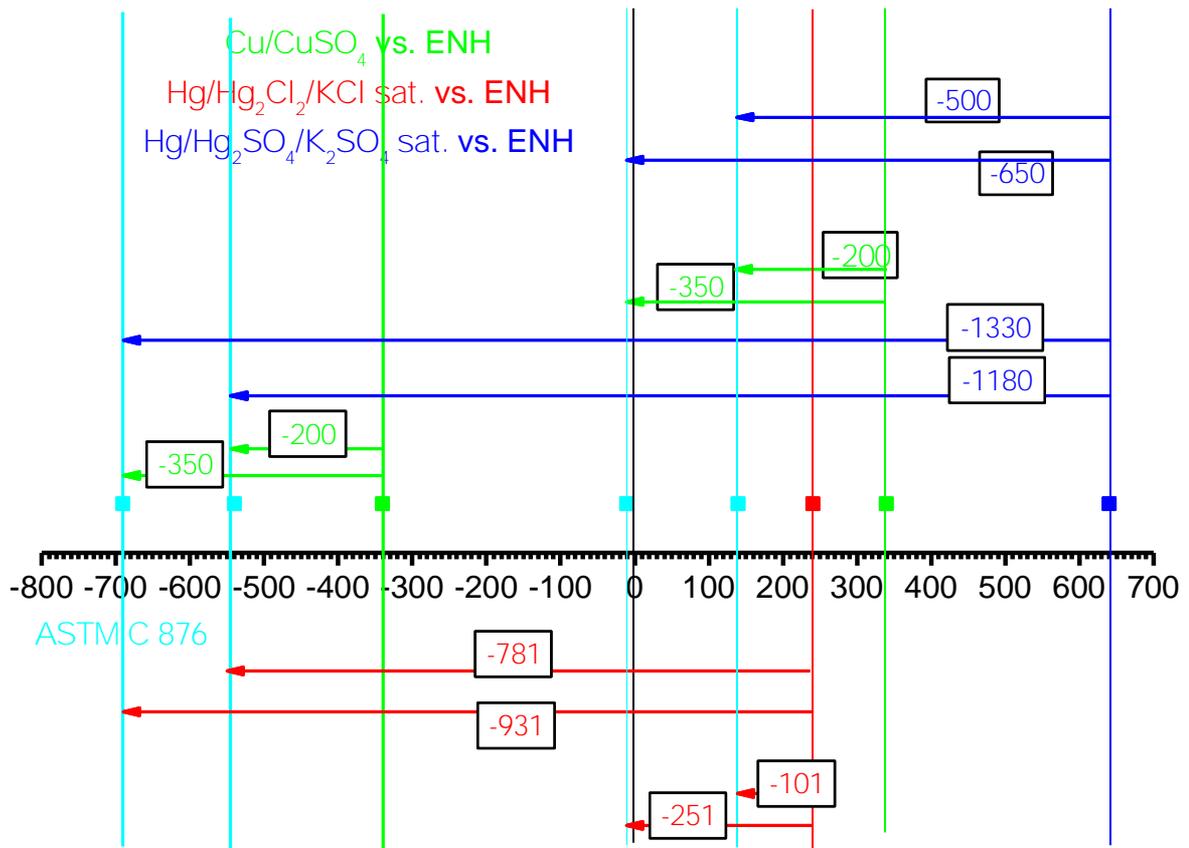


FIGURA 25. ESQUEMA PARA DETERMINAÇÃO DOS LIMITES DE POTENCIAL PARA ALGUNS ELETRODOS USUAIS

PORÉM, LEITURAS DE POTENCIAIS PODEM SER MAIS NEGATIVAS QUE -674 mV (HG/HG₂SO₄), SEM SIGNIFICATIVA PRESENÇA DE CORROSÃO. ESTE EFEITO ESTÁ ASSOCIADO COM FENÔMENOS DE POLARIZAÇÃO INDUZIDOS POR DIFUSÃO DE OXIGÊNIO LIMITADA, CONFORME DECLARADO POR ALGUNS AUTORES, COMO Elsener e Beohni (1992) ^[XI] CITADOS EM ^[34]. DEVIDO AO ACESSO RESTRITO DO OXIGÊNIO, O AÇO TORNA-SE ATIVO, MAS O PROCESSO DE CORROSÃO NÃO PROCEDE E O POTENCIAL MEDIDO SALTA PARA VALORES QUE PODEM ATINGIR -1V VS ELETRODO CALOMELANO SATURADO (SCE).

Figura 26 ilustra uma situação onde a imersão permanente das amostras concretos diminuem o potencial de circuito aberto para -600 mV (SCE). Durante as primeiras semanas de imersão, o potencial medido está na faixa de -250 a -150 mV, correspondendo ao estado passivo, de acordo com o diagrama de Pourbaix. Depois deste período o potencial decai para valores mais negativos entre -800 e -400 mV,

depois de 6 meses o potencial se estabiliza em -600 mV na região de corrosão ativa. [75]

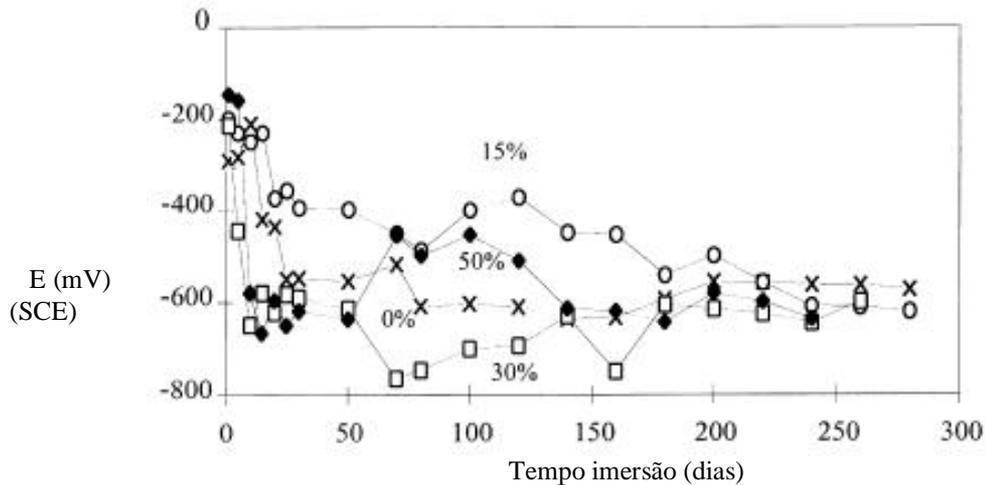


FIGURA 26. EVOLUÇÃO POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA AMOSTRAS DE CONCRETOS ARMADO EXPOSTOS IMERSAS [75]

Outro fator que afeta as leituras de potencial é a presença de alta resistividade na camada do concreto. A resistividade do concreto está diretamente ligada ao seu teor de umidade. Assim, uma camada superficial seca, altamente resistiva, pode afetar as medidas de potencial. Isto ocorre porque a corrente de corrosão (iônica) tende a evitar o concreto resistivo, implicando no eletrodo de referência não detectá-la. O efeito dessa situação é ter-se, na superfície, valores de potencial mais positivos (ou menos negativos), acarretando a não identificação de áreas que estejam efetivamente sendo corroídas. BROWNE et al. [xii] citado em [34] destacam que a magnitude da distorção causada por camadas superficiais resistivas, nas medidas de potencial, depende da espessura dessas camadas, porém ela pode, teoricamente, variar de valores desprezíveis até uma diferença de 200 a 300 mV.

Outros fatores que afetam medidas de potenciais incluem posição de eletrodo

de referência, o tipo de cimento e a presença de trincas. Não obstante, a técnica é extensamente usada e trabalha como uma primeira aproximação à descoberta de corrosão.

2.6.2 Curvas de Polarização

O princípio da técnica de curvas de polarização é a aplicação de sobrepotenciais em relação ao E_{corr} , tanto no sentido anódico como no sentido catódico, exercendo assim uma polarização no metal.

Segundo ANDRADE (1991) ^[73], as curvas de polarização, Figura 27, permitem, pela observação da magnitude dos valores numéricos medidos e das formas que descrevem após plotadas, que se façam análises preliminares confiáveis sobre o tipo de processo corrosivo em andamento.

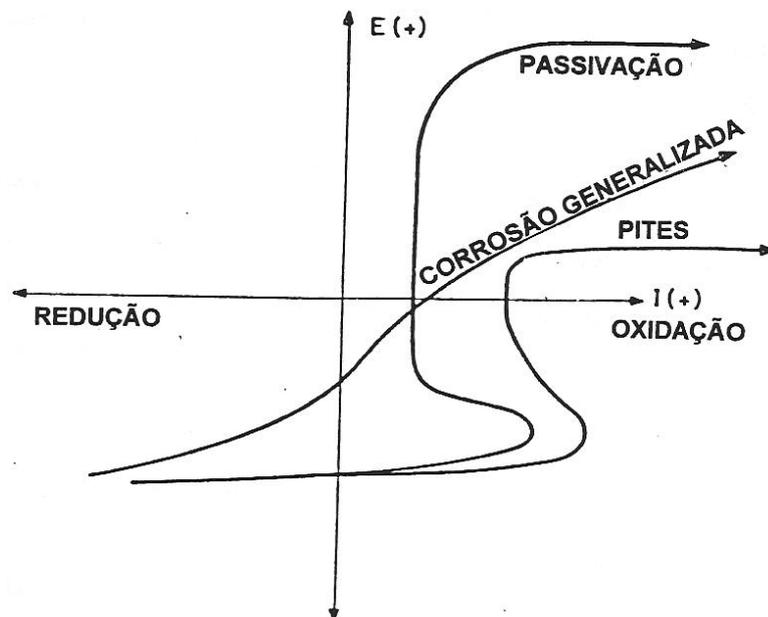


FIGURA 27. EXEMPLOS TÍPICOS DE CURVAS DE POLARIZAÇÃO ^[73]

Através das curvas de polarização é possível obter informações sobre:

morfologia do ataque (localizada ou generalizada), efeito dos inibidores, películas e filmes superficiais na armadura, informações de dados cinéticos (densidade de corrente) e termodinâmicos (potencial de corrosão).

2.6.2.1 Emprego de soluções simulando a fase líquida contida nos poros do concreto para determinação das curvas de polarização.

A fim de evitar o problema da queda ôhmica na polarização, facilitando o ensaio no estudo do processo de corrosão de armadura, é comum o emprego da célula eletroquímica em análise imersa em eletrólitos líquidos. Esses eletrólitos buscam reproduzir as mesmas características termodinâmicas de potencial e de pH, bem como a mesma composição química (ou pelo menos semelhante), da fase líquida presente nos poros do concreto (eletrólito). Basicamente são utilizadas soluções saturadas de hidróxido de cálcio compostas por hidróxido de sódio 0,01 normal mais hidróxido de potássio 0,05 normal (NaOH 0,01N + KOH 0,05N).

Este tipo de estudo pode levar a medidas errôneas, tendo em vista não serem levados em conta na análise parâmetros físicos tais como: resistividade elétrica, geometria do poro, camada sólida de Ca(OH)_2 precipitada sobre a superfície da barra, etc ^[76].

2.6.3 Impedância de Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica poderosa para a caracterização de uma grande variedade de sistemas eletroquímicos e para a determinação da contribuição de processos individuais de eletrodo ou eletrólito nestes sistemas. Pode ser usada para investigar a dinâmica de cargas ligadas ou móveis nas regiões de volume ou de interface de qualquer tipo de material líquido ou sólido ^[77].

Qualquer propriedade intrínseca ou estímulo externo que influencie a condutividade de um sistema/material pode ser estudada por espectroscopia de impedância. Os parâmetros provenientes de um espectro de impedância resumem-se geralmente em duas categorias^[77] :

- aqueles pertinentes ao próprio material, tais como condutividade, constante dielétrica, mobilidade de cargas, concentrações de equilíbrio das espécies carregadas, velocidade de geração/recombinação das mesmas; e
- aqueles pertinentes a uma interface eletrodo/material, tais como: constantes de velocidade de reação de adsorção, capacitância de região de interface, e coeficientes de difusão de espécies neutras no próprio eletrodo.

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. É uma combinação de elementos passivos de um circuito elétrico: resistência, capacitância e indutância ^[34].

O princípio desta técnica consiste em aplicar um sinal alternado de pequena amplitude (5 a 20 mV) a um eletrodo (armadura) inserido num eletrólito (concreto). Compara-se, então a perturbação inicial (aplicada) com a resposta do eletrodo, pela medida da mudança de fase dos componentes de corrente e voltagem e pela medida de suas amplitudes. Isto pode ser feito nos domínios de tempo ou nos domínios de frequência, utilizando-se um analisador de espectro ou um analisador de resposta de frequência, respectivamente. É importante salientar que a perturbação inicial é uma perturbação de potencial (ΔE), do tipo senoidal, que deve ser imposta no estado estacionário do sistema e a resposta do eletrodo é uma corrente (ΔI), também senoidal, porém com uma diferença de fase ϕ em relação ao sinal aplicado. Portanto, a

impedância, que se representa por Z , mede a relação entre ΔE e ΔI .

Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é uma técnica que trabalha no domínio de frequência. O conceito básico envolvido em EIS é que uma interface pode ser vista como uma combinação de elementos de circuito elétricos passivos, i.e., resistência, capacitância e indutância. Quando uma corrente alternada é aplicada a estes elementos, a corrente resultante é obtida usando a lei de Ohm. Para o sistema de aço/concreto é possível obter informação sobre vários parâmetros, como a presença de filmes de superfície, características *bulk* do concreto, corrosão interfacial e fenômenos de transferência de massa. Porém, interpretação dos resultados pode ser uma tarefa difícil e a necessidade de um circuito equivalente que pode mudar conforme as condições do aço, torna a técnica mais satisfatória para estudos de laboratório [34].

As principais vantagens desta técnica são: fornece informações sobre a cinética do processo, pela velocidade de corrosão; técnica precisa e reprodutiva, apropriada para ambientes de alta resistividade como é o caso do concreto; fornece dados a respeito do mecanismo de controle eletroquímico, indicando se o processo corrosivo se dá por ativação, concentração ou difusão; caracteriza o estado da armadura e a morfologia da corrosão; técnica não-destrutiva e não-perturbativa, uma vez que sinais aplicados são de pequena amplitude, de forma que o potencial de corrosão não é alterado; permite o acompanhamento da evolução do estado passivo ou ativo ao longo do tempo.

2.6.3.1 Interpretação dos Dados

A interpretação das medidas de EIS geralmente é feita pela correlação dos dados de impedância com um circuito elétrico equivalente que representa os processos físicos que estão ocorrendo no sistema em investigação ou por meio de gráficos. O gráfico $Z = Z' + jZ''$, parte real e parte imaginária, respectivamente, medido a

diferentes frequências é chamado de “Nyquist”, diagrama de impedância ou espectro de impedância. A outra representação é chamada de “Bode”, que apresenta o logaritmo do módulo da impedância ($\log|Z|$) e o deslocamento de fase como função do logaritmo da frequência.

2.6.3.2 Apresentação dos resultados

Os resultados de medições por EIS podem ser apresentados de diversas maneiras sendo os mais usuais na forma de diagramas de Nyquist e Bode.

2.6.3.2.1 Diagrama de Nyquist

O diagrama de Nyquist consiste de uma série de pontos, cada um representando a grandeza e a direção do vetor de impedância para uma frequência particular. O diagrama é um plano complexo (real imaginário) de coordenadas cartesianas, onde se tem nas abscissas a parte real (termos resistivos) e nas ordenadas a parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos). Os dados de impedância representados no plano cartesiano sob uma larga variação de frequência (100kHz a 10 mHz; em geral 10kHz a 10^{-4} Hz), gera configurações típicas, de acordo com o mecanismo eletroquímico predominante. A Figura 28, mostra um diagrama de Nyquist típico, acompanhado de seu circuito equivalente.

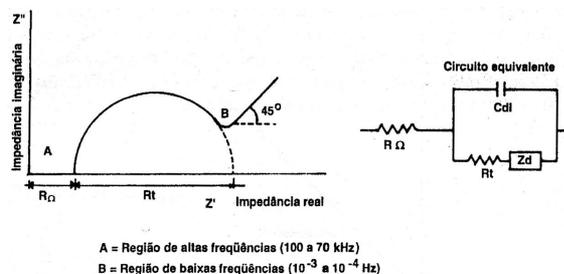


FIGURA 28. DIAGRAMA DE NYQUIST, COM SEU CIRCUITO EQUIVALENTE, MOSTRANDO O EFEITO DA IMPEDÂNCIA DIFUSIONAL ^[78]

Desprezando a presença do componente de impedância Warburg (W) e considerando altas frequências (>10kHz), o capacitor permite facilmente a passagem de corrente e efetivamente, põe R_t em “curto”, restando no diagrama apenas o efeito da componente ôhmica (R_Ω), devida ao concreto e ao filme interfacial (interseção da parte esquerda do semicírculo com eixo horizontal). Quando a frequência decresce, o capacitor conduz cada vez menos e, como resposta, tem-se semi-círculos conhecido como arco capacitivo. A baixas frequências (próxima de zero), o capacitor cessa de conduzir corrente e a impedância torna-se a soma de R_Ω e R_t , sendo R_t a resistência de transferência de carga (interseção da parte direita do semi-círculo com o eixo horizontal, vista com linhas tracejadas).

Raramente na prática ocorre a situação acima (desprezando W), onde a taxa de corrosão é controlada puramente por ativação, e complicações devidas a efeitos de concentração (difusão) são frequentes. Para tanto é necessário incluir impedância Warburg (impedância difusional, Z_d), em série com R_t . Z_d descreve a impedância da concentração dos processos relacionados com difusão, tendo como forma de número complexo $W = \sigma/\omega^{1/2} - j. \sigma/\omega^{1/2}$, onde σ é o coeficiente de Warburg;

No diagrama, a impedância W (ou Z_d) é representada por uma linha reta a 45° de ambos os eixos, na região de baixas frequências. A altas frequências o termo $1/\omega^{1/2}$ é pequeno, uma vez que a impedância Warburg descreve um processo de transferência de massa envolvendo difusão iônica; conseqüentemente, só se observa esse tipo de impedância a baixas frequências.

A Figura 29 mostra a associação dos elementos do circuito equivalente com as partes concreto e interface.

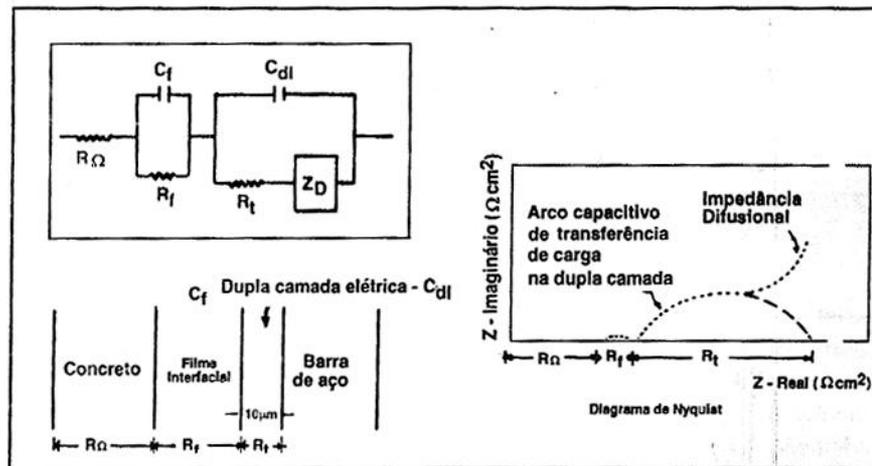


FIGURA 29. CIRCUITO EQUIVALENTE PROPOSTO PARA O CASO DO CONCRETO ARMADO; ASSOCIAÇÃO DOS ELEMENTOS DO CIRCUITO COM AS PARTES DO COCNETRO E INTERFACE E DIAGRAMA DE NYQUIST CORRESPONDENTE ^[79]

Uma vez construído o diagrama de Nyquist, faz-se a extrapolação da parte direita dos semicírculo até encontrar o eixo horizontal. O diâmetro do semicírculo é a resistência transferência de carga R_t , equivalente à resistência de polarização (R_{p1}) conforme a equação de Stern-Geary. Então, utilizando-se esta equação com substituição de R_p por R_t , obtém-se a taxa de corrosão esperada ^[78].

Uma das dificuldades da impedância notificada por MCKENZIE ^[79] nitidamente evidenciada no diagrama de Nyquist, diz respeito à caracterização de uma armadura essencialmente passiva. Neste estado, a transferência de carga ao longo da armadura, que denota um processo de corrosão, é muito pequena, sendo assim, os semicírculos ou arcos capacitivos de transferência de carga na dupla camada elétrica são pobremente desenvolvidos, prejudicando a interpretação de dados.

2.6.3.2.2 Diagrama de Bode

O diagrama de Bode consiste de um plano de eixos ortogonais, nos quais se tem no eixo das ordenada, duas grandezas: o logaritmo da impedância ($\log|Z|$) em ohms (Ω) e o ângulo de fase(ϕ) em graus; e n eixo das abscissas, tem-se o logaritmo da

frequência angular ($\log \omega$), com ω em radianos por segundo (rad/s). Pode-se também representar as abscissas pelo logaritmo da frequência ($\log f$), com f em Hertz. Com a configuração $\log \omega$ versus $|Z|$ pode-se determinar R_{Ω} e R_t , de acordo com a Figura 30; e por meio de $\log \omega$ versus ângulo da fase, é possível a determinação da capacitância da dupla camada elétrica C_{dl} , sabendo-se que:

$$R_p = 2 \cdot |Z| \cdot \text{tg} \phi_{\text{max}} \quad (17)$$

$$\omega_{\text{max}}^{\phi} = 1 / C_{dl} \cdot R_p \cdot (1 + R_p / R_{\Omega})^{1/2} \quad (18)$$

onde: ϕ_{max} é o ângulo de fase máximo da impedância do sistema;

$\omega_{\text{max}}^{\phi}$ é a frequência angular correspondente ao ϕ máximo; e

$|Z|$ é o módulo de impedância correspondente ao ϕ máximo.

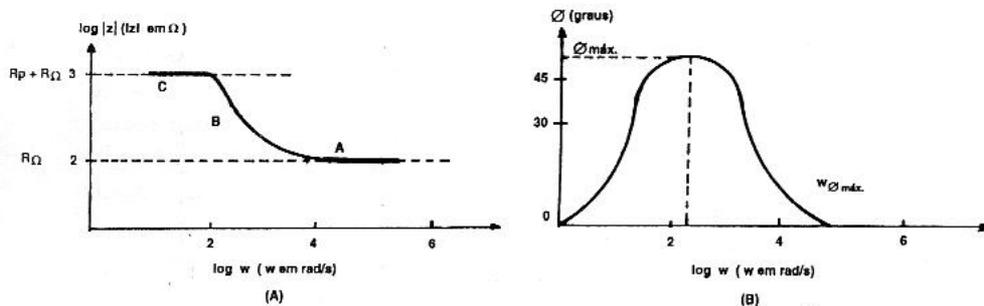


FIGURA 30. DIAGRAMA DE BODE REPRESENTANDO A IMPEDÂNCIA (MÓDULO E ÂNGULO DE FASE) DE UM SISTEMA ELETROQUÍMICO DE CORROSÃO EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA ANGULAR

No diagrama de Bode distingue-se claramente a região de alta frequência

(A), caracterizada pela presença de películas de passivação e outros tipos de revestimento sobre a armadura, a região de frequência média (B), que reflete a mudança de condutividade elétrica do revestimento durante exposição em meio corrosivo e, finalmente, a região de baixa frequência (C), onde a reação de corrosão na interface metal/revestimento pode ser estudada.

2.6.3.3 Circuito Equivalente

O maior problema em se utilizar circuitos equivalentes é decidir qual circuito equivalente específico, em uma infinidade de possibilidades, deverá ser utilizado.

O primeiro uso de EIS para monitorar corrosão em concreto armado foi feito por JOHN et al. ^[80]. Os autores propuseram o circuito descrito na Figura 31 e aplicaram EIS em amostras concreto imersas em água do mar. A resposta de impedância na baixa frequência foi relacionada com o processo de transferência de carga, considerando que a resposta em altas frequências foi designada à presença de um filme de superfície.

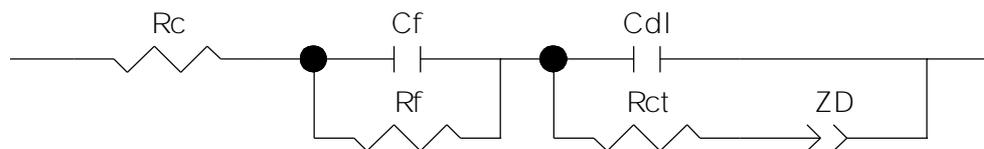


FIGURA 31. CIRCUITO EQUIVALENTE PARA CONCRETO PROPOSTO POR JOHN ET AL. R_c : RESISTÊNCIA CONCRETO; R_f E C_f : CAPACITÂNCIA E RESISTÊNCIA FILME; Z_D : IMPEDÂNCIA DIFUSIONAL; R_{ct} , C_{dl} : RESISTÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA E CAPACITÂNCIA DE DUPLA CAMADA

GONZÁLEZ et al ^[76] compararam as respostas obtidas pelos métodos de EIS e de resistência de polarização e observaram que EIS permite determinar algumas características do processo de corrosão com melhor precisão que na determinação de

Rp.

Outra aproximação para a interpretação do sistema de aço/concreto foi publicada por MACDONALD et al. [81]. Os autores descreveram a resposta de sistema baseado em um modelo de linhas de transmissão como mostrado na Figura 32.

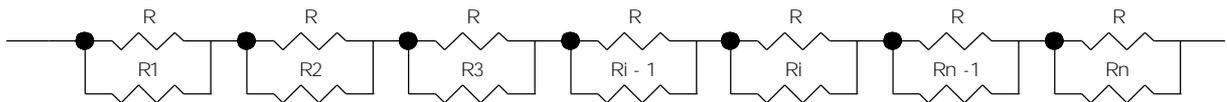


FIGURA 32. MODELO DE LINHAS DE TRANSMISSÃO DESCRITO PARA CONCRETO ARMADO. R: RESISTENCIA BARRA/SEGMENTO; RI: RESISTÊNCIA CONCRETO/SEGMENTO; ZJ: IMPEDÂNCIA INTERFACIAL SEGMENTO BARRA/CONCRETO

Este modelo assume que as propriedades elétricas de aço e concreto são puramente resistivas, com a resistividade concreto (mas não a do aço), sendo dependente na posição devido à não homogeneidade de matriz. Por outro lado, o modelo assume que a interface é reativa devido à existência de capacitor, pseudo-capacitor e componentes difusionais. Os modelos mostram que a parte real e a parte imaginária da resposta de impedância e o ângulo de fase a baixas frequências permitem detectar e localizar a corrosão. Um modelo idêntico foi adotado por SAGUES [47].

WENGER E GALLAND [xiii] citados em [34] propuseram o circuito descrito na Figura 33 no qual a resposta a altas frequências é associada com a presença de um filme rico em cálcio formado na superfície de aço. Este modelo se relaciona bem com a resposta de impedância de amostras pequenas. Porém, para estruturas maiores, o modelo não é válido e os autores adotaram um baseado em outro modelo de linha de transmissão.

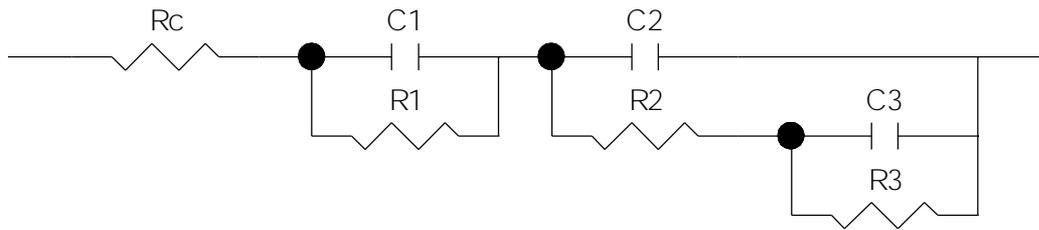


FIGURA 33 CIRCUITO EQUIVALENTE PARA CONCRETO. R_c : RESISTÊNCIA CONCRETO; R_1 E C_1 : CAPACITÂNCIA E RESISTÊNCIA FILME; R_2 E C_2 : RESISTÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA E CAPACITÂNCIA DE DUPLA CAMADA; R_3 E C_3 : RESISTÊNCIA E CAPACITÂNCIA DO INTERMEDIÁRIO ADSORVIDO

DHOUBI et al. ^[82] propôs outra aproximação mostrada na Figura 34, que inclui os itens seguintes: (i) produtos formados diretamente na superfície do aço, (ii) produtos que são o resultado de reação entre produtos de corrosão e a pasta de cimento e (iii) o tamanho da cobertura de concreto. O modelo mostra um bom acordo entre os dados experimentais e os diagramas de Nyquist calculados.

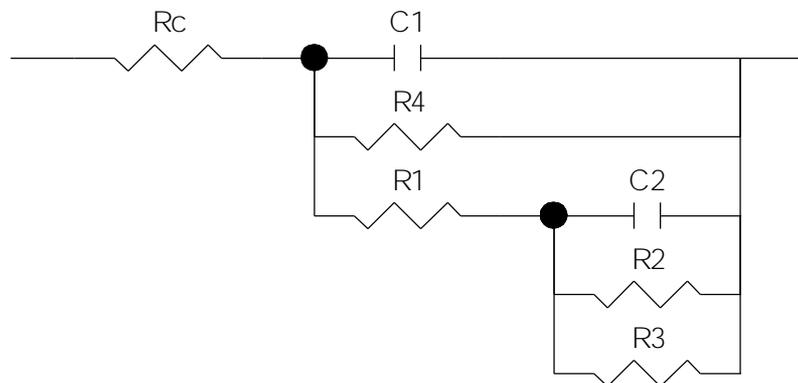


FIGURA 34. CIRCUITO EQUIVALENTE PARA CONCRETO. R_c : RESISTÊNCIA CONCRETO; R_1 : RESISTÊNCIA DOS PRODUTOS FORMADOS NA ARMADURA; C_1 E R_4 : CAPACITÂNCIA E RESISTÊNCIA DISPERSÃO (DEPENDENTE DA FREQUÊNCIA), DEVIDO A FALTA HOMOGENEIDADE NO CONCRETO AO REDOR DA ARMADURA; R_3 : RESISTÊNCIA DA INTERFACE AÇO; ; C_2 E R_2 : CAPACITÂNCIA E RESISTÊNCIA DISPERSÃO DEVIDO A HOMOGENEIDADE DOS PRODUTOS NA SUPERFÍCIE DO METAL

Quando a corrosão da armadura do concreto é iniciada pelo íon cloreto,

normalmente ocorre a formação de áreas ativas em contato elétrico com áreas passivas, conduzindo à formação de macrocélulas. Esta situação conduziu a um desenvolvimento de circuitos equivalentes para simular o processo. NOGGERATH E BOHNI ^[xiv] citado em ^[34] propuseram um circuito para descrever o desenvolvimento de macro-elementos na armadura. Os estudos mostraram que pequenas manchas de corrosão ao redor de grandes áreas passivas causam elevadas resistências de modo que o espectro de impedância torna-se controlado pela parte passiva. Por outro lado, na presença de grandes áreas ativas, a determinação de R_p é difícil devido à presença de fenômenos de difusão. Sendo assim faz-se necessário introduzir um modelo onde há uma mudança contínua na relação das áreas passivas/ativas. KEDDAM et al. ^[83] também estudaram o efeito da presença de macrocélulas e apresentaram um circuito alternativo como mostrado na Figura 35, onde duas redes de RC em paralelo permitem modelar a atividade de macro-célula de armadura ^[34].

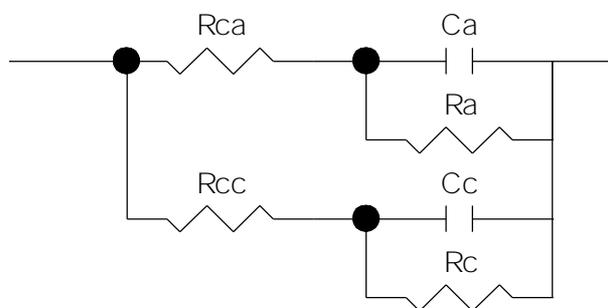


FIGURA 35. CIRCUITO EQUIVALENTE PROPOSTO PARA CORROSÃO MACROCÉLULA DA ARMADURA DO CONCRETO. RCC E RCA: RESISTÊNCIA DO CONCRETO NAS ÁREAS CATÓDICAS E ANÓDICAS; RC E RA: RESISTÊNCIA DO LOCAL CATÓDICO E ANÓDICO; CA E CC: CAPACITÂNCIA DO LOCAL ANÓDICO E CATÓDICO

Às vezes, apesar dos desenvolvimentos crescentes na interpretação dos espectros de EIS, eles revelam a presença de características difíceis explicar. Estas

incluem: presença de ramos de baixa frequência, semicírculos deslocados e efeitos de altas frequência. O primeiro efeito conduziu à introdução de um elemento de Warburg em série com a resistência de transferência de carga por causa das respostas dos processos faradaicos que acontecem na interface. Estes efeitos explicam por que o estado estacionário às vezes não pode ser alcançado com técnicas de DC convencionais, até mesmo depois de muito tempo de espera. Eles também explicam as longas constantes de tempo observadas nos espectros de impedância a baixas frequências e a necessidade para extrapolar os valores da resistência de polarização ^[34].

Os efeitos de altas frequência também são comuns nos espectros e foram atribuídos a vários processos, como a presença de um filme de superfície ^[80]. MONTEMOR et al. ^[84] mostraram que esta constante de tempo é dependente da presença de aditivos e poderia estar relacionada com umidade do concreto. Outra explicação atribui este tempo constante a fenômenos de polarização que acontecem em concreto saturado ^[85]. A resposta de alta frequência também permite determinação da resistividade do concreto.

A presença de semi-círculos deslocados sugere um comportamento não ideal do capacitor, conduzindo à introdução do elemento de fase constante (CPE) nos circuitos equivalentes. SAGUES et al. ^[86] introduziram este elemento em sistemas que exibem processos de polarização simples. Eles concluíram que alguma melhoria é obtida se o CPE é usado em vez de um capacitor ideal. Em outro trabalho, FELIU et al. ^[87] estudou um processo mais complicado e introduziu um CPE e parâmetros difusionais no circuito equivalente como mostrado na Figura 36. Isto conduziu a um aumento na precisão da determinação da resistência de polarização quando isso era possível.

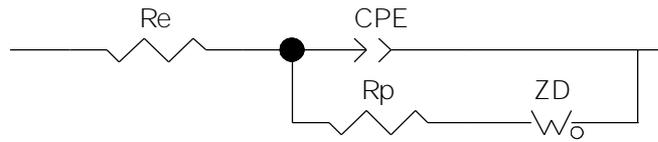


FIGURA 36. CIRCUITO EQUIVALENTE COM INTRODUÇÃO DE CPE. R_E = RESISTÊNCIA DO ELETROLITO; R_P = RESISTÊNCIA DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA; CPE = ELEMENTO CONSTANTE DE FASES; ZD= DIFUSÃO WARBURG

O circuito equivalente proposto por Randles, na Figura 37, tem uma larga aplicação em muitos sistemas eletroquímicos. Nele, R_Ω representa a resistência da solução e do filme do produto de corrosão, que também é conhecido, segundo SAGUES ^[47], como a resistência ôhmica do eletrólito entre o ponto sensível de voltagem do eletrodo de referência e a interface eletrodo/eletrólito. R_t e C_{dl} representam a interface de corrosão: C_{dl} é a capacitância da dupla camada elétrica resultante de íons e moléculas de água adsorvidos, devido à diferença de potencial entre eletrodo em corrosão e a solução (ou eletrólito); e R_t é a resistência à transferência de carga, que determina a taxa da reação de corrosão e é uma medida da transferência de cargas elétricas através da superfície do eletrodo. Em um sistema controlado por ativação, R_t é a parcela medida pela técnica de resistência de polarização, isto é, R_t equivale a R_p .

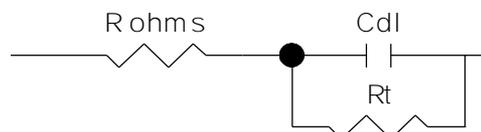


FIGURA 37. CIRCUITO EQUIVALENTE SIMPLES DO TIPO RANDES ^[29]

As características dos espectros de EIS acima mencionadas também foram estudadas por de FORD et al. [88]. Manipulando alguns parâmetros do sistema, como geometria de amostras, microestrutura e química do local e eletrodo plano, o estudo nomeou três constantes de tempo com várias possíveis causas. Eles são: filmes passivos formados no ferro, reações interfaciais (resistência de polarização e capacitância de dupla camada) e propriedades do *bulk* do concreto. Em alguns casos, foi observada uma constante de tempo extra, sendo atribuída a eletrodos imperfeitos devido a secagem/encolhimento [34].

2.6.4 Saltos Potenciostáticos

O princípio da técnica em questão é o da aplicação de um pequeno sinal ou estímulo à armadura em análise, exercendo assim uma pequena polarização do aço, em torno do potencial livre que ele se encontra. A polarização mencionada pode ocorrer aplicando-se sinais em forma de potencial (ΔE) e registrando-se o incremento da corrente, (procedimentos potenciostáticos ou potenciodinâmico), ou pode ocorrer de forma inversa, onde, ao invés de se utilizar um potenciostato como equipamento, emprega-se uma fonte de corrente contínua ou um galvanostato (procedimentos galvanostáticos) onde o incremento de corrente é aplicado, registrando-se então a variação no potencial.

Desde a primeira publicação em 1957 por Stern [89], a técnica de resistência de polarização em corrente contínua tornou-se o método mais utilizado para monitoramento da velocidade de corrosão.

Stern, baseado no artigo anterior de WAGNER e TRAUD 1938 [90] e nos princípios gerais da eletroquímica, formulou os fundamentos de valores de velocidade de corrosão a partir dos registros de curvas de polarização em torno do potencial de corrosão E_{corr} , uma técnica simples, rápida e não destrutiva, derivada da aproximação

ao comportamento linear da dependência logarítmica do potencial e corrente, quando são registrados em torno do potencial de corrosão (misto).

A técnica R_p é baseada na observação da linearidade das curvas de polarização em torno do E_{corr} , ou seja, da inclinação ($\Delta E/\Delta I$) da curva de polarização. Assim, a expressão conhecida como fórmula de Stern é:

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta I} \right)_{\Delta e \rightarrow 0} \quad (19)$$

Esse valor R_p é relacionado com I_{corr} por uma constante, que Stern nomeou B em um artigo posterior ^[89]. Os autores obtiveram valores de B para diversos sistemas metal/eletrólito, mostrando que B depende das constantes de Tafel das curvas de polarização e, portanto, varia apenas entre 13 e 52 mV para a maioria dos sistemas analisados:

$$B = \frac{\beta a + \beta c}{2.303(\beta a + \beta c)} \quad (20)$$

Alguns trabalhos apresentam para armadura do concreto, valores de B de 26 mV para o estado ativo (corrosão) e 52 mV para estado passivo. A expressão final que relaciona R_p e I_{corr} é muito simples ^[91]:

$$I_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (21)$$

No entanto, para o concreto armado, estes valores não podem ser aplicados. As extrapolações de Tafel são válidas somente para sistemas eletroquímicos de

comportamento ideal como metal/eletrólito e no caso do concreto o sistema eletroquímico apresenta metal/óxido/solução.

O trabalho de Stern foi criticado devido a sua simplicidade. Durante os anos seguintes os pesquisadores propuseram ajustes que apenas aumentaram a sofisticação sem acrescentar uma melhoria na precisão. O método, portanto permanece como utilizado na sua formulação simples original e é necessário admitir que fornece uma contribuição permanente a ciência da corrosão, pois é a base do posterior desenvolvimento rápido experimentado pelas técnicas eletroquímicas nos estudos de corrosão. No caso do concreto, foi aplicado pela primeira vez no início dos anos 70. Os aspectos principais que devem ser considerados a respeito da sua aplicação são: a necessidade de compensação da queda ôhmica entre os eletrodos de referência e de trabalho, a condição de linearidade e o alcance de um valor estacionário.

Como critério de avaliação dos resultados obtidos com a técnica tem-se uma classificação mostrada por ALONSO & ANDRADE (1990) ^[92], baseando-se na I_{corr} encontrada na Tabela 2.

TABELA 5. CLASSIFICAÇÃO DO GRAU DE CORROSÃO DE ACORDO COM OS VALORES DE I_{corr} .

I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Classificação
< 0,1 – 0,2	Corrosão desprezível
>0,1 – 0,2	Corrosão ativa
~1	Corrosão significativa mas não severa
~10	Ataque severo de corrosão

2.6.4.1 Transientes potencioestáticos aplicados à corrosão de aço em concreto

A análise das correntes transientes geradas por saltos potencioestáticos é um dos métodos utilizados para determinar a resistência de polarização R_p do aço em concreto, como já foi citado anteriormente, é inversamente proporcional à velocidade

de corrosão. Em teoria a corrente transiente que segue à aplicação uma perturbação da forma de um salto de potencial E a um sistema representado por uma capacitância interfacial C em serie com uma resistência do eletrólito R_e , quando a relação corrente – potencial em estado estacionário é linear, está dada pela equação [93, 94]:

$$i = \frac{\ddot{A}E}{R_p + R_e} \left[1 + \frac{R_p}{R_e} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\hat{\tau}_C}\right) \right] \quad (22)$$

onde i é a corrente, t o tempo, e $\hat{\tau}_C$ a constante de tempo do transiente de corrente dado pela equação:

$$\hat{\tau}_C = \frac{R_p \cdot R_e}{R_p + R_e} \cdot C \quad (23)$$

Deve ser mencionada uma diferença entre esta constante de tempo $\hat{\tau}_C$, referida neste caso à constante de tempo de decaimento da corrente, e a constante de tempo que descreve os transientes de potencial galvanostático ou coulométricos $\hat{\tau}_p$, que está referida à constante de tempo de decaimento do potencial e que está dada pela equação:

$$\hat{\tau}_p = R_p \cdot C \quad (24)$$

Assim, a equação para realizar “fitting” das medidas experimentais será:

$$i = \frac{\ddot{A}E}{R_p + R_e} \left[1 + \frac{R_p}{R_e} \cdot e^{-\frac{t}{\hat{\tau}_C}} \right] = \underbrace{\frac{\ddot{A}E}{R_p + R_e}}_A + \underbrace{\frac{\ddot{A}E}{R_p + R_e} \cdot \frac{R_p}{R_e}}_B \cdot e^{-\frac{t}{\hat{\tau}_C}} = A + B \cdot e^{-\frac{t}{\hat{\tau}_C}} \quad (25)$$

$$A = \frac{\ddot{A}E}{R_p + R_e} \quad B = \frac{\ddot{A}E}{R_p + R_e} \cdot \frac{R_p}{R_e}$$

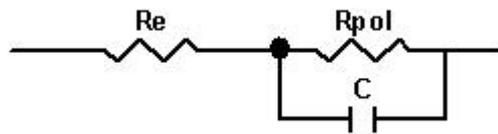


FIGURA 38. FIGURA MODELO UTILIZADO PARA INTERPRETAR OS RESULTADOS DE SALTOS POTENCIOSTÁTICOS

Quando comparados os resultados obtidos por este método e o método de EIS, dificilmente levará a valores semelhantes já que o modelo utilizado para interpretar os resultados de saltos potencioestáticos é muito simples, não levando em conta fenômenos difusionais nem possíveis camadas interfaciais.

2.7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste tópico serão descritos alguns tópicos de relevância inédita presentes neste trabalho.

2.7.1 Confeção de inibidor de corrosão

Baseado na revisão bibliográfica realizada verificou-se que os inibidores de corrosão comerciais do tipo anódico e que apresentam o nitrito de cálcio em sua composição química são extensivamente estudados sob vários pontos de vistas por diversos pesquisadores [55, 56, 64 e 92]. Neste trabalho optou-se por estudar além de inibidores comerciais tradicionais um inibidor confeccionado em laboratório com 3% de nitrito cálcio quantidade esta inferior em relação às fichas técnicas comerciais que apresentam 30%. Apesar da pequena quantidade de nitrito de cálcio o inibidor confeccionado em laboratório apresentou resultados expressivos para o propósito do trabalho.

2.7.2 Técnicas Eletroquímicas

As técnicas eletroquímicas neste trabalho consistem de método sofisticados e sensíveis, principalmente a técnica de EIS. Ainda que no meio científico existam muitas dúvidas sobre o entendimento e a interpretação dos resultados. Os circuitos equivalentes apresentados nas revisões bibliográficas [47, 51, 77, 78, 79] serviram como base para a proposta de um modelo novo apresentado neste trabalho que acreditamos contribuir para trabalhos futuros. Apesar de muitas pesquisas interpretarem o concreto como um sistema eletroquímico simples, sabe-se que seu sistema é mais complexo e que ainda existem dúvidas sobre um modelo que realmente descreva de forma correta os processos eletroquímicos que envolvem interface/concreto.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O programa experimental para desenvolvimento deste trabalho foi elaborado como parte integrante do Projeto ANEEL – Energipe ^[95, 1] "Estudo da degradação de materiais utilizados na rede de distribuição de energia instalada na orla de Aracaju". A escolha dos inibidores foi de acordo com a disponibilização dos produtos por parte do fabricante. As metodologias de ensaios adotadas foram de forma a avaliar o desempenho dos inibidores de corrosão de concreto com base em metodologias analisadas por revisão bibliográfica e nas metodologias de ensaios normalizados por instituições nacionais e internacionais.

A metodologia adotada para a presente pesquisa consistiu na elaboração de corpos-de-prova incluindo as seguintes etapas: caracterização dos materiais, definição dos traços de argamassa/concreto, sistema de envelhecimento em laboratório e em campo (orla marítima de Aracaju), e na realização dos ensaios de caracterização da influência do uso de inibidores no processo corrosivo do concreto.

3.1 MATERIAIS

Para elaboração do procedimento experimental seguiu-se as seguintes etapas:

- elaboração do modelo do corpo-de-prova;
- confecção do molde de aço inox;
- preparação das barras (corte, jateamento, pintura e proteção da área a ser estudada);
- definição do material a ser utilizado (agregados, cimento e traço);
- montagem das barras na forma (untada com óleo mineral, parafusada, etc.);

- confecção dos corpos-de-prova com inibidor e sem inibidor;
- abatimento de cone utilizado (*slump*);
- cura durante 28 dias.
- codificação dos cps.
- destino (laboratório, laboratório com envelhecimento em solução salina, estação Caueira e estação da Petrobrás).

Técnicas aplicadas: medidas de potencial de circuito aberto; resistência de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica.

TABELA 6. RELAÇÃO DOS INIBIDORES DE CORROSÃO DE CONCRETO

Código	Composição
01	Compostos orgânicos e inorgânicos
02	3% Nitrito de cálcio
03	Inorgânico base de fosfato
04	Inorgânico base de nitrito de cálcio sem acelerador
05	Inorgânico base de nitrito de cálcio com acelerador de cura
06	Inorgânico base nitrito de cálcio
07	Orgânico base de éster e amina
08	Solução sintética de poros

A amostra 02 refere-se ao inibidor de corrosão de concreto confeccionado em laboratório a base de 3% nitrito de cálcio. Devido à dificuldade de compra deste material por se tratar de um reagente utilizado na indústria bélica optamos em obter o nitrito de cálcio através da derivação do nitrato de prata e por este produto ser de elevado custo optamos por fazer com uma porcentagem referente a 10% dos inibidores prescritos comercialmente As reações envolvidas para confecção do inibidor a base de nitrito foram as seguintes:

1º Etapa:



2º Etapa:



Vários inibidores comerciais à base de nitrito de cálcio trazem em sua composição 30% de nitrito de cálcio, mas para a confecção do inibidor no laboratório isto se tornou inviável devido ao elevado custo dos reagentes para preparo do inibidor.

Nesta etapa as amostras foram submetidas a ensaios eletroquímicos de medida de potencial de circuito aberto e monitoramento de pH.

Pelo trabalho estar sendo desenvolvido em meio alcalino, utilizou-se como eletrodo de referência um eletrodo de Hg/Hg₂SO₄ em solução saturada de K₂SO₄, com a finalidade de evitar a contaminação ou variação do pH da solução de trabalho pelo eletrodo de referência.

3.1.1 Confecção dos Corpos-de-Prova

Foram confeccionados corpos de prova de concreto impregnados com diversos inibidores comerciais instalados na orla marítima de Aracaju e em laboratório sob condições ambientais controladas. Avaliação do potencial de corrosão pelas técnicas eletroquímicas EIS, potencial de circuito aberto e saltos potencioestáticos.

Nos corpos-de-prova instalados em campo, o principal objetivo foi avaliar a eficiência dos inibidores de corrosão de concreto diante da elevada agressividade ambiental da orla marítima de Aracaju aliada às condições favoráveis à corrosão que são a temperatura média anual elevada, umidade, salinidade e ventos predominantes provenientes do mar.

Com o intuito de simular estruturas reais de concreto armado foram elaborados molde de aço inox com capacidade para 6 corpos-de-prova no formato

prismáticos de dimensão 100 mm (altura), 91 mm (largura) e 49 mm (espessura) baseado na norma NBR 5738 ^[96] “Moldagem e cura de corpos-de-prova cilíndricos ou prismáticos de concreto. De acordo com a norma o molde deve apresentar as seguintes características:

- devem ser confeccionados em aço ou outros materiais não absorventes e quimicamente inertes com os componentes do concreto;
- não devem sofrer deformações durante a moldagem dos corpos-de-prova;
- devem ter as superfícies internas lisas e sem defeitos;
- os moldes cilíndricos e os prismáticos devem possuir dispositivos de fixação às respectivas placas de base; e
- devem atender às espessuras e tolerâncias fixadas na norma.

Os moldes neste trabalho consistem em sistema de encaixes, incluindo fixação por parafusos para facilitar a desmoldagem dos corpos-de-prova. Para a inserção das barras de aço, foram realizados 3 furos (com diâmetro de 9 mm) para cada molde de corpo-de-prova, com os mesmos tangenciando uma linha de referência traçada a 10 mm de altura a partir do fundo da fôrma. Para a adequada fixação destas barras metálicas no molde, foi prevista a colocação de parafusos sem pontas, transversalmente à direção de cada furo. Tais parafusos, rosqueados com furação prévia na fôrma, ao serem atarraxados promovem o aperto das barras sobre as paredes internas dos furos, mantendo-as praticamente imóveis. Tais barras, além de serem representativas da armadura em estruturas de concreto armado, funcionam como eletrodos metálicos capazes de auxiliar nas medições eletroquímicas conforme Figura 39, Figura 40 e Figura 41.

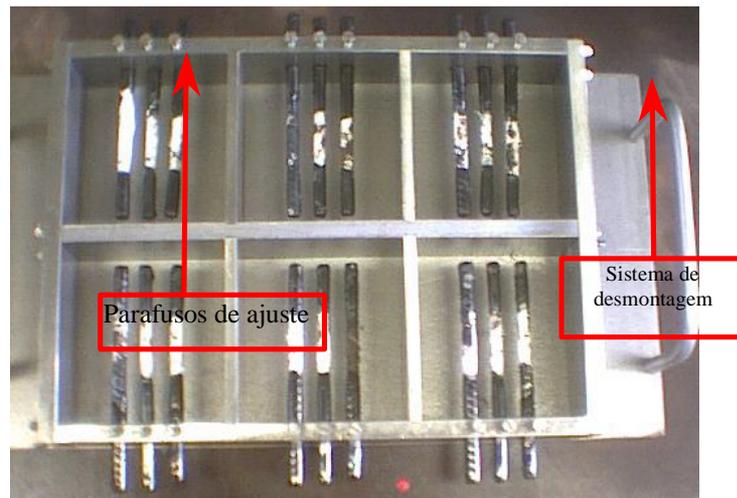


FIGURA 39. VISTA SUPERIOR DO CONJUNTO A SER MOLDADO

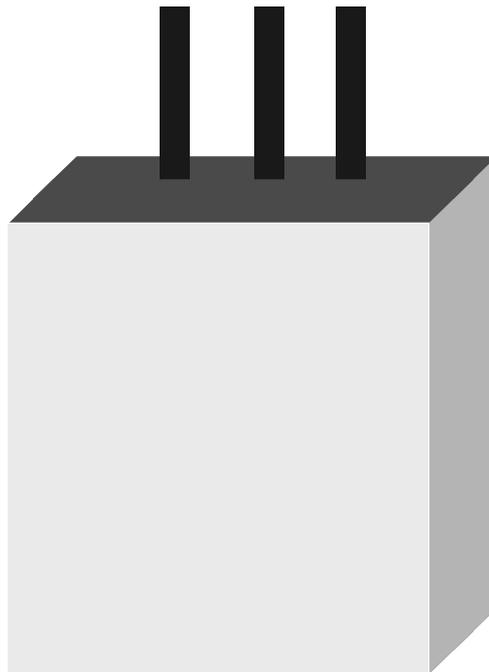


FIGURA 40. DESENHO ESQUEMÁTICO DO CORPO DE PROVA

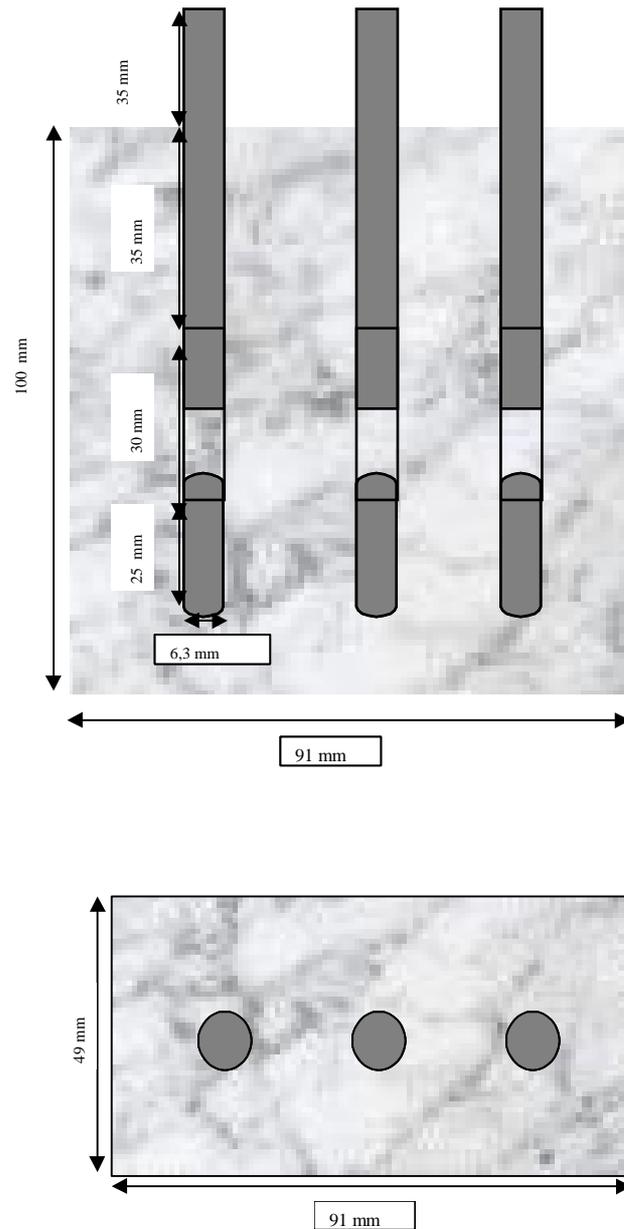


FIGURA 41. DIMENSÕES DO MODELO DE CORPO-DE-PROVA

3.1.2 Preparação das barras de aço para confecção de concreto armado

As barras metálicas utilizadas consistem de vergalhões de aço carbono, fabricado pela Gerdal, classe CA 50, diâmetro nominal de 6,3 mm, com nervura, inicialmente, procedeu-se o corte dos vergalhões com serra elétrica em comprimentos iguais a 12,5 cm. Ambas as extremidades das barras foram chanfradas com esmeril

para eliminar qualquer "efeito de ponta" (aparecimento de atividade corrosivo em regiões com cantos vivos).

Em seguida foi efetuado o jateamento nas barras com granalha de aço em câmara especial, cujo principal objetivo é eliminar a camada formada de óxido passivante (não ativo), que apresenta cor laranja característica de ferrugem quando estas se encontram expostas ao ar atmosférico. As barras receberam o jato de granalha por toda a superfície de forma a se obter um aspecto metálico brilhante, isentando-as de qualquer zona oxidada laranjada. Esta camada deve ser totalmente eliminada das barras, de forma a não interferir nos resultados medições posteriores. Se as barras de aço fossem utilizadas no estado em que se encontravam antes do jateamento, ter-se-ia incluída mais uma variável no sistema eletroquímico, uma vez que cada uma delas certamente apresentaria um estado diferente de oxidação superficial.

Para evitar-se o contato de substâncias que pudessem promover a oxidação em curto prazo das barras (como o cloreto presente no suor, por exemplo), utilizaram-se constantemente luvas de látex no manuseio das barras. As barras então foram colocadas no interior de um dessecador de vidro contendo sílica-gel (elemento desumidificador) para evitar contato com o ar atmosférico evitando o surgimento de uma nova camada de óxido.

Para utilização das barras nos cp's fez-se necessário delimitar a área a ser estudada para facilitar o monitoramento do processo de corrosão, sendo assim procedeu-se à pintura das extremidades das barras, a fim de se obter apenas um trecho exposto das mesmas, na sua parte central. O motivo de se fazer esta pintura é também de proteger a superfície das barras contra ação corrosiva em duas zonas distintas: no trecho localizado na região da interface entre o concreto e o ambiente, e na extremidade da barra que fica inserida no cp de concreto. No primeiro caso, pretendeu-se evitar a nucleação de atividade corrosiva nas barras devido à influência de ar atmosférico presente nas adjacências dos topos dos cp's; no segundo procurou-se minimizar qualquer influência proveniente do "efeito de ponta" nas barras.

A tinta utilizada para a pintura é da marca Sumaré, SHER-TAR 200 BR, de fundo ou acabamento anticorrosiva, bicomponente, à base epóxi de alcatrão de hulha, alta espessura, alta resistência química e à umidade; apresenta textura semibrilhante, alto teor de sólidos (75% +/- 2). O seu preparo seguiu as instruções do fabricante relação de mistura 1:1 dos componentes A:B. A pintura das barras se deu por imersão das mesmas em recipientes com profundidade conhecida contendo a tinta previamente preparada. O controle do nível de tinta nos recipientes foi verificado constantemente, de forma a se obter em todas as barras uma certa uniformidade na sua altura pintada. Primeiramente foi pintada uma das extremidades de cada barra, pela imersão aproximadamente 65 mm +/- 2. As barras foram colocadas para cura inicial e secagem ao ar ambiente (laboratório) por 72 horas. Com a tinta já curada e seca ao toque, procedeu-se à pintura da outra extremidade, da mesma maneira que a anterior. Neste caso, entretanto, a extensão pintada de 25 mm +/- 2 mm, de forma que cada barra resultou com um comprimento exposto em torno de 35 mm +/- 3 o que fornece uma área geométrica exposta média resultante na região central das barras, de aproximadamente 6,4 cm².

As áreas de interesse foram protegidas com fita teflon o restante da barra pintada com tinta de alcatrão de hulha para demarcar claramente a dimensão da área estudada. Após montagem nas formas apropriadas as fitas são retiradas conforme Figura 42.



FIGURA 42. BARRAS DE AÇO PARA ESTUDO DA CORROSÃO

3.1.3 Preparativos para a concretagem

Antes da realização da dosagem do concreto realizou-se a preparação da fôrma, que compreendeu inicialmente a montagem propriamente dita da fôrma de aço inox Figura 43, a introdução das barras de aço nos furos a elas destinadas e o aperto dos parafusos de fixação, para manter o conjunto firme para as operações da concretagem. É interessante lembrar que as barras foram posicionadas o mais paralelamente possível umas em relação às outras Figura 44.

Após a montagem o molde foi untado internamente com uma fina camada de óleo mineral.



FIGURA 43. FORMA DE AÇO INOXIDÁVEL PARA A CONFECÇÃO DE CORPOS-DE-PROVA DE CONCRETO ARMADO

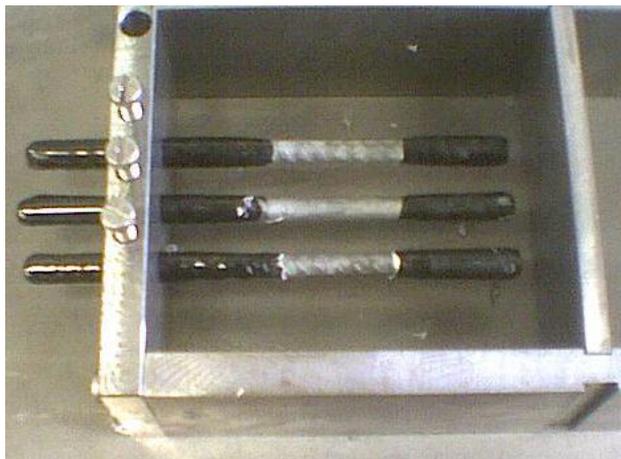


FIGURA 44. BARRAS SEM A FITA DE PROTEÇÃO

3.1.4 Confeção do concreto

As dosagens utilizadas foram de acordo com a norma NBR 5738/84 ^[96] “A moldagem e a cura de corpos-de-prova de concreto cilíndricos ou prismáticos”, sendo estabelecido uma relação água cimento de 0,52 +/- 0,01. Os corpos-de-prova foram impregnados com inibidores comerciais de acordo com a dosagem indicada pelo fabricante Tabela 7 e adicionados na água de amassamento do concreto.

TABELA 7. RELAÇÃO DOS INIBIDORES COMERCIAIS UTILIZADOS COM SUA RESPECTIVA DOSAGEM E COMPOSIÇÃO.

AMOSTRA	DOSAGEM RECOMENDADA	DOSAGEM UTILIZADA	COMPOSIÇÃO	A/C
01	3 a 4 % relação ao peso do cimento do traço. (20 kg)	4% - 0,58 litros	Compostos orgânicos e inorgânicos	E-945 0,509
02 NITRITO DE CÁLCIO - LAB.	15 a 30 L/m ³ de concreto	25 L/m ³ - 0,98 litros	Nitrato de cálcio	E-946 0,524
03	Utilizado 5 L/m ³	0,2 litros	Inorgânico base de fosfato	E-947 0,517
04	(1L) 15 a 30 L/m ³ de concreto	25 L/m ³ - 0,98 litros	Inorgânico base de nitrato de cálcio sem acelerador	E-948 0,517
05	15 a 30 L/m ³ de concreto (6L)	25 L/m ³ - 0,99 litros	Inorgânico base de nitrato de cálcio com acelerador de cura	E-949 0,524
06	15 a 30 L/m ³ de concreto. (8L)	25 L/m ³ - 0,99 litros	Inorgânico base 30 % nitrato de cálcio	E-950 0,525
07	5 L/m ³ para qualquer aplicação em ambiente corrosivo (8L)	0,2 litros	Compostos orgânicos éster e amina	E-951 0,524
08 BRANCO		7,58 litros	SSP – Solução sintética de poros	E-944 0,524

Para execução dos ensaios, foram confeccionados corpos-de-prova de concreto com materiais usualmente utilizados em obras da região de Curitiba, conforme Tabela 8:

TABELA 8. MATERIAIS UTILIZADOS PARA CONFECÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA.

TIPO	MATERIAIS
Aglomerante hidráulico cimento	CPII-Z 32
Agregado miúdo	Areia média natural lavada (dimensão máxima característica $D_{máx} = 2,4$ mm)
Agregado graúdo	Pedra brita n.º 1 ($D_{máx} = 19$ mm);
Água tratada	Rede de abastecimento local
Aço	Gerdal CA-50
Aditivos inibidores de corrosão	Tabela 7
Agente agressivo	Cloreto de cálcio

O proporcionamento dos insumos constituintes do concreto foi realizado através de planilha de cálculo de dosagem experimental utilizadas pelo LAME – Laboratório de Materiais e Estruturas, da Universidade Federal do Paraná.

3.1.5 Moldagem dos Corpos-de-Prova

A massa de concreto foi misturada em betoneira por um período de, aproximadamente, 5 minutos até obter o “*slump*” adequado a faixa estabelecida neste trabalho. A trabalhabilidade do concreto foi avaliada pela consistência pelo abatimento do tronco de cone “*slump*”, conforme recomendações da NBR – 7223/92 ^[97]. Os ensaios foram realizados em todos os concretos utilizados com o intuito de se obter valores aproximados de *slump* especificado nos corpos-de-prova de 4 +/- 1 cm, Figura 45.

O concreto foi então despejado nos moldes onde foi realizado o adensamento da camada uniformemente em uma mesa vibratória durante tempo necessário. Este tempo é considerado suficiente, no instante em que o concreto apresente superfície relativamente brilhante, seguido do alisamento da superfície do concreto pelo uso de régua metálica e colher de pedreiro.



FIGURA 45. *SLUMP* MEDIDO DURANTE A CONFEÇÃO DAS AMOSTRAS

Figura 46 os cp's das forma são desmoldados após 48 horas e mantidas num período de cura de 28 dias em câmara úmida com umidade relativa maior ou igual a 95% e temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 2$, onde permaneceram em cura (hidratação lenta dos compostos do cimento, que faz que o concreto ganhe resistência gradativamente) até completarem-se 28 dias desde a data da concretagem.



FIGURA 46. AMOSTRAS NO MOLDE

3.1.6 Instalação dos corpos-de-prova

Após o período de cura as amostras foram removidas da câmara, codificadas e encaminhadas para início do monitoramento em meio ambiente agressivo natural e artificial.

A codificação das amostras foi realizada da seguinte maneira, Figura 47:

- codificação numérica de 1 a 8 de acordo com o aditivo inibidor utilizada;
- diferenciação dos eletrodos codificados como A e B da direita para a esquerda; e
- codificação com letras A, B, C, D, E e G para identificação de sistemas e localização dos cp's.



FIGURA 47. CORPOS-DE-PROVA PRONTOS PARA ESTUDO

3.1.6.1 Corpos de prova em ambiente natural

Sendo este trabalho parte integrante do projeto de pesquisa Aneel Energipe^[95], foram escolhidas duas estações na Orla Marítima de Aracaju para análise e

monitoramento dos copos-de-prova denominadas: Estação Praia da Caueira onde os corpos-de-prova foram instalados a 50 metros do mar conforme Figura 48, e Estação Petrobrás os cp's instalados a 150 m, conforme Figura 49. Em cada estação foram instalados 16 corpos-de-prova, Tabela 9.



FIGURA 48. CORPOS DE PROVA – ESTAÇÃO PRAIA CAUEIRA



FIGURA 49. CORPOS DE PROVA – ESTAÇÃO PETROBRÁS.

TABELA 9. SISTEMA DE CODIFICAÇÃO E LOCALIZAÇÃO DE CORPOS-DE-PROVA

LOCAL	SISTEMA	COD.	INÍCIO	FIM	DIAS	TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS
Orla Marítima de Aracajú	Estação de corrosão Caueira	A	06/2002	11/2002	150	EIS, Rp e Ecorr
		B	06/2002	Permanece	-	Ecorr
	Estação de corrosão Petrobrás	C	06/2002	01/2003	210	EIS, Rp e Ecorr
		D	06/2002	03/2003	270	EIS, Rp e Ecorr

3.1.6.2 Corpos-de-prova em ambiente artificial

Os corpos-de-prova mantidos em laboratório foram submetidos a dois sistemas artificiais:

- sistema de imersão contínua (SIC) em solução sintética de poros + 3% de NaCl, Figura 50 e Figura 51; e
- sistema de imersão alternado (SIA) em solução sintética de poros (ssp) + 3% de NaCl dois dias imersão e 5 dias secagem em câmara com 100% umidade relativa, Figura 52.



FIGURA 50. SISTEMA DE IMERSÃO CONTÍNUA, MANTIDO EM LABORATÓRIO



FIGURA 51. CP NO SISTEMA DE IMERSÃO CONTÍNUA



FIGURA 52. CP'S MANTIDOS EM CÂMARA COM 100% UR SISTEMA IMERSÃO ALTERNADA.

Os cp's mantidos em SIC foram identificados pela letra "E" e os cp's mantido em SIA foram identificados pela letra "G".

3.1.7 Ensaio de Resistência

Foram confeccionados ainda corpos-de-prova cilíndricos para ensaios de resistência mecânica à compressão de acordo com a norma NBR-5739/80^[98], durante

7, 14, e 28 dias de cura.

O concreto é classificado de acordo com a resistência à compressão, referida a 28 dias: concreto de baixa resistência, resistência à compressão inferior a 20 MPa; concreto de resistência moderada, resistência à compressão entre 20 e 40 MPa; concreto de alta resistência, resistência a compressão superior a 40 MPa.

A resistência do concreto é função do processo de hidratação do cimento, o qual é relativamente lento. Esta análise é importante para avaliar a influência dos inibidores de corrosão da armadura em concreto nas propriedades do concreto endurecido.

3.2 TÉCNICA EXPERIMENTAL

Para a realização deste trabalho, foram utilizadas três técnicas eletroquímicas: potencial de circuito aberto, EIS e saltos potencioestáticos. Todos os valores de potenciais que constam nos resultados experimentais foram referenciados ao eletrodo de referência de Hg/Hg₂SO₄ saturado K₂SO₄. Seus valores em relação aos outros eletrodos de referência comumente utilizados são apresentados na Tabela 5.

3.2.1 Potencial de Circuito Aberto - OCP

Para este monitoramento foi utilizado Kethley modelo 617, sendo o equipamento ligado sempre 30 minutos antes de iniciar as medidas. Depois do sistema de medição montado em média, aguardou 5 minutos para a estabilização do potencial antes do registro manual do potencial de corrosão. O monitoramento do potencial de corrosão foi realizado nas duas etapas do trabalho. A célula foi montada de acordo com a descrição de cada etapa e foi utilizado como eletrodo de referência de Hg/Hg₂SO₄ sat K₂SO₄, Figura 53 e Figura 54 .

O registro do potencial de corrosão nas armaduras de concreto é uma técnica

limitada, pois só dá informações termodinâmicas do processo de corrosão. Junto com o pH do meio tem-se uma idéia qualitativa da corrosão por meio do diagrama de Pourbaix ^[19], indicando riscos graves no estado ativo e garantias de durabilidade suficiente no estado passivo, ou das condições de imunidade.

A medida de potencial consiste na determinação da diferença de potencial elétrico entre o aço das armaduras e um eletrodo de referência que se coloca sobre a superfície do concreto. Uma vantagem desta técnica é que ela pode ser aplicada tanto para corpos-de-prova localizados no laboratório quanto em campo.



FIGURA 53. LEITURA DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO

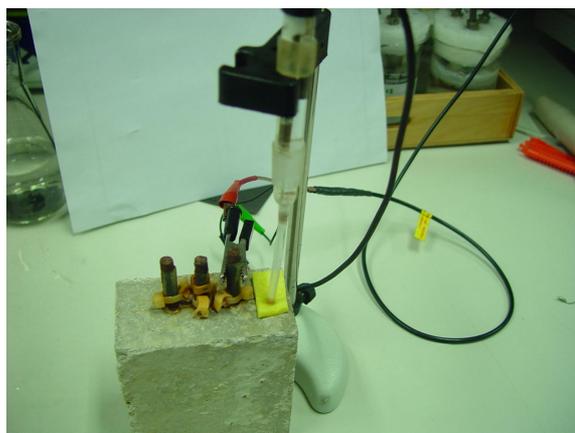


FIGURA 54. MEDIÇÃO DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO

3.2.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIS

Antes de iniciar cada medida, foi montada a célula com eletrodo de referência de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ sat K_2SO_4 ; como contra-eletrodo utilizou-se a barra central dos cp's, ambos foram ligados ao equipamento de medida e aguardou-se, aproximadamente, 30 minutos até a estabilização do sistema.

Para a realização dos testes de ESI nos cp's, utilizou-se um sistema de medições eletroquímicas sendo um potenciotato/galvanostato EG&G PAR modelo 283 e um analisador de resposta em frequência Solartron modelo 1255, ambos monitorados por microcomputador com sistema operacional Windows contendo o software ZPlot/CorrWare V. 2.3, Figura 55 (a) e (b).



FIGURA 55. (a) SISTEMA DE MEDIDAS ELETROQUÍMICAS, POTENCIOTATO/GALVANOSTATO E ANALISADOR DE RESPOSTA EM FREQUÊNCIA, (b) CONTROLE DO SISTEMA DE MEDIDAS POR MEIO DE COMPUTADOR

O contato do eletrodo de referência com a superfície superior do cp de concreto foi realizado pela utilização de uma esponja de feltro embebida em água destilada, Figura 56. A ligação dos terminais do sistema de medição às outras barras (eletrodos de trabalho e contra-eletrodo) foi realizada através de pinças metálicas, conhecidas como "jacarés".



FIGURA 56. CORPO DE PROVA EM PROCESSO DE MEDIÇÃO - EIS

Os ensaios de EIS foram realizados por varredura frequência descendente, calculada pelo software após a entrada de alguns dados. Na seqüência estão colocadas algumas informações a respeito desta varredura:

- equipamento: Eco Chemie, Autolab 20;
- software: Fra v2.3
- número de frequências: 66;
- frequência inicial: 50 kHz;
- frequência final: 10 mHz;
- amplitude (rms): 5mV;
- temperatura ambiente: 23°C +/- 2 ;
- faixa de corrente: 1A a 100nA;
- potencial eletroquímico: Ecorr;
- tempo de cada ensaio: 42 min.; e
- utilização de gaiola de Faraday;

Para evitar qualquer interferência externa ao sistema, durante as medidas os cp's foram colocados no interior de uma gaiola de Faraday, materializada por meio de

uma caixa metálica aterrada.

A partir do instante em que as conexões entre os terminais do Autolab 20 e os eletrodos são realizadas, o equipamento mostra (na tela do monitor), de maneira automática e instantânea, o potencial do sistema (medido em relação ao eletrodo de referência). Nos instantes iniciais após as conexões este potencial varia lentamente, e tende a se estabilizar em um potencial fixo após alguns minutos. Desta forma, as medições só se iniciaram decorridos aproximadamente 5 minutos da conexão dos eletrodos, quando o potencial (potencial de corrosão, E_{corr}) já estava estabilizado.

Na técnica de impedância aplicou-se um sinal alternado de pequena amplitude 5 mV ao eletrodo de trabalho. Após isto se comparou a “perturbação” inicial aplicada com a resposta do eletrodo, pela medida da mudança de fase dos componentes de corrente e voltagem e pela medida de suas amplitudes. Isto pode ser feito ou nos domínios de tempo ou nos domínios de frequência, utilizando um analisador de espectro ou um analisador de resposta de frequência, respectivamente. A perturbação inicial é uma perturbação de potencial, do tipo senoidal, e é imposta no estacionário do sistema (estado com corrente I e potencial E definidos) e a resposta do eletrodo é uma corrente I (ΔI), também senoidal, porém com uma diferença de fase ϕ em relação ao sinal aplicado. Portanto, a impedância, que se representa por Z , mede a relaxação entre ΔE e ΔI .

3.2.3 Saltos Potenciostáticos

Para determinar a resistência de polarização (R_p) por meio de saltos potenciostáticos foi utilizado o mesmo equipamento de impedância. A variação adotada foi de 10 mV no sentido catódico do potencial de corrosão, tempo 300 segundos ^[34,54].

Ao monitorar o concreto, têm-se condições de, sem destruí-lo, observar não

apenas a presença da corrosão, mas também deduzir a que intensidade se processa o fenômeno. O método apresenta inconvenientes de aplicação em campo, principalmente devido ao desconhecimento da área atingida pela medição.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados verificados nos procedimentos experimentais nas avaliações de campo e de laboratório. As discussões pertinentes a cada resultado estão incluídas nos respectivos tópicos.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS INIBIDORES

A caracterização dos inibidores confirmou os valores das especificações técnicas fornecidas pelos fabricantes.

Os inibidores de corrosão inorgânicos comerciais n.º 04 05 e 06 apresentaram como principal constituinte o nitrito de cálcio 30% na sua composição. Isto pode ser confirmado via análise cromatografia iônica de alta eficiência – HPIC, os resultados obtidos são apresentados na Tabela 10. O inibidor de corrosão inorgânico n.º 03 apresentou o fosfato como principal constituinte.

TABELA 10. ANÁLISE INIBIDORES INORGÂNICOS – mg/L

Inibidor	n.º 03	n.º 04	n.º 05	n.º 06
Fluoreto	4,6	5,4	20	49
Cloreto	*	*	*	242
Nitrito	*	151257	57242	181984
Nitrato	*	14969	16324	6697
Fosfato	10112	1595	50	*
Sulfato	172	197	133	275
Sódio	138	2233	166	729
Amônio	< 0,05	252	92	106
Potássio	4974	344	157	395
Magnésio	6115	198	40	20

* Não quantificado devido à diluição da amostra, pois nestas condições a concentração encontra-se abaixo do limite de detecção da técnica.

O inibidor confeccionado em laboratório com 3% de nitrito de cálcio foi caracterizado via análise cromatografia iônica de alta eficiência – HPIC, Figura 57 e Figura 58. De acordo com os resultados pode-se verificar que quase todo o nitrato foi convertido a nitrito, como esperado, sendo assim apresentando um resultado até melhor que os inibidores a base de nitrito comerciais que apresentaram em sua composição um valor elevado de nitrato.

Relatório de Análise

Amostra : karla 100x

Arquivo : d:\cromatogramas\lixo\PADRAO1_A001.DXD
 Método : C:\PeakNet\method\cadcations.met
 Data e Hora : 05/11/01 11:04:26
 Operador : Valeska

Peak Information : All Peaks

Pico No	Componente	Tempo de Retenção	Concentração ppm	Área	% Área
1	Sódio	2.90	0.372	73389	0.61
2	Amônio	3.32	0.108	13855	0.11
3		3.84	0.000	7882	0.07
4	Potássio	4.24	0.107	12771	0.11
5		4.80	0.000	9358	0.08
6	Magnésio	5.88	0.052	15676	0.13
7	Cálcio	6.70	75.882	11951989	98.90

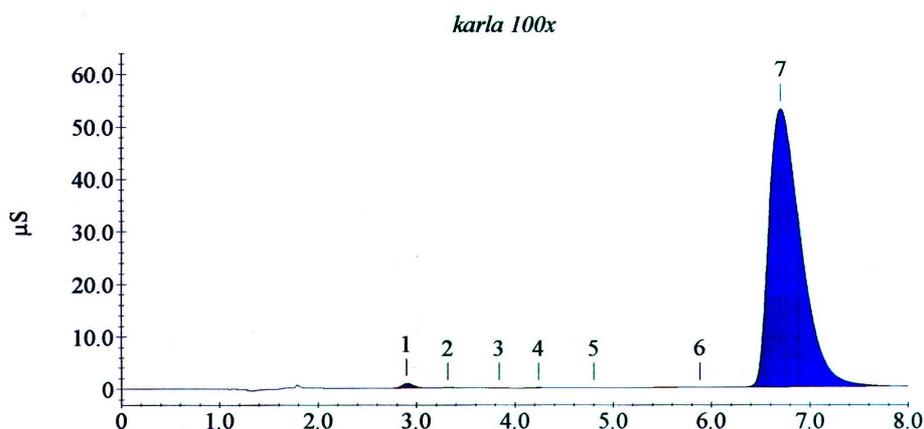


FIGURA 57. ANÁLISE DA PRESENÇA E QUANTIDADE DE CÁLCIO DO INIBIDOR CONFECCIONADO EM LABORATÓRIO

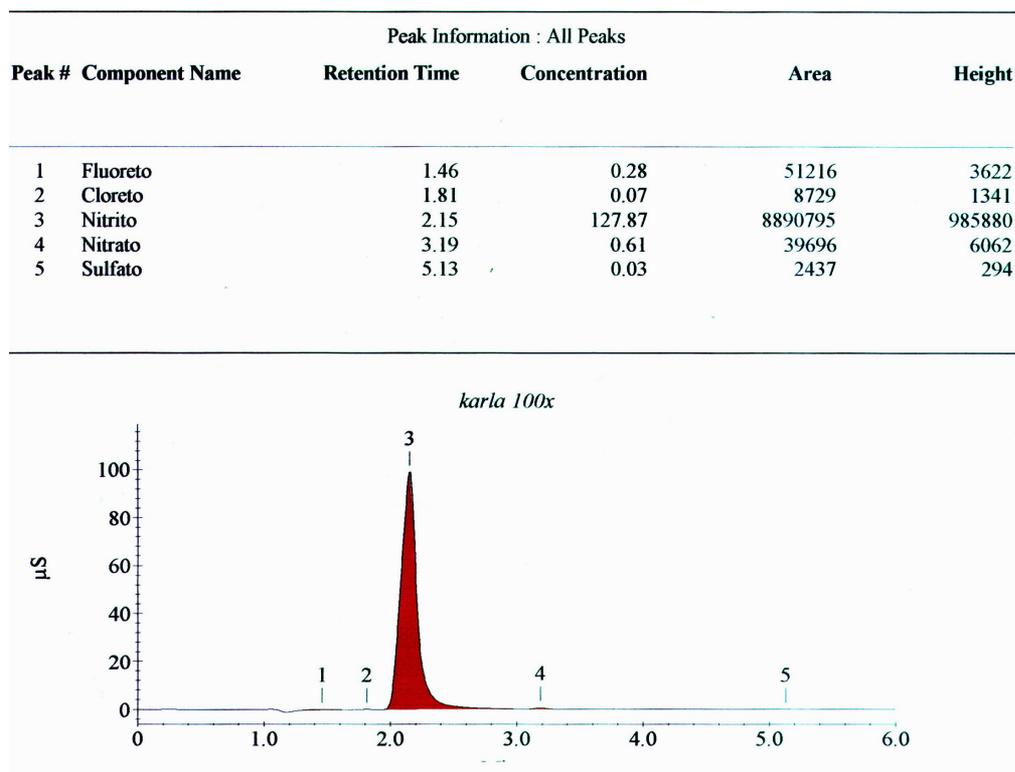


FIGURA 58. ANÁLISE DA PRESENÇA E QUANTIDADE DE NITRITO DO INIBIDOR CONFECCIONADO EM LABORATÓRIO

O inibidor orgânico n.º 07 e o inibidor misto, de acordo com as fichas técnicas dos fabricantes, são compostos principalmente de derivados de éster e amina.

4.2 ENSAIO DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DOS CORPOS-DE-PROVA

Os resultados obtidos do ensaio de resistência são apresentados na Figura 59.

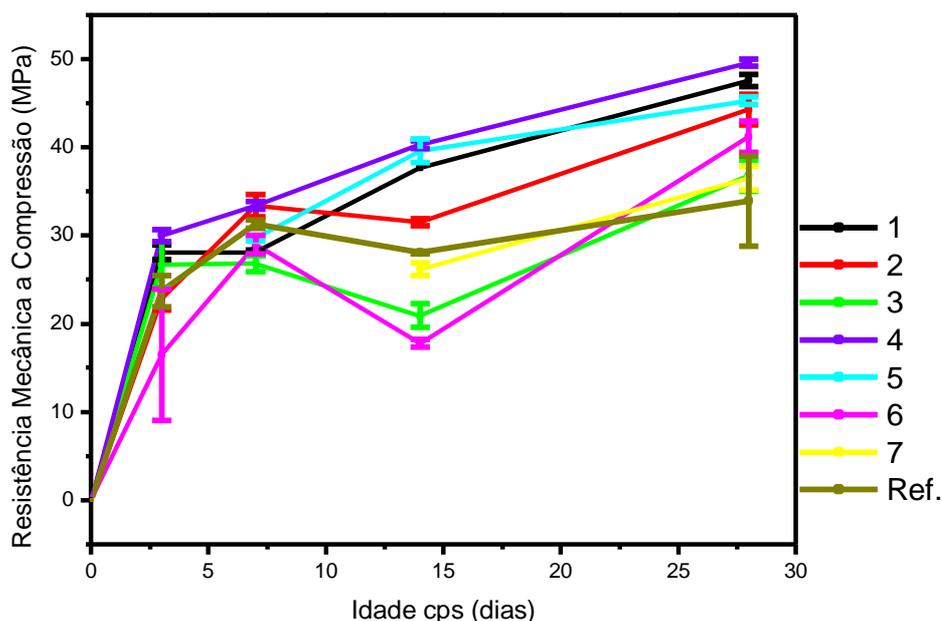


FIGURA 59. ENSAIO DE RESISTÊNCIA MECÂNICA CONFORME NBR 5739 [98]

A Figura 59 apresenta a dispersão dos resultados das amostras em função de suas respectivas idades. O corpo-de-prova referência apresentou uma dispersão de +/- 5 MPa, quando comparado com os corpos-de-prova com inibidores. Apenas o corpo-de-prova com inibidor n.º04 apresentou uma elevação na resistência do concreto em 10 MPa, isto poderia indicar que o inibidor atuou acelerando o processo de hidratação do cimento aumentando assim a resistência do concreto, mas em nosso trabalho este ponto não será levantado.

A classificação do concreto em relação à resistência à compressão resultou em concretos de resistência moderada (20 e 40 MPa) a alta resistência, (acima de 40 MPa).

4.3 AGRESSIVIDADE AMBIENTAL E CORROSIVIDADE ATMOSFÉRICA DAS ESTAÇÕES DE CORROSÃO NATURAL (ECN)

Na Figura 60 e Figura 61 são mostrados os dados climatológicos (precipitação pluvial, umidade relativa ambiente, temperatura média e insolação) da cidade de Aracaju, referentes aos anos de 2001 e 2002, período em que os cp's instalados nas ECN. Os dados mensais foram fornecidos pela PRODASE.

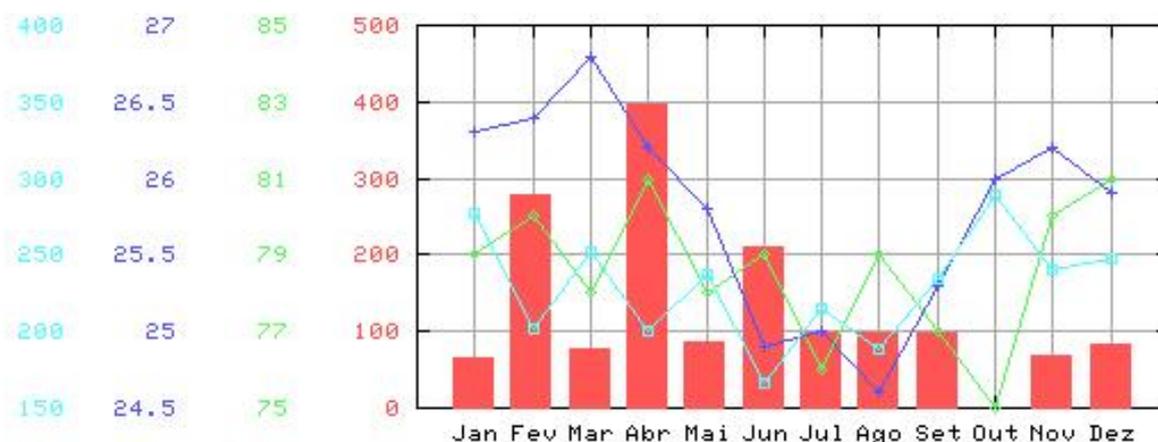


FIGURA 60 - DADOS CLIMATOLÓGICOS PARA ARACAJU/SE, ANO DE 2001.

----- Insolação (h), ----- Temperatura média (°C),
 ----- Umidade relativa (%), ----- Precipitação pluvial (mm).

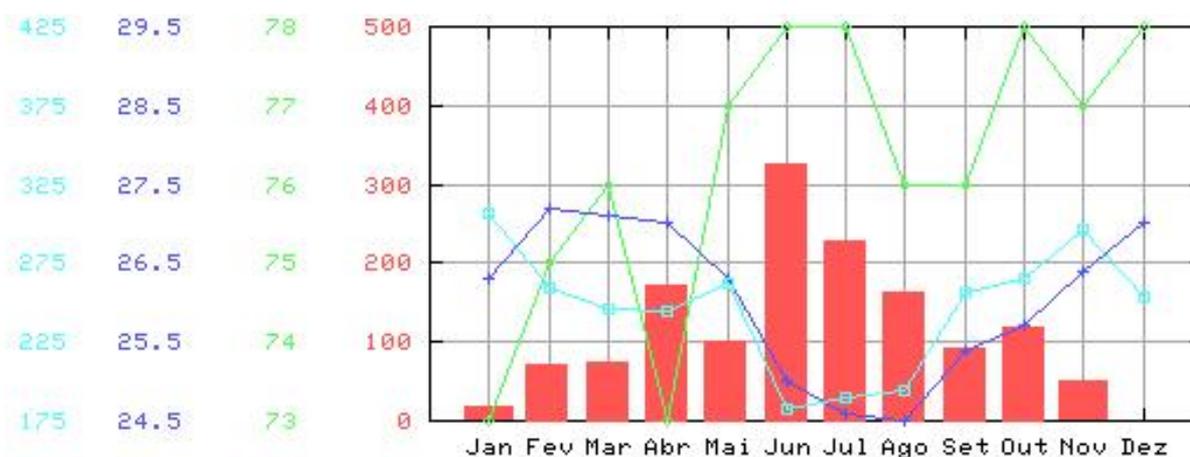


FIGURA 61 - DADOS CLIMATOLÓGICOS PARA ARACAJU/SE, ANO DE 2002.

Com base nos gráficos da Figura 60 e Figura 61, verificou-se que a região da cidade de Aracaju é marcada por:

- temperatura média entre 25 e 27 °C;
- umidade relativa sempre superior a 70%;
- precipitação em torno de 1500 mm/ano;
- insolação em torno de 2900 h/ano.

De acordo com a classificação de Köppen e os resultados divulgados pelo PRODASE, o clima de Aracaju pode ser classificado como Am-Af (equatorial). Dois fatores chave para a aceleração dos processos de corrosão atmosférica podem ser observados destes dados, a saber, a temperatura e UR sempre elevadas.

A Tabela 11 e a Figura 62 mostram os valores médios encontrados para os teores de cloretos coletados ^[95], nas ECN. Ambas as estações podem ser classificadas como atmosferas marinhas. Há uma clara evidência da tendência para uma maior salinidade nos períodos de inverno (julho a outubro).

TABELA 11 – MÉDIAS MENSIS DA TAXA DE DEPOSIÇÃO DE CLORETOS NAS ESTAÇÕES DE CORROSÃO 2002/2003.

Período	ESTAÇÃO CAUEIRA (Cl ⁻ mg / m ² . dia)			ESTAÇÃO PETROBRÁS (Cl ⁻ mg / m ² . dia)		
	Máximo	Mínimo	Média	Máximo	Mínimo	Média
Março / 2002	1209,09	1053,44	1131	-	-	-
Abril / 2002	1109,34	624,50	867	*	594,53	595
Mai / 2002	796,43	408,86	603	382,37	254,41	318
Junho / 2002	968,57	874,29	921	388,77	273,04	331
Julho / 2002	*	1654,84	1655	*	647,61	648
Agosto / 2002	2213,40	1283,87	1749	344,26	299,74	322
Setembro / 2002	1343,10	1231,45	1287	354,55	361,52	358
Outubro / 2002	1642,91	1222,36	1433	482,00	468,00	475
Nov-Dez-Jan	1075,00	676,00	876	237,25	230,25	234
Fevereiro / 2003	893,69	585,22	739	257,83	193,50	226
Março / 2003	902,35	481,41	692	207,14	205,20	206
		Média	1087 ± 394		Média	371 ± 153

* devido a problemas operacionais, os dados foram desconsiderados.

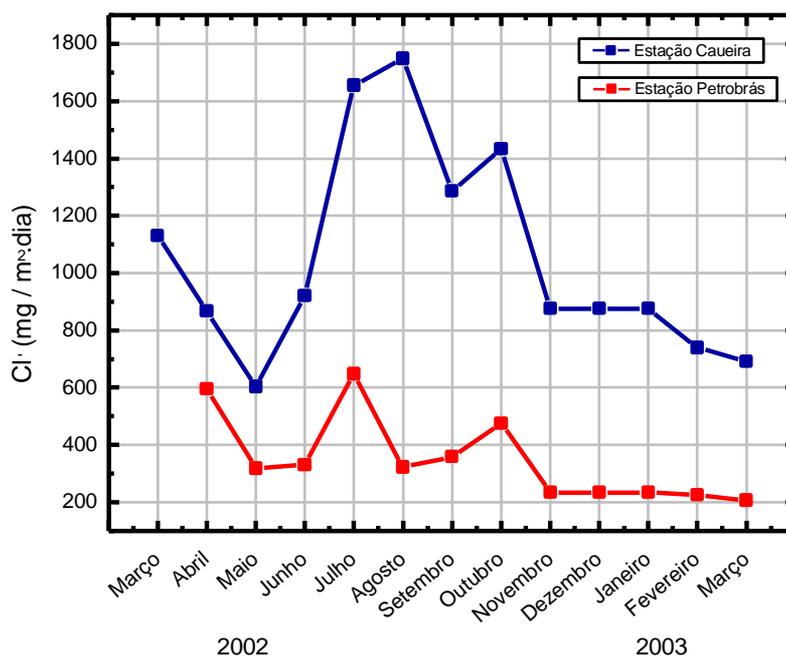


FIGURA 62 – TEOR DE CLORETOS OBTIDOS PARA AS ESTAÇÕES DE CORROSÃO ATMOSFÉRICA EM ARACAJU / SE, NO PERÍODO DE 2002/2003

Os resultados de salinidade obtidos para a ECP estão em concordância com os valores encontrados por outros pesquisadores para a região nordeste do Brasil. PINTOS et al. (2002)⁹⁹ encontraram os valores de $360 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{dia}$ para cloretos, na região de Fortaleza, Ceará. Para a ECC, os valores encontrados são extremamente elevados, provavelmente devido à proximidade da zona de arrebentação das ondas e forte influência dos ventos e das marés.

4.4 RESULTADOS ELETROQUÍMICOS

Para avaliação do desempenho dos inibidores de corrosão da armadura do concreto foram utilizadas três técnicas: potencial de corrosão no qual foram obtidos resultados eletroquímicos com características qualitativas e estimativas, onde se visualiza a probabilidade de corrosão; EIS na qual foram obtidos resultados

quantitativos e avaliação individual dos processos que ocorreram nos sistemas; e saltos potencioestáticos para determinar a taxa de corrosão.

4.4.1 Potencial de corrosão

Os potenciais de corrosão obtidos para os corpos-de-prova foram esboçados em gráficos do tipo potencial de corrosão *versus* tempo de envelhecimento, legendados de acordo com o tipo de inibidor presente na composição dos cp's.

O acompanhamento realizado consistiu em medidas periódicas de potencial de corrosão e o critério de avaliação utilizado foi a aplicação da norma ASTM C 876–91^[74].

4.4.1.1 Corpos-de-prova de concreto armado, em exposição nas estações de corrosão natural.

Como já foi mencionado, os cp's contendo diferentes inibidores de corrosão das armaduras nas suas argamassas e um cp sem inibidor, denominado referência, foram expostos nas duas estações de corrosão ECC e ECP. A faixa de potenciais de corrosão determinada pela norma ASTM C 876–91^[74] está indicada na Figura 63 e na Figura 64 e estabelece o estado quanto à corrosão das armaduras.

Todos os potenciais eletroquímicos apresentados nos resultados referem-se ao eletrodo padrão de Hg/Hg₂SO₄ saturado.

Os cp's foram instalados nas ECN's logo após o período de 28 dias de cura.

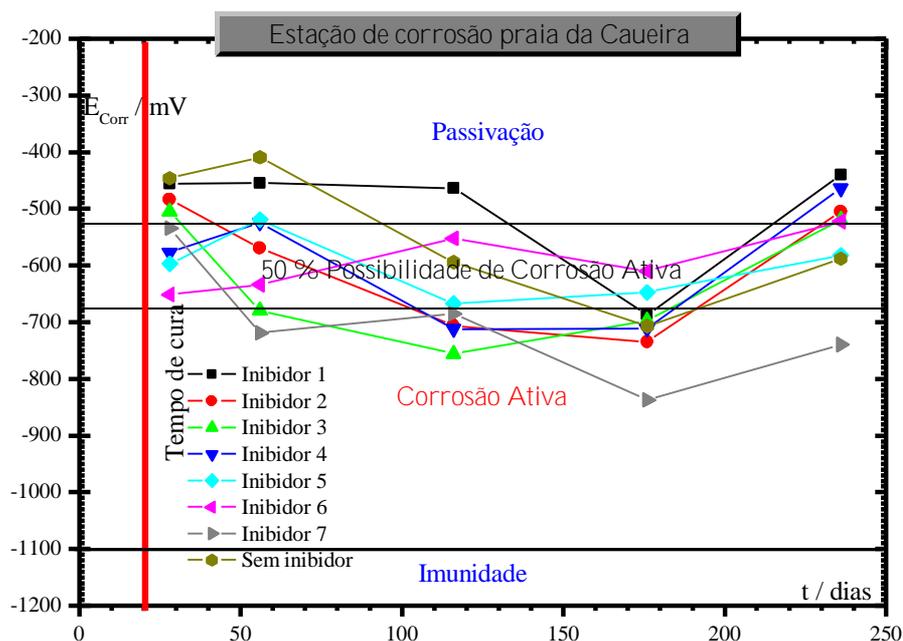


FIGURA 63. RESULTADOS DE E_{CORR} VS TEMPO DE TODOS OS CP'S EXPOSTOS NA ESTAÇÃO DE CORROSÃO DA PRAIA DA CAUEIRA

O cp referência (sem inibidor) inicialmente apresentou um potencial na região de passivação até aproximadamente 50 dias, segundo os critérios da norma ASTM C-876 ^[74] e Diagrama de Pourbaix ^[19], vide Figura 19. Depois deste período, ocorreu uma redução do potencial para valores mais negativos nas faixas de -550 e -700 mV (região de 50% de probabilidade de corrosão e região de corrosão ativa, respectivamente).

O cp com inibidor n.º 01, classificado como inibidor misto, apresentou uma redução no potencial para -700mV em 180 dias, porém em 250 dias o sistema retornou a faixa de -400 mV, na região de passivação, provavelmente indicando uma situação de corrosão por *pitting* e uma recuperação do sistema ao estado passivado.

O cp com inibidor n.º 07, classificado como inibidor orgânico, apresentou um potencial inicial na faixa de -500mV entre a região passiva e a região de 50% de probabilidade de corrosão até 120 dias, depois o potencial diminuiu até -800 mV, entrando na faixa de corrosão ativa. Desta forma, o inibidor apresentou um

comportamento de acelerador do processo de corrosão.

O comportamento dos cp's com inibidores n.º 02, 03, 04, 05 e 06, que são classificados como inibidores do tipo inorgânico, foram semelhante: iniciando num potencial na região de 50% de probabilidade de corrosão ativa e deslocando em seguida para os potenciais na região de passivação.

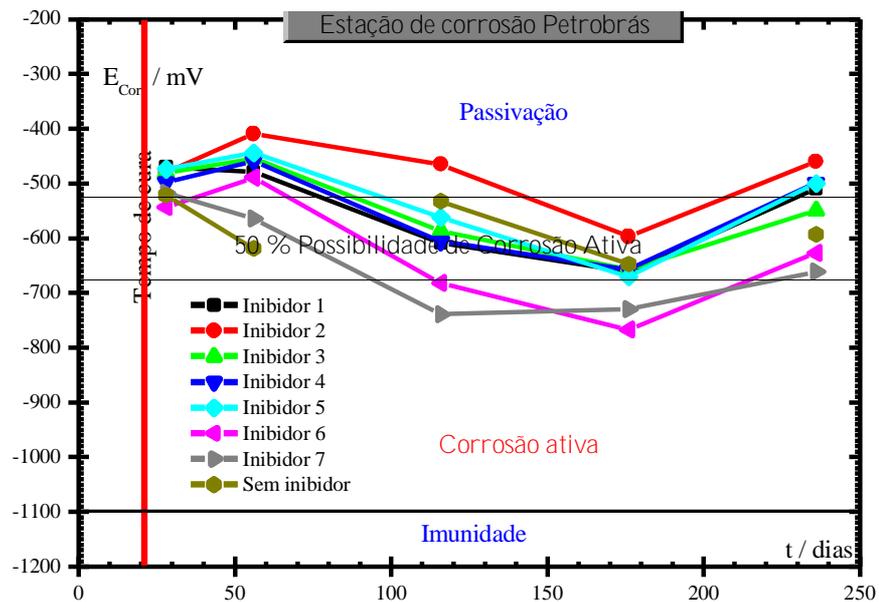


FIGURA 64. RESULTADOS DE E_{CORR} VS TEMPO DE TODOS OS CP'S EXPOSTOS NA ESTAÇÃO DE CORROSÃO DA PETROBRÁS ATÉ 236 DIAS

Conforme a Figura 65, observou-se que com o tempo de exposição os potenciais de corrosão indicam uma diminuição dos valores.

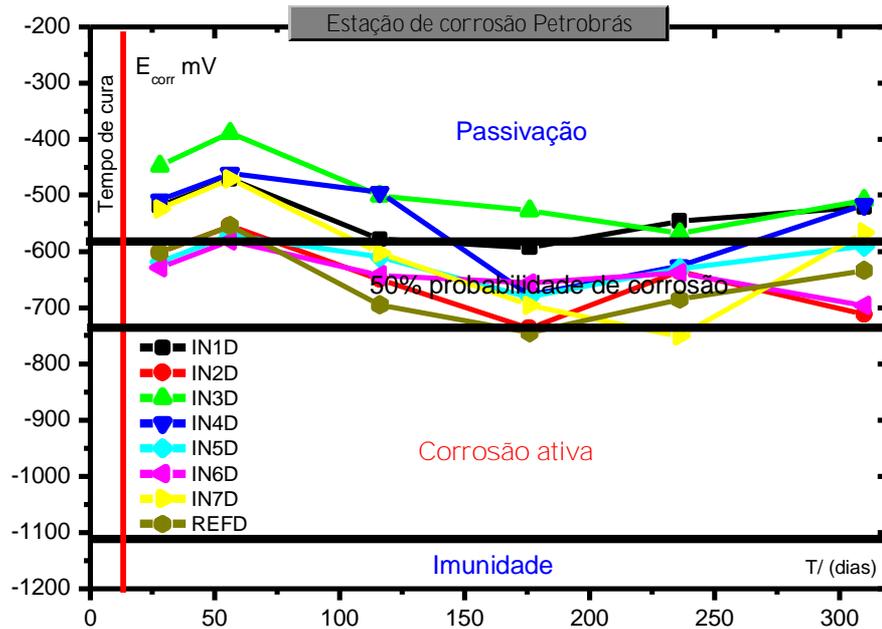


FIGURA 65. RESULTADOS DE E_{CORR} VS TEMPO DE TODOS OS CP'S EXPOSTOS NA ESTAÇÃO DE CORROSÃO DA PETROBRÁS ATÉ 310 DIAS

Para os cp's da ECP, percebeu-se que, em geral, os potenciais foram mais positivos em relação aos dos cp's da ECC. Este fato, devido à localização dos cp's na ECP que apresenta uma agressividade ambiental inferior à localização da ECC.

Até 310 dias de exposição não foi observado nenhum cp na região de corrosão ativa estando todos na região de 50% probabilidade de corrosão.

Da Figura 66 à Figura 72 estão apresentados os resultados dos E_{CORR} de cada inibidor comparativamente com os cp's referência nas ECN's e os cp's que permaneceram em laboratório sem agressividade.

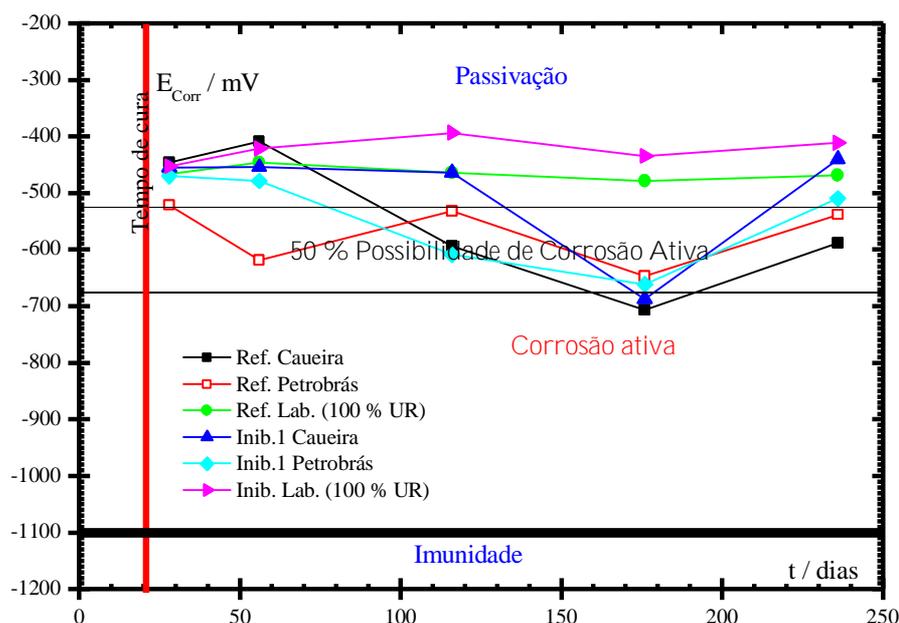


FIGURA 66. COMPARAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE DIFERENTES CP'S COM INIBIDOR 1 E SEM INIBIDOR

Comparando a atuação do cp com inibidor n.º 01 e do cp sem inibidor, ambos mantidos em laboratório sem agressividade ambiental e com 100% UR, verificou-se que não houve diferenças significativas dos potenciais, sendo mantidos na região de passivação. Quando comparados com os cp's das ECN's, percebeu-se a atuação do inibidor atuando nos cp's, deslocando os potenciais para valores mais positivos, tendendo à passivação. Os cp's sem inibidor apresentaram potenciais mais negativos, mantendo-se na região de 50% de probabilidade de corrosão.

Na Figura 67, estão apresentados os resultados obtidos com os cp's com inibidor 02, sendo este inibidor confeccionado em laboratório com apenas 3% nitrito de cálcio.

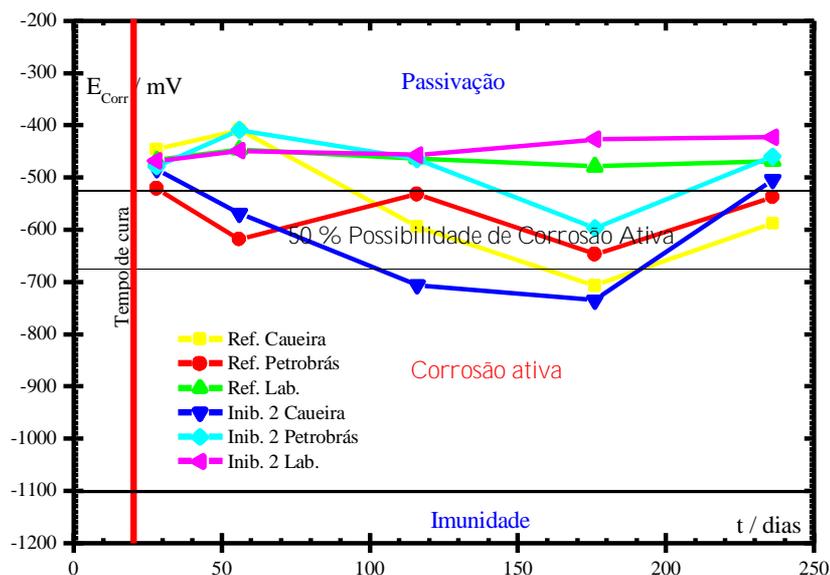


FIGURA 67. COMPARAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE DIFERENTES CP'S COM INIBIDOR 2 E SEM INIBIDOR.

O comportamento dos cp's com e sem inibidor foi semelhante para o sistema mantido em laboratório, mantendo-se na região de passivação.

Na ECP, os cp's com e sem inibidor não apresentaram significativa diferença entre si, porém o potencial foi deslocado para região de 50% de probabilidade de corrosão, como já esperado devido à agressividade ambiental.

Na ECC, a diferença entre os cp's é mais significativa chegando à ordem de -100mV . O inibidor n.º 02 apesar de possuir uma pequena quantidade de nitrito de cálcio em relação aos inibidores comerciais apresentou um desempenho satisfatório quando a agressividade ambiental aumentou, como é o caso da Estação da Caueira, saindo da região de 50% de corrosão ativa para a região de passivação.

Na Figura 68, estão apresentados os resultados obtidos com os cp's com inibidor 03.

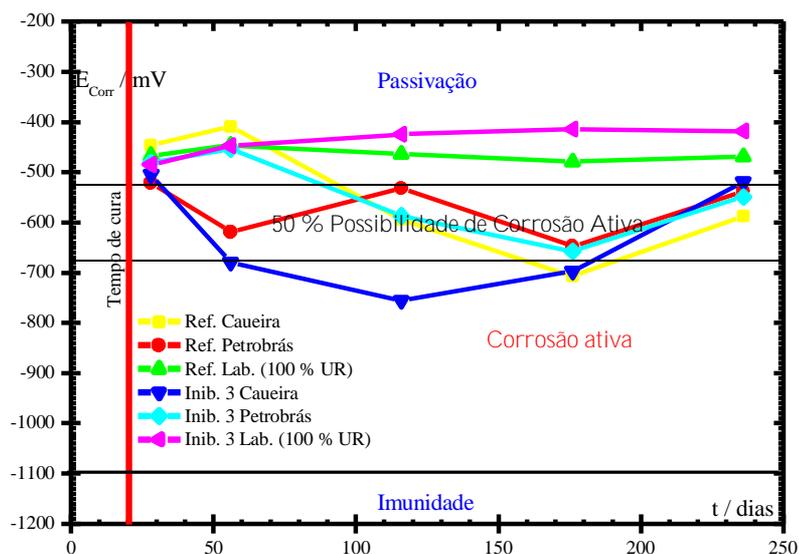


FIGURA 68. COMPARAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE DIFERENTES CP'S COM INIBIDOR 3 E SEM INIBIDOR

Os cp's com inibidor n.º 03, tipo inorgânico à base de fosfato, obtiveram um comportamento semelhante ao inibidor n.º 02. Os cp's em laboratório mantiveram-se na região de passivação, num potencial mais positivo que os cp's mantidos nas ECN's.

Na Figura 69, estão apresentados os resultados obtidos com os cp's com inibidor 04.

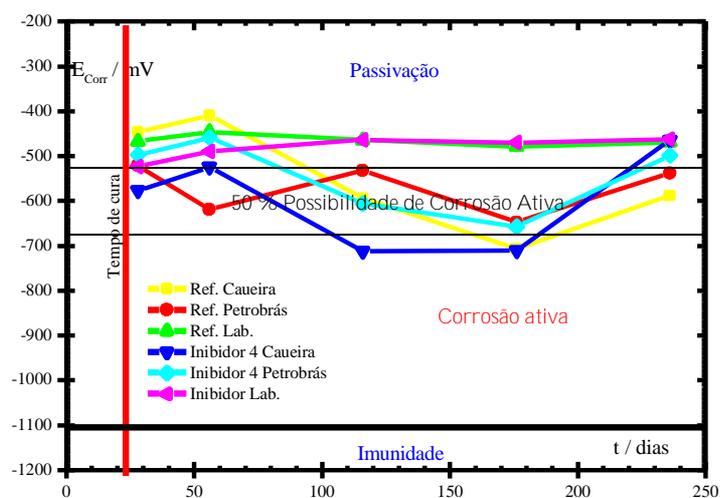


FIGURA 69. COMPARAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE DIFERENTES CP'S COM INIBIDOR 4 E SEM INIBIDOR

Os cp's com inibidor n.º 04, tipo inorgânico a base de nitrito de cálcio, apresentaram mesmo comportamento que os inibidores anteriores.

Na Figura 70, estão apresentados os resultados obtidos com os cp's com inibidor 05.

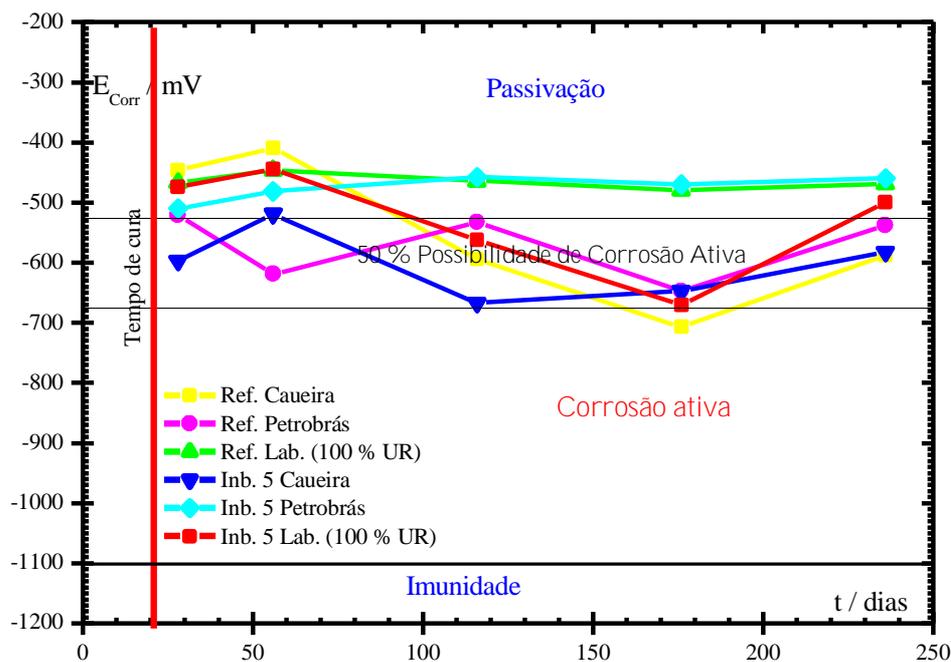


FIGURA 70. COMPARAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE DIFERENTES CP'S COM INIBIDOR 5 E SEM INIBIDOR

Os cp's com inibidor n.º 05, tipo inorgânico base de nitrito de cálcio, mantidos em laboratório sem agressividade ambiental, também permaneceram na região de passivação.

Na ECP, o cp com inibidor n.º 05 permaneceu na região de passivação, porém, quando submetido a uma agressividade ambiental maior como na ECC, o inibidor deslocou o potencial do cp para um valor mais negativo, na mesma proporção que o cp sem inibidores.

Na Figura 71, estão apresentados os resultados obtidos com os cp's com inibidor 06.

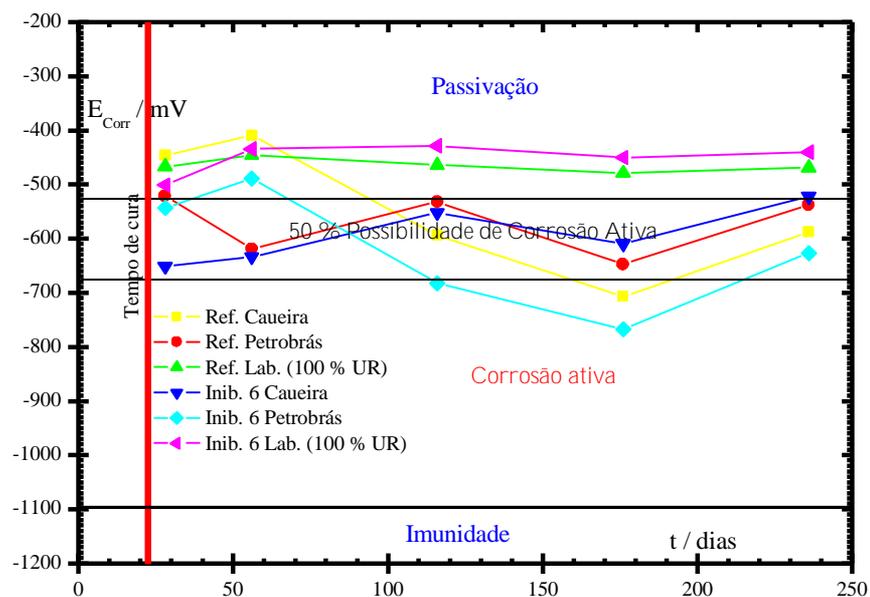


FIGURA 71. COMPARAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE DIFERENTES CP'S COM INIBIDOR 6 E SEM INIBIDOR

Os cp's com inibidor n.º 06, tipo inorgânico base de nitrito de cálcio, mantidos em laboratório sem agressividade ambiental, também permaneceram na região de passivação.

Quando submetidos à agressividade ambiental, os cp's com inibidor n.º 06 não apresentaram nenhuma diferença significativa quando comparado aos cp's sem inibidor nas ECN's.

Na Figura 72, estão apresentados os resultados obtidos com os cp's com inibidor 07.

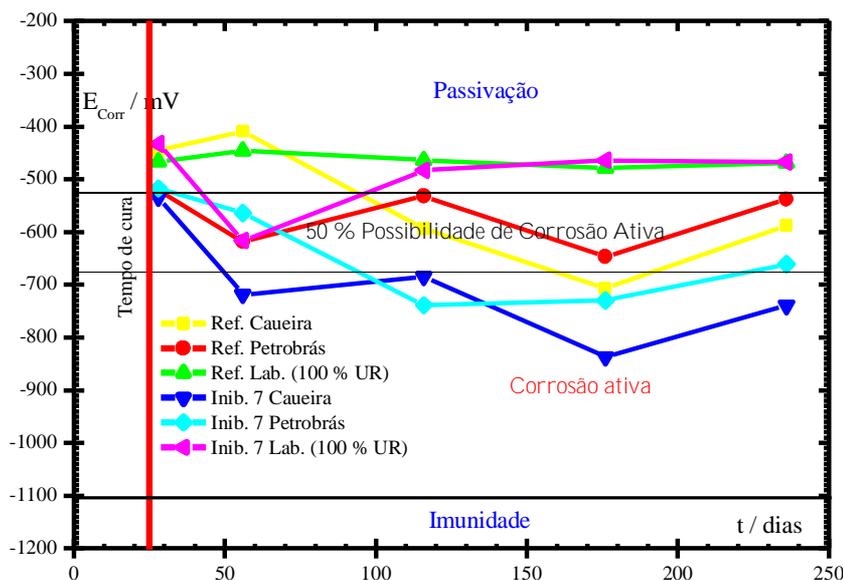


FIGURA 72. COMPARAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE DIFERENTES CP'S COM INIBIDOR 7 E SEM INIBIDOR

Os cp's com inibidor n.º 07, tipo orgânico, mantidos em laboratório, apresentaram o mesmo comportamento para cp's com e sem inibidor.

Os cp's com inibidor da ECP e ECC apresentaram deslocamento de potencial para valores mais negativos que os cp's sem inibidor nas mesmas condições. Este deslocamento de potencial demonstra que quando submetido a agressividade ambiental, este tipo de inibidor atuou como acelerador de corrosão deslocando os cp's da região de 50% de probabilidade de corrosão para a região de corrosão ativa.

Não podem ser mencionadas grandes diferenças nos comportamentos dos cp's nas duas estações de corrosão ao longo do tempo de exposição considerado, mas se pode observar que a maior parte dos cp's com inibidor permanecem em potenciais de corrosão mais positivos que os dos cp's sem inibidor, ou seja, permanecem com menor corrosão. No entanto, para os cp's com inibidor 7, nas duas estações, os potenciais de corrosão são mais negativos indicando que sua capacidade de proteção é muito pobre. No caso da estação da praia da Caueira, aumenta a probabilidade de corrosão. Para se obter uma informação mais completa, deveria ser prolongado o tempo de exposição nas estações de corrosão atmosférica.

4.4.1.2 Corpos-de-prova de concreto armado, mantidos em laboratório.

Os cp's de concreto armado permaneceram no laboratório aproximadamente 120 dias com 100% UR, sendo posteriormente submetidos a dois tipos de sistemas de agressão: imersão contínua em solução de cloreto de sódio 3% e um ciclo semanal de 2 dias de imersão contínua e 5 dias ao ar a 22°C e 100 % UR. Na Figura 73 e Figura 74 são apresentados os resultados de E_{corr} em função do tempo para os dois tipos de testes. O tempo "0" dos resultados apresentados para os sistemas de laboratório refere-se à idade de 120 dias sem agressividade.

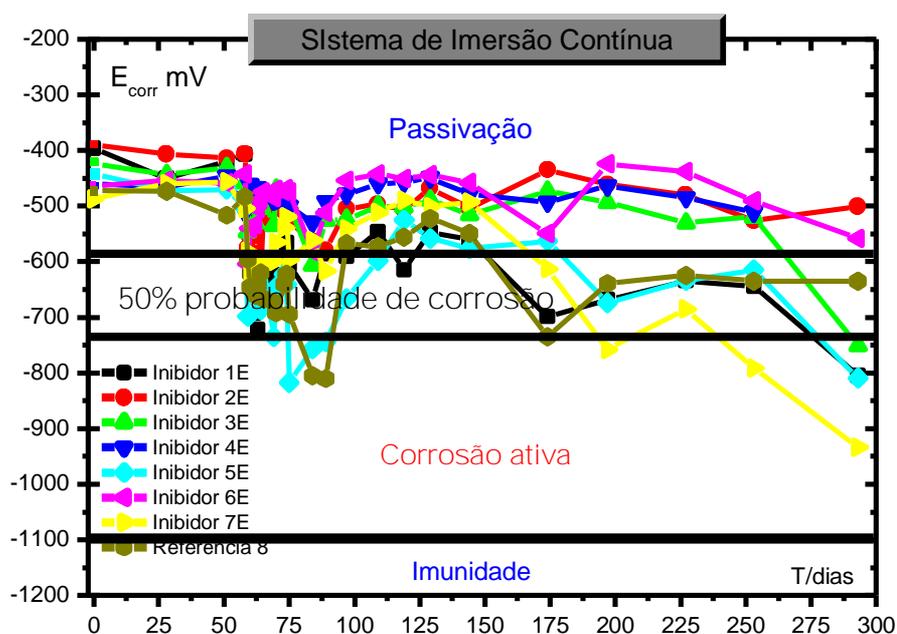


FIGURA 73. E_{CORR} VS. TEMPO PARA OS CP'S COM INIBIDORES EM IMERSÃO CONTÍNUA

Para o SIC, todos os cp's apresentaram o mesmo comportamento até aproximadamente 50 dias de imersão, permanecendo na região de passivação.

Depois de 50 dias o cp sem inibidor e os cp's com inibidores n.º 01, 03, 05 e 07, apresentaram um comportamento semelhante oscilando na região de 50% probabilidade de corrosão até 225 dias e finalmente atingindo a região de corrosão

ativa. Esta oscilação apresentada nos potenciais está relacionada à formação de corrosão por *pitting*, devido ao acesso de água e oxigênio na solução de poros, ocorrendo uma destruição localizada do filme passivo pelos íons agressivos de Cl^- . O sistema do interior do concreto recompõe-se devido à reserva alcalina natural da solução de poros e este filme passivo é reconstituído. Quando a alcalinidade diminui para valores de pH inferiores a 12, o sistema não é mais capaz de reconstituir este filme e o potencial desloca para a região de corrosão ativa.

Os cp's com inibidores n.º 02, 04 e 06 permaneceram na região de passivação até o fim das medidas experimentais.

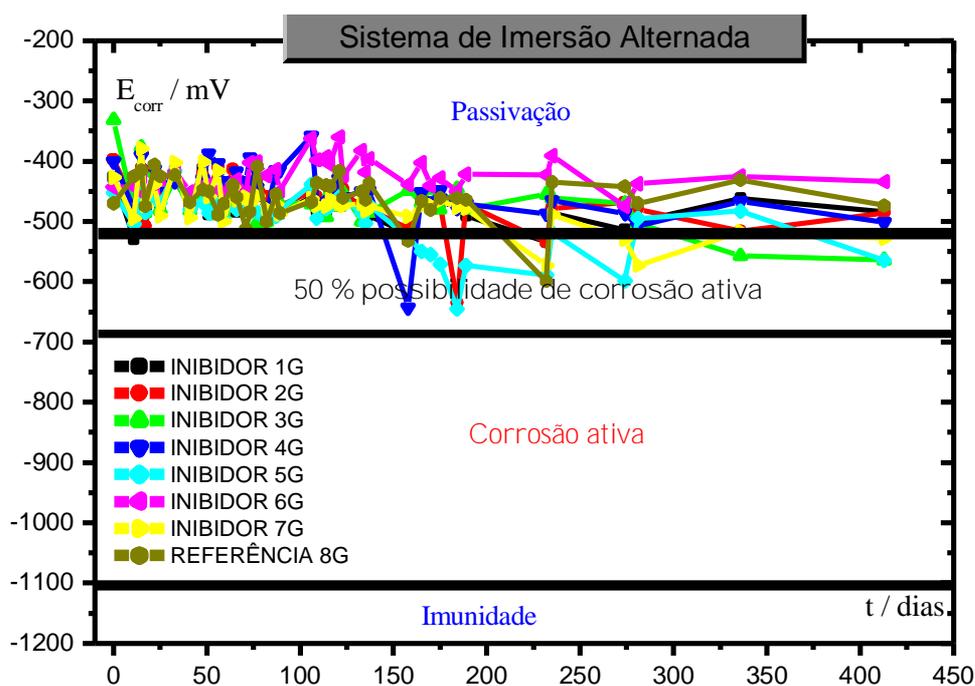


FIGURA 74. E_{CORR} VS. TEMPO PARA OS CP'S COM INIBIDORES, CICLO DE 2 DIAS DE IMERSÃO E 5 DIAS NO AR

No SIA, o principal objetivo foi alcançar uma condição que melhor represente as condições ambientais naturais.

Os cp's mantidos no SIA permaneceram na região de potencial de passivação até o final das medidas experimentais. Apenas cp's com inibidor n.º 05 e 07

apresentaram uma variação entre região de passivação e 50% de probabilidade de corrosão.

Numa comparação entre os dois sistemas, o teste de imersão contínua resultou mais agressivo que o ciclo alternado, já que, após 50 dias de imersão contínua alguns dos cp's com inibidor, tipo 01, 03, 05 e 07, além do cp sem inibidor, apresentaram valores de E_{corr} na região com 50% de probabilidade do corrosão; e após 225 dias alcançaram a região de corrosão ativa. No entanto, os cp's submetidos a ciclo de imersão alternada até 450 dias permaneceram na região de baixo risco de corrosão ou passivação.

Teoricamente, o SIC deveria ser menos agressivo que o SAI, pelo fato de ter acesso controlado e contínuo de oxigênio, H_2O e íons agressivos. Porém neste trabalho, verificou-se que o SIA foi menos agressivo.

MONTEMOR et al (2000) ^[75] explica que em sistemas de imersão alternada pode ocorrer o fenômeno de carbonatação associado a ação dos íons agressivos, e os produtos da carbonatação acabam diminuindo o diâmetro dos poros no interior do concreto o que dificulta a difusão dos íons cloretos e do oxigênio, diminuindo o processo de corrosão.

Analisando também em forma comparativa em relação aos cp's sem inibidor, pode-se observar que alguns inibidores aceleram a corrosão. Isto deixa séria dúvidas sobre a utilidade este tipo de aditivos.

4.4.2 Cálculo de difusão do íon cloreto

A difusão de íons cloreto dentro dos micro-poros do concreto pode ser calculada utilizando a segunda lei de Fick considerando somente uma direção ^[100]. Isto permite prever o coeficiente de difusão aparente do cloreto no concreto quando a concentração do mesmo é conhecida:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (28)$$

BROWN (1980) ^[101] propôs uma solução analítica da equação (28) considerando que o fluxo de cloretos em qualquer instante é proporcional ao gradiente de concentração no concreto em meio semi-infinito:

$$C_x = C_s \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_a \cdot t}} \right) \right] \quad (29)$$

ou

$$\frac{C_x}{C_s} = 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_a \cdot t}} \right) = \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_a \cdot t}} \right) \quad (30)$$

onde: C_x , é a concentração de íons cloreto na distância x após o tempo t para uma concentração superficial C_s na superfície do concreto; D_a é o coeficiente de difusão aparente, erf é a função erro Gaussiana e erfc é o complemento de erf ($\operatorname{erfc} = 1 - \operatorname{erf}$).

Chamando $z = \frac{x}{2\sqrt{D_a \cdot t}}$, $\operatorname{erf}(0) = 0$, $\operatorname{erf}(\infty) = 1.0$, mas quando $z = 3$, $\operatorname{erf}(3) \approx 1.0$. Logo, $\operatorname{erf}(z)$ pode ser suposta igual a 1 quando $z \geq 3$.

A corrosão não se inicia até que a quantidade de íons cloreto na superfície da armadura não atinja um determinado nível crítico. Este nível é afetado por diversos fatores como a proporção de mistura no concreto, condições ambientais, tipo de cimento, aditivos minerais, etc. [102, 103]. Segundo MEHTA (1977) [104] pode-se dizer que a quantidade de cloreto pode variar entre 0,2 % e 0,5 % em peso de cimento.

A partir dos gráficos de potencial vs. eletrodo de referência em função do tempo pode-se calcular o tempo que o íon cloreto demora em começar o processo de corrosão, pela mudança desse potencial. Tomando esse tempo t , $D_a = 8.10^{-8} \text{ cm}^2.s^{-1}$ [105], espessura de revestimento $x = 2 \text{ cm}$, e utilizando tabela da função erf [106] é possível calcular a relação C_x/C_s , equação (30), para cada um dos sistemas utilizados e desta forma qualificar a eficiência dos inibidores.

TABELA 12. CÁLCULO DA RELAÇÃO C_x/C_s – (A) SIC – (B) SIA

(A)		(B)		
Sistema em imersão contínua em NaCl 3%.		Sistema em imersão alternada em NaCl 3%.		
CP	C_x/C_s	CP	C_x/C_s aparente	C_x/C_s real
01	0.03	01	Sem corrosão	Sem corrosão
02	0.03	02	0.20	0.02
03	0.03	03	0.35	0.08
04	0.07	04	0.20	0.01
05	0.03	05	0.20	0.02
06	0.03	06	Sem corrosão	Sem corrosão
07	0.03	07	0.25	0.04
08	0.03	08	0.25	0.04

Na Tabela 12 - (A), se observam os resultados da relação C_x/C_s para os cp's submetidos a imersão contínua em NaCl 3% em laboratório. Neste caso quase não são observadas diferenças de comportamento entre 7 cp's e somente o cp com inibidor n.º 04 mostra uma melhor tolerância aos cloretos já que é necessária uma concentração maior para que se observe corrosão.

Na Tabela 12 (B), se observam os resultados da relação C_x/C_s para os cp's submetidos à imersão descontínua em NaCl 3% em laboratório. Existem diferenças

grandes com os cp's submetidos à imersão contínua, tanto no comportamento individual como no coletivo quando se considera o tempo total do ciclo. Praticamente a relação aumentou uma ordem de grandeza em todos os casos, com e sem inibidor, quando se considera a relação C_x/C_s aparente, direta. No entanto, quando se consideram somente os dias de imersão, relação C_x/C_s real, existem poucas diferenças de comportamento com relação ao caso de imersão contínua, que devem ser atribuídas ao fato de que, apesar do cp não estar imerso, a difusão do cloreto continua para o interior do mesmo. Outro motivo para estas pequenas diferenças, que indicam que se está dentro do erro do método de trabalho, pode-se dever ao tamanho relativo dos cp's em relação aos agregados. Deveria se ter cp's de maior tamanho de forma de "homogeneizar" o comportamento quando se considera difusão e também poder considerar que todos os cp's são equivalentes. Embora a dedução da equação (30) considera efeitos de não homogeneidade, por isso o coeficiente de difusão aparente, a equação não poderia ser aplicada devido ao fato da não continuidade das condições externas e somente foi utilizada a efeitos de comparação.

Nos diferentes casos deste trabalho deve-se levar em conta que o coeficiente de difusão de oxigênio em concreto, espécie que em geral origina a reação catódica, é da mesma ordem de grandeza que a do cloreto ou algo maior ^[107].

A partir destes ensaios de laboratório resulta muito difícil identificar qual dos inibidores apresentou melhor desempenho, mas poderia ser indicado que os cp's com inibidores 1 e 6 apresentam maior resistência à corrosão já que após os 250 dias de ciclagem não apresentam sinais de corrosão por variação do potencial vs. eletrodo de referência.

Na Tabela 13 são apresentados os resultados da relação C_x/C_s para os cp's instalados nas duas estações de corrosão, praia da Caueira (50m da orla marítima) e Petrobrás (150m da orla marítima). Pode-se concluir que na situação de maior agressividade o cp com inibidor 1 se desempenha melhor que os outros, mas sem uma diferença grande. Também é importante ressaltar que a relação C_x/C_s está entre 0,01 e

0,20.

Isto também mostra que as equações (29) e (30) devem ser utilizadas com cuidado.

TABELA 13. CÁLCULO DA RELAÇÃO C_x/C_s – (A) ECC – (B) ECP

(A) - cp's instalados na estação da praia da Caueira.		(B) - cp's instalados na estação da Petrobrás.	
CP	C_x/C_s	CP	C_x/C_s
01	0.20	01	0.10
02	0.03	02	0.20
03	0.03	03	0.10
04	0.10	04	0.10
05	0.10	05	0.10
06	0.03	06	0.10
07	0.03	07	0.03
08	0.10	08	0.03

4.4.3 EIS

Com o uso da técnica EIS procurou-se avaliar o desempenho dos inibidores de corrosão, analisando os processos difusionais e a presença de camadas de passivação. Após coleta dos resultados das medidas experimentais, procurou-se adaptar um modelo de circuito eletroquímico que melhor representa-se os resultados obtidos.

4.4.3.1 Circuito elétrico equivalente e *fitting* dos dados

Para se obter informações por meio das medidas de EIS é necessário possuir um modelo físico do sistema que permita correlacionar os elementos do circuito equivalente com as suas propriedades e com a descrição dos fenômenos de eletrodo. Na Figura 75, pode se observar um esquema muito simplificado do sistema.

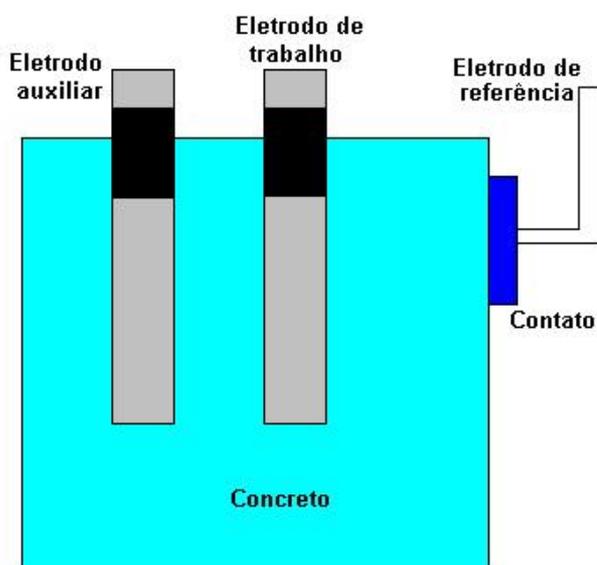


FIGURA 75. ESQUEMA SIMPLIFICADO DO SISTEMA DE MEDIDA DE EIS NO CP

Uma observação mais detalhada permitir detectar as reações eletroquímicas na interface metal/concreto e que o “eletrólito”, o concreto, possui uma macro-estrutura e uma micro-estrutura que influenciam na resposta a um sinal elétrico aplicado, como se verifica na Figura 1.

ANDRADE et al. (2001) ^[108] também consideram que na interface metal/concreto aparece uma outra fase composta por óxidos do metal e do cimento, conforme Figura 76 . Levando em consideração este filme interfacial, o circuito equivalente deverá ser o indicado na Figura 77, na qual também se indica a correlação entre os elementos do circuito e o sistema físico.

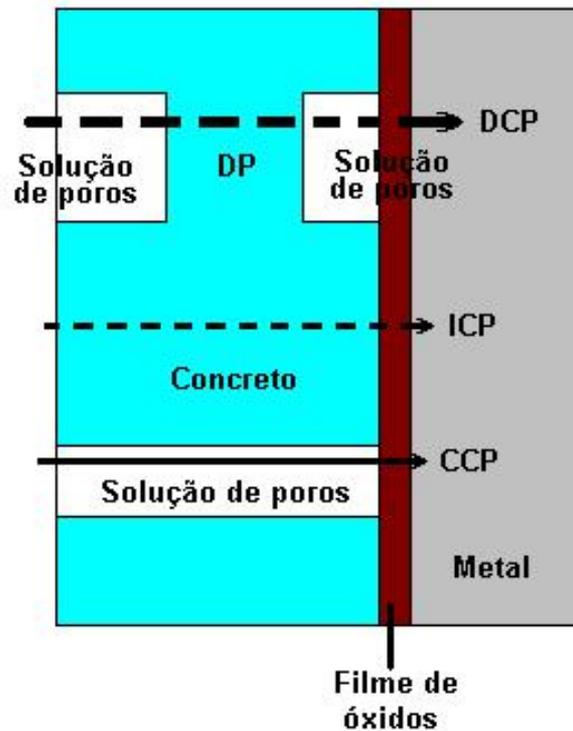


FIGURA 76. ESQUEMA SIMPLIFICADO DA INTERFACE METAL/CONCRETO, MOSTRANDO A NATUREZA DE ELETRODO POROSO

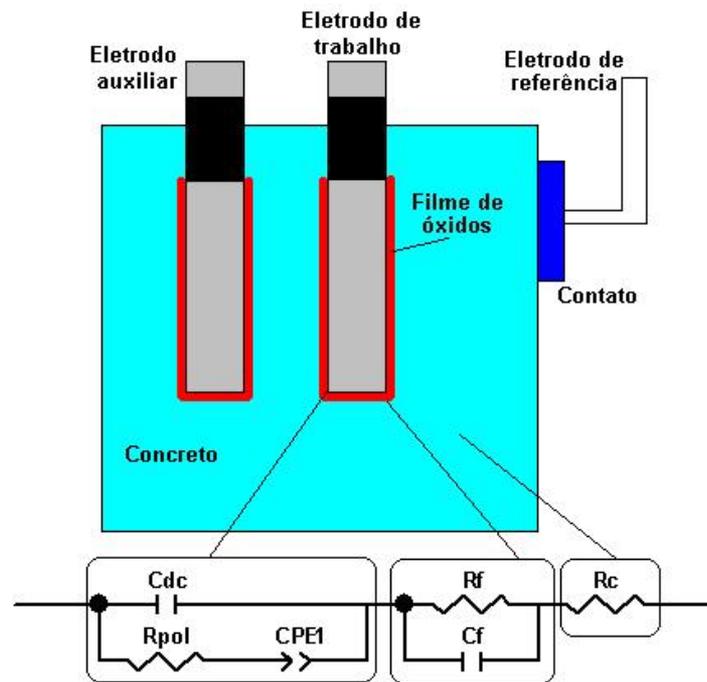


FIGURA 77. CIRCUITO EQUIVALENTE E SUA CORRELAÇÃO COM AS PROPRIEDADES DO SISTEMA

A parte correspondente aos fenômenos de eletrodo é muito semelhante ao modelo de Randles^[29], Figura 37, sendo que neste caso se utiliza um elemento de fase constante em vez da impedância de Warburg. Este aspecto mostra que o sistema não se comporta em forma tão simples como na suposição de difusão semi-infinita (Warburg), e mais provavelmente como um eletrodo poroso.

O sistema deveria levar em conta também a capacitância do concreto (às vezes chamada de capacitância geométrica), Figura 78. No entanto, KEDDAM et al. (1997)^[85] e FORD et al. (1997)^[109] mostraram que as frequências nas quais pode ser detectada esta capacitância, da ordem de alguns MHz, está acima das frequências utilizadas neste trabalho.

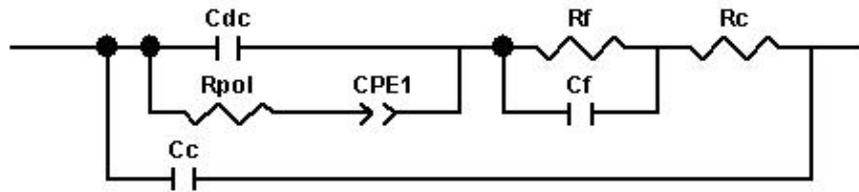


FIGURA 78. CIRCUITO EQUIVALENTE COM A CAPACITÂNCIA GEOMÉTRICA ^[108]

De acordo com a Figura 77, os elementos do circuito podem ser descritos conforme segue:

- R_c : resistência concreto;
- C_f : capacitância do filme;
- R_f : resistência do filme;
- C_{dl} : capacitância de dupla camada;
- R_{pol} : resistência de polarização; e
- CPE1: elemento de fase constante.

As impedâncias desses elementos são dadas por:

- resistência: $Z = R$;
- capacitor: $Z = 1 / (j\omega C)$; e
- CPE: $Z = 1 / [T(j*\omega)^P]$

onde Z é a impedância do elemento, R é a resistência, C é a capacitância, ω é a frequência angular da medida, T é o parâmetro do elemento de fase constante relativo a admitância e P é o parâmetro relativo ao grau de não idealidade do capacitor.

Conforme observado acima, o elemento de fase constante é definido por dois valores: CPE-T e CPE-P. Se o módulo deste último é igual a 1, o elemento CPE atua como um capacitor, conforme demonstrado nas equações (31), (32) e (33). Se CPE-P é

igual a 0,5, então uma linha inclinada de 45° é produzida no diagrama, isto pode ser adotado quando se deseja produzir um elemento de Warburg de comprimento finito, equação (34) .

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T(j\omega)^P}; \quad (31)$$

$$(j\omega)^P = j^{-P} \cdot \omega^{-P} \text{ e } j = \cos \frac{\pi}{2} + j \operatorname{sen} \frac{\pi}{2}$$

Segundo o Teorema de de Moivre`s ^[110]:

onde $\cos(x) = \cos(-x)$ para função par; $\operatorname{sen}(x) = -\operatorname{sen}(-x)$ para função ímpar.

Assim:

$$j^{-P} = \cos \frac{P\pi}{2} - j \operatorname{sen} \frac{P\pi}{2} \quad (32)$$

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T(2\pi f)^P} \cdot (\cos \frac{P\pi}{2} + j \operatorname{sen} \frac{P\pi}{2})$$

$$P=1 \Rightarrow Z_{CPE} = Z_C \quad (33)$$

Quando $P=0,5$, Z_{CPE} tem uma forma de impedância de Warburg:

$$Z_w = \sigma \cdot \omega^{-\frac{1}{2}} - j\sigma\omega^{-\frac{1}{2}} \quad (34)$$

$$\text{com } \sigma = \frac{1}{T} \cdot \cos \frac{\pi}{4} = \frac{\sqrt{2}}{2T}$$

Usualmente, CPE é usado em um modelo em substituição a um capacitor a fim de compensar eventuais heterogeneidades do sistema. Como por exemplo, uma superfície rugosa ou porosa pode originar o aparecimento de uma capacitância de dupla camada como um elemento de fase constante com um valor de CPE-P entre 0,9 e 1. De fato, um capacitor é, na realidade, um elemento de fase constante que

apresenta um ângulo de fase constante e igual a 90° .

Na Figura 79 e Figura 80, são apresentados *fittings* experimentais. As linhas em cor verde são os dados reais, enquanto que as linhas de cor vermelha refletem o ajuste realizado por meio do circuito equivalente. Percebe-se um ajuste satisfatório, com a maior parte das curvas, praticamente, coincidindo.

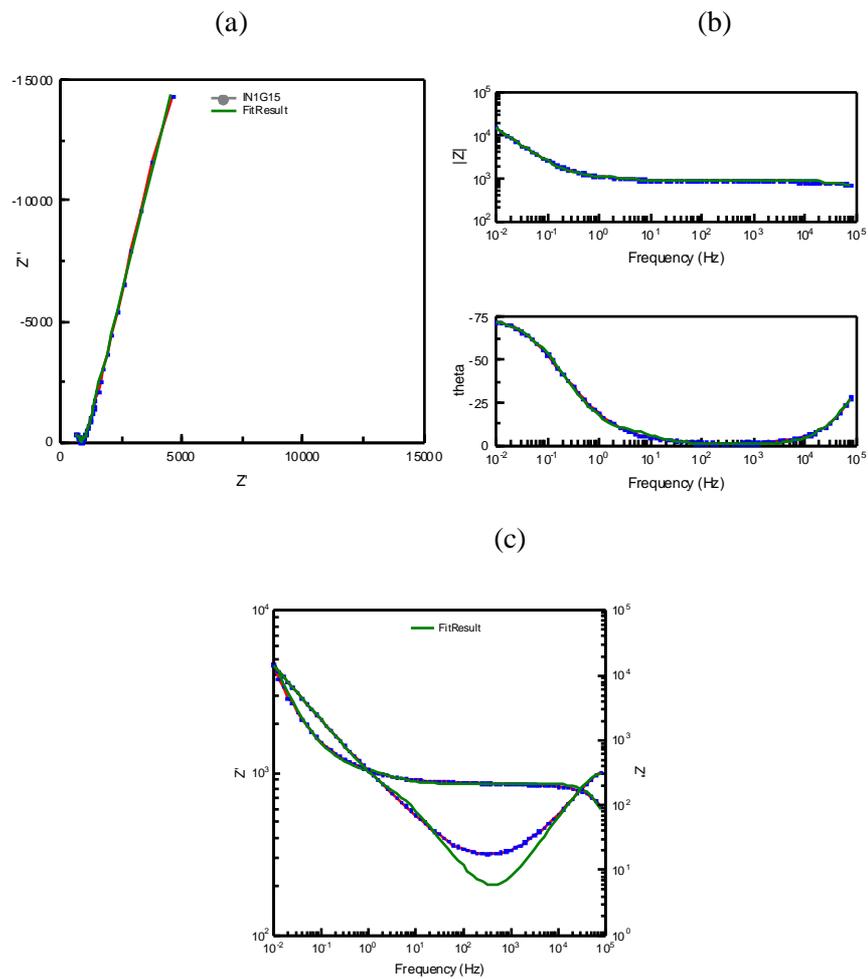


FIGURA 79. RESULTADO *FITTING* CP G MANTIDO EM CICLO ALTERNADO POR LABORATÓRIO 62 DIAS. (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE

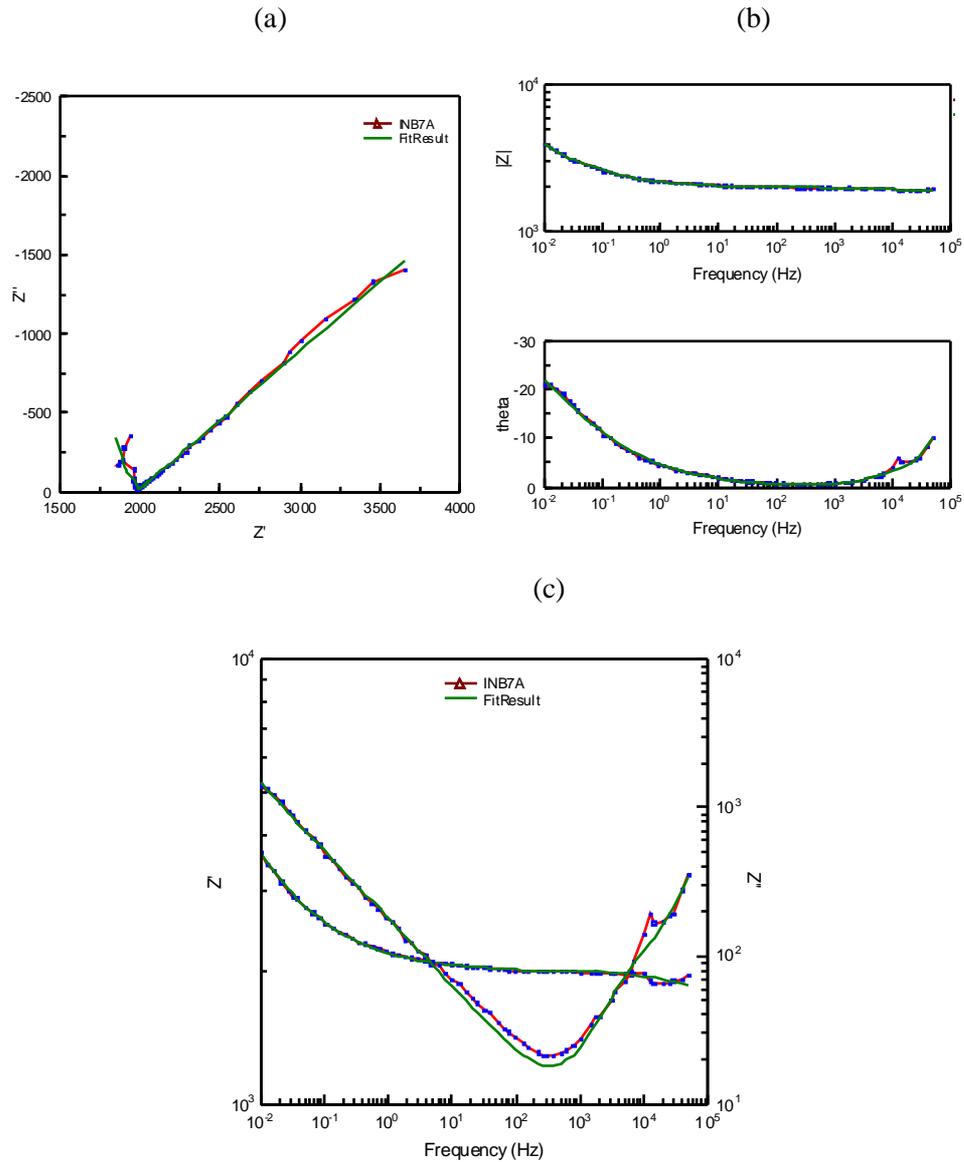


FIGURA 80. RESULTADO FITTING CP A MANTIDO NA ECC POR 176 DIAS.
 (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG
 Z' , Z'' VS LOG F

4.4.3.2 Resultados experimentais

Nos diagramas de Nyquist obtidos, não foi possível visualizar em todos os cp's, explicitamente, o semicírculo conhecido como "arco capacitivo". Mesmo focando a análise na região de altas frequências, nas proximidades da origem do

gráfico, o reconhecimento do arco é, praticamente, impossível. MCKENZIE (1987)^[79] diz que esta é uma das dificuldades de interpretação do diagrama de Nyquist, notadamente quando se trata da caracterização de uma armadura essencialmente passiva. Neste estado, a transferência de carga ao longo das barras de aço que denota um processo de corrosão, é muito pequena, de forma que os arcos capacitivos de transferência de carga na dupla camada elétrica são pobremente desenvolvidos, prejudicando uma clara interpretação dos dados. Conforme FELIU (1998)^[87], o que se tem, na prática, é uma linha ascendente oriunda da região de alta frequência e que apenas levemente esboça o contorno do início do arco, visualizado como um pequeno apêndice no início da curva. Desta forma, não se pode obter, pelo menos graficamente, dados acerca a R_{pl} (caracterizada pelo diâmetro do arco), R_C e R_f (interseção do trecho à esquerda do arco com o eixo das abscissas).

A maioria dos autores concorda ainda que o trecho reto das curvas plotadas no diagrama de Nyquist refere-se ao elemento difusional do sistema, caracterizado pela impedância Warburg (Z_d ou Z_w). Entretanto, esta “cauda de difusão” como também é chamado, normalmente tende a apresentar uma inclinação de 45° ou algo próximo disso. Inclinações maiores podem ser resultado de um efeito combinado da difusão e da lenta resposta do sistema, em razão de valores elevados da resistência de transferência de carga.

A seguir são apresentados os resultados obtidos por EIS com os diagramas de Nyquist e Bode para os cp's mantidos em sistemas de laboratório e de campo.

4.4.3.3 Resultados EIS das estações de corrosão natural

Nos cp's de campo foi realizada apenas uma medida, quando do retorno ao laboratório.

Caso o circuito equivalente, na parte correspondente à reação de eletrodo

apresente uma impedância de Warburg, as equações (35) e (36) serão:

$$Z' = R_C + \frac{R_f}{1 + \omega \cdot C_f \cdot R_f} + \frac{R_{Pol} + S_W \cdot \omega^{-1/2}}{\left(1 + S_W \cdot \omega^{1/2} \cdot C_{dc}\right)^2 + \omega^2 \cdot C_{dc}^2 \cdot \left(R_{Pol} + S_W \cdot \omega^{-1/2}\right)^2} \quad (35)$$

$$Z'' = -\frac{R_f}{1 + \omega \cdot C_f \cdot R_f} - \frac{\omega \cdot C_{dc} \cdot \left(R_{Pol} + S_W \cdot \omega^{-1/2}\right)^2 + \omega^{-1/2} \cdot \left(1 + S_W \cdot C_{dc} \cdot \omega^{1/2}\right)}{\left(1 + S_W \cdot \omega^{1/2} \cdot C_{dc}\right)^2 + \omega^2 \cdot C_{dc}^2 \cdot \left(R_{Pol} + S_W \cdot \omega^{-1/2}\right)^2} \quad (36)$$

com R_C a resistência do concreto, R_f e C_f a resistência e a capacitância do filme de óxidos sobre o eletrodo, R_{Pol} a resistência de polarização, S_W a constante de Warburg e C_{dc} a capacitância de dupla camada (impedância de Warburg $Z_W = S_W \cdot \omega^{-1/2} - j \cdot S_W \cdot \omega^{-1/2}$). O diagrama no plano complexo apresenta 2 regiões de interesse, as quais são definidas pelas condições $\omega \rightarrow 0$ e $\omega \rightarrow \infty$. No primeiro caso:

$$Z'(\omega \rightarrow 0) = R_V + R_{tc} + S_W \cdot \omega^{-1/2} \quad (37)$$

$$|Z''(\omega \rightarrow 0)| = 2 \cdot S_W^2 \cdot C_{dc} + S_W \cdot \omega^{-1/2} \quad (38)$$

Eliminando $S_W \cdot \omega^{-1/2}$ entre as duas últimas equações, resulta:

$$|Z''(\omega \rightarrow 0)| = 2 \cdot S_W^2 \cdot C_{dc} - R_V - R_{tc} + Z'(\omega \rightarrow 0) \quad (39)$$

A equação (39) mostra que a baixas frequências o diagrama no plano complexo é uma reta com inclinação 45° , fato este que é mostrado como uma das características gerais dos diagramas de Nyquist.

No segundo caso, $\omega \rightarrow \infty$, no limite, se a resistência de transferência de carga R_{tc} é pequena, equação (40):

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} Z' = R_v \quad (40)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} |Z''| = 0$$

É importante também analisar outras duas representações que podem ser derivadas das equações (37) e (38), as equações (41) e (42):

$$\log [Z'(\omega \rightarrow 0) - R_v] = \log (2.S_w) - \frac{1}{2} \log \omega \quad (3)$$

$$(41)$$

$$\log |Z''(\omega \rightarrow 0)| = \log (2.S_w) - \frac{1}{2} \log \omega \quad (4)$$

$$(42)$$

que devem produzir linhas retas com inclinação negativa (-0,5) e paralelas, mostrando que o sistema está sob controle difusional.

4.4.3.3.1 Estação corrosão Caueira

Na Figura 82, são observados os gráficos obtidos via EIS para os cp's mantidos na ECP e quando do retorno ao laboratório após 176 dias de exposição.

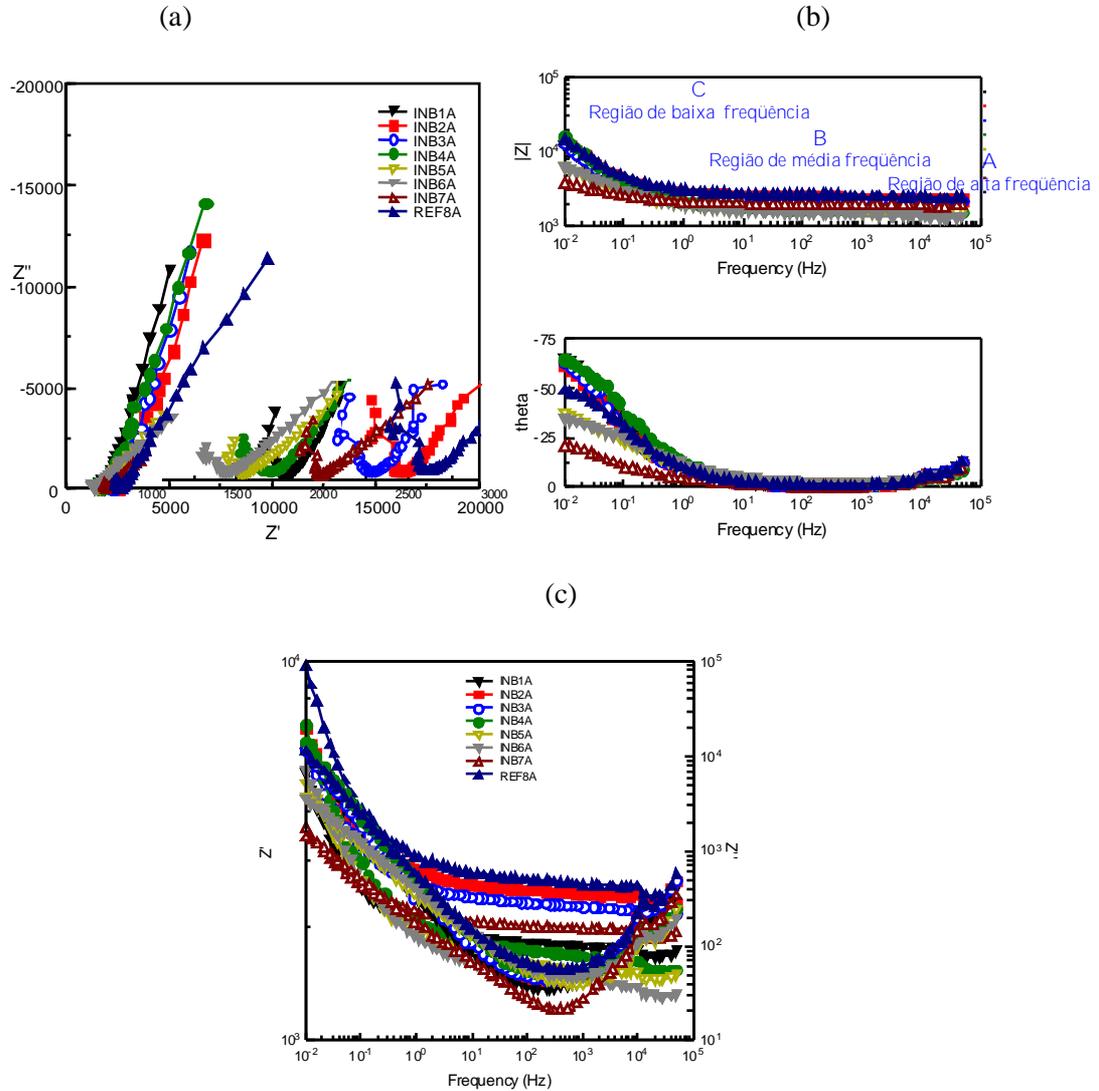


FIGURA 81. CP'S A. MANTIDO ECC 176 DIAS (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG FREQUENCIA VS LOG Z' , Z''

A Tabela 14 apresenta os resultados obtidos por *fitting* para os parâmetros escolhidos de acordo com o modelo proposto para este trabalho, vide Figura 77.

TABELA 14. RESULTADOS EXPERIMENTAIS CP'S EXPOSTOS 176 DIAS NA ECC.

CPA	$R_c (\Omega\text{cm}^2)$	$C_f \text{F/ cm}^2$	$R_f (\Omega\text{cm}^2)$	$C_{dl} \text{(F/ cm}^2)$	$R_{pl} (\Omega\text{cm}^2)$	CPE-T	CPE-P
01	4895	2,12E-10	6560	9E-5	20300	8,30E-04	0,82
02	6170	1,35E-10	9600	6,8E-5	33650	7,30E-04	0,80
03	4992	1,82E-10	9600	7,3E-5	24313	7,40E-04	0,80
04	3117	1,26E-10	7680	5,7E-5	25542	5,70E-04	0,79
05	3200	1,43E-10	6680	61,2E-5	6400	8,60E-04	0,53
06	3080	1,64E-10	5980	1,1E-5	320	7,20E-04	0,48
07	4840	1,34E-10	7770	1,1E-5	130	1,60E-04	0,48
Referência	3200	9,9E-10	13300	5,5E-5	19790	4,50E-04	0,65

Os valores obtidos para as medidas de R_c (resistência do concreto) e R_f (resistência do filme) foram estimados de acordo com o comportamento na região de alta frequência (A) do diagrama de Bode, nesta região é caracterizada a presença de películas de passivação. A região de frequência média (B), reflete a mudança da condutividade da película, podendo avaliar a resistência do filme durante a exposição em meio corrosivo e, finalmente a região de baixa frequência (C), fornece dados dos valores da soma das resistências de polarização, do filme e do concreto.

Conforme os resultados obtidos para os cp's em exposição na ECC, observa-se R_c na faixa de 3 a $6 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^3$ para todos os cp's, independente do tipo de inibidor. A R_f foi maior para os cp's com inibidor n.º 02, 03 e referência n.º 08 na ordem de $6 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^3$, diminuindo para os demais cp's. A R_{pl} apresentou valores maiores para o cp's de referência e com inibidores n.º 01, 02, 03, e 04, diminuindo para os cp's com inibidores 05, 06 e 07.

De acordo com os parâmetros do elemento de fase constante (CPE), observou-se o comportamento capacitivo para os cp's com inibidores n.º 01, 02, 03 e 04 com valores de inclinação média de 0,8 e um processo de relaxação revelando um desvio do comportamento capacitivo e indicando um comportamento difusional para os cp's com inibidores n.º 05, 06, 07 e referência.

Para o cp com inibidor n.º 07 não há dúvidas quanto ao seu desempenho, tendo acelerado o processo de corrosão em relação ao cp sem inibidor. Isto se

confirmou pela técnica de OCP com $E_{\text{corr}} -750 \text{ mV}$ na região de corrosão ativa e também por EIS, apresentando comportamento com difusão e baixa R_f .

Analisando os valores de E_{corr} , R_f , R_{pl} e CPE para os cp's com inibidores 02, 03 e 04 observam-se uma boa eficiência na proteção ao meio agressivo quando comparados ao cp sem inibidor até o final da exposição na ECC.

4.4.3.3.2 Estação de corrosão Petrobrás

Na Figura 82, são observados os gráficos obtidos via EIS para os cp's mantidos na ECP e quando do retorno ao laboratório após 260 dias de exposição.

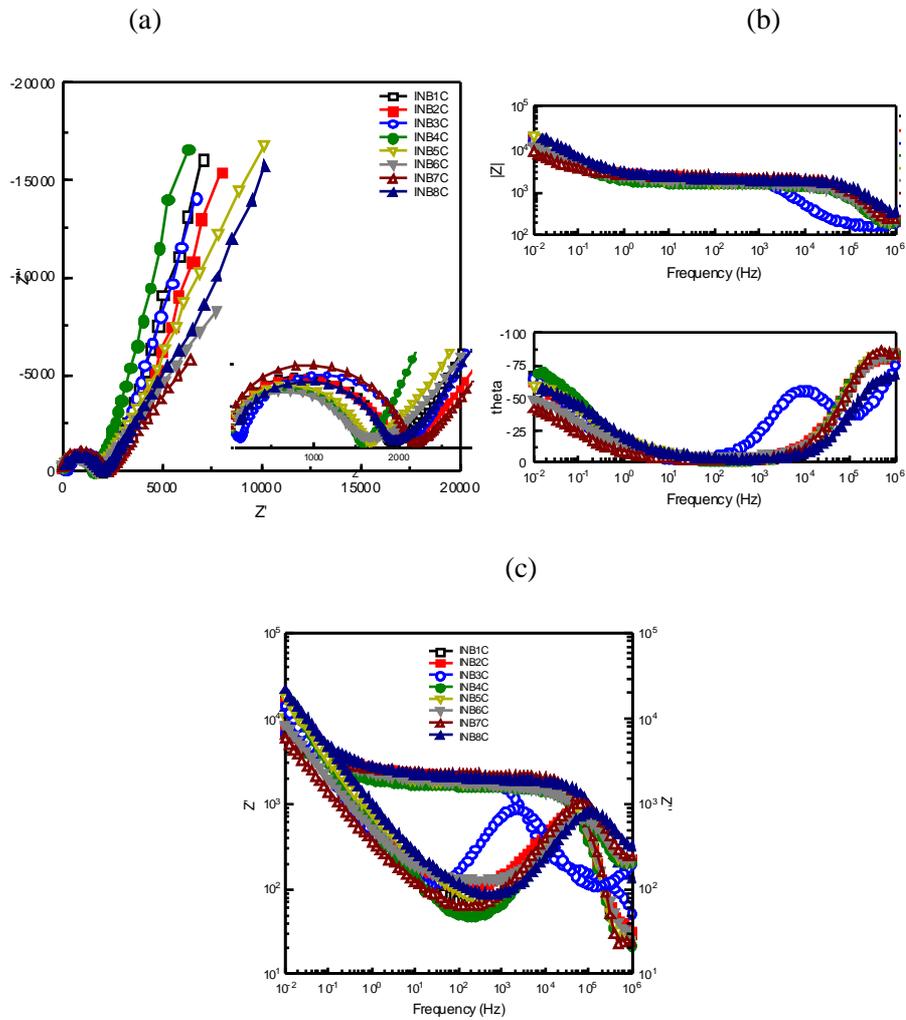


FIGURA 82. CP'S C. MANTIDO ECP 260 DIAS (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG FREQUENCIA VS LOG Z', Z''

A Tabela 15 apresenta os resultados obtidos por *fitting* para os cp's C.

TABELA 15. RESULTADOS EXPERIMENTAIS CP'S EXPOSTOS 260 DIAS NA ECP.

CP	$R_c (\Omega\text{cm}^2)$	$C_f \text{ F/ cm}^2$	$R_f (\Omega\text{cm}^2)$	$C_{dl} \text{ (F/ cm}^2)$	$R_{pl} (\Omega\text{cm}^2)$	CPE-T	CPE-P
1C	58	1,9E-10	11930	4,8E-05	26374	8,1E-06	0,8
2C	91	1,9E-10	12352	3,9E-05	23072	8,3E-06	0,78
3C	1210	5,5E-09	12160	8,4E-05	49075	3,1E-06	0,78
4C	64	2,1E-10	9754	4,7E-05	20109	4,9E-06	0,82
5C	64	2,0E-10	10317	4,1E-05	40845	4,1E-06	0,72
6C	64	2,0E-10	9824	5,2E-05	26714	7,3E-06	0,6
7C	64	1,6E-10	13370	7,8E-05	16186	3,6E-06	0,6
Ref.	652	1,1E-10	11667	3,1E-05	32000	1,3E-06	0,7

Para os cp's instalados durante 260 dias na ECP, observou-se que os valores obtidos para todas as resistências foram semelhantes aos instalados na ECC e os CPE permaneceram na faixa de inclinação de um comportamento de capacitor. Apenas os cp's com inibidores n.º 06 e 07 que apresentaram valor de CPE de 0,60, tendendo a um comportamento difusional.

Na Figura 83, são observados os gráficos obtidos via EIS para os cp's mantidos na ECP e quando do retorno ao laboratório após 310 dias de exposição.

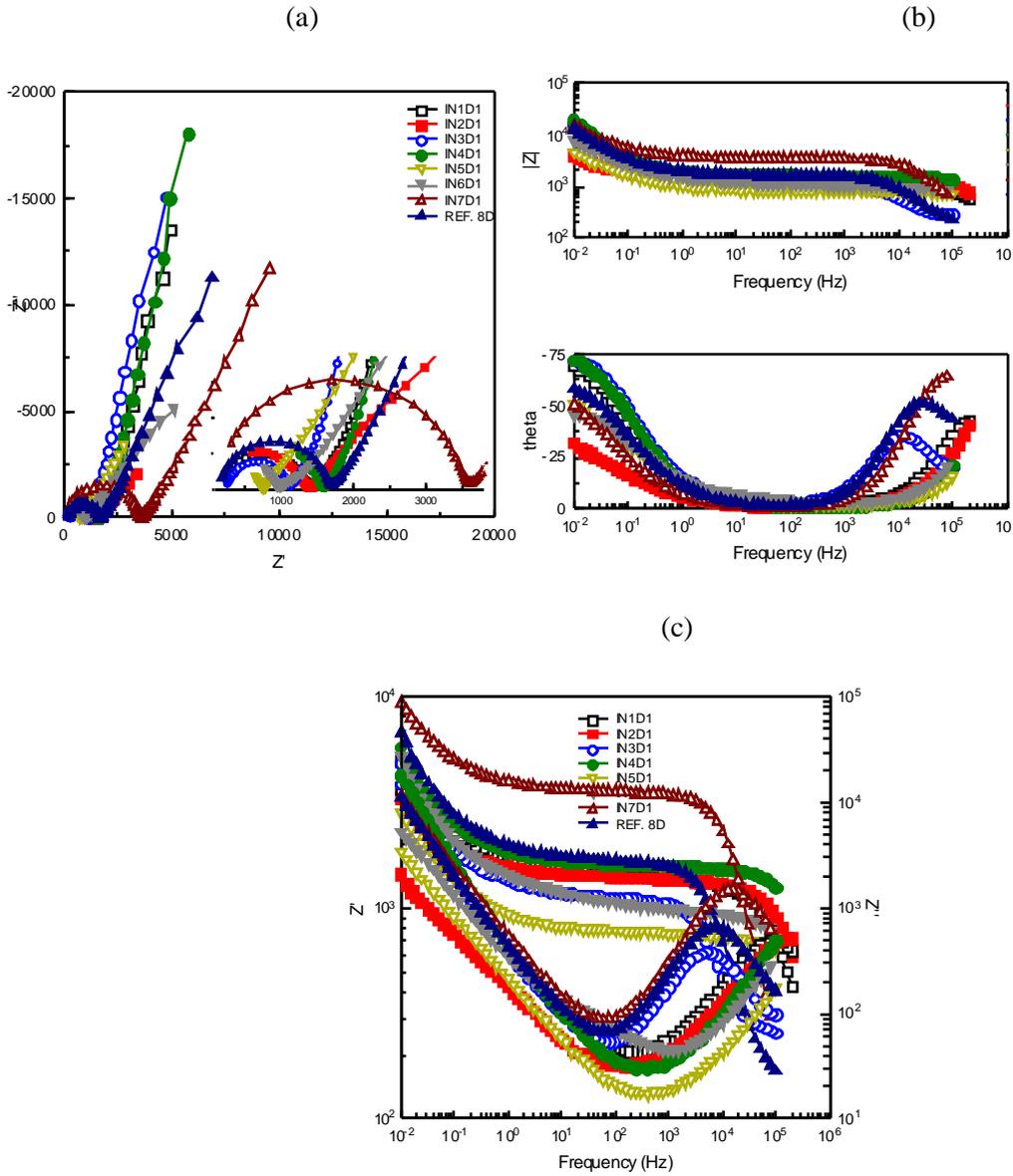


FIGURA 83. CP'S D. MANTIDO ECP 310 DIAS (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG FREQUENCIA VS LOG Z', Z''

A Tabela 16 apresenta os resultados obtidos por *fitting* para os cp's D.

TABELA 16. RESULTADOS EXPERIMENTAIS CP'S EXPOSTOS 310 DIAS NA ECP.

CP	$R_c (\Omega\text{cm}^2)$	$C_f \text{ F/ cm}^2$	$R_f (\Omega\text{cm}^2)$	$C_{dl} (\text{F/ cm}^2)$	$R_{pl} (\Omega\text{cm}^2)$	CPE-T	CPE-P
1D	1997	3,1E-10	6963	6,3E-05	17395	1,3E-06	0,84
2D	1907	2,0E-10	6618	1,9E-05	8838	1,6E-05	0,52
3D	1690	5,2E-09	5389	6,4E-05	12666	1,0E-07	0,85
4D	4454	2,3E-10	5741	5,9E-05	21907	1,1E-05	0,85
5D	3053	9,8E-10	1798	1,6E-04	6400	7,8E-07	0,62
6D	640	1,8E-10	5549	9,1E-05	20768	7,8E-06	0,58
7D	1363	5,1E-10	21184	6,1E-05	69056	6,3E-06	0,69
Ref.	1101	2,0E-09	9414	6,3E-05	5248	6,3E-06	0,72

Os cp's codificados como *D* permaneceram por 310 dias na ECP, aproximadamente dois meses a mais que os cp's *C*. Verificou-se pelos valores dos *fittings* e pelos diagramas de Bode e Nyquist que os valores obtidos para as resistências foram menores, porém, não havendo diferença significativa em dois meses a mais de exposição.

O cp com inibidor n.º 07 foi o único que apresentou comportamento diferente aumentando a resistência de polarização $1,6 \times 10^4$ para $6,9 \times 10^4 \text{ } \Omega\text{cm}^2$. Isto foi verificado também pela medida do E_{corr} , que saiu da região de corrosão ativa para de passivação.

Na Tabela 17, são apresentados os valores das R_f e R_{pl} obtidos com o *fittings* para cp's sem corrosão e cp's expostos nas ECN's.

TABELA 17. VALORES R_f E R_{pl} PARA CP'S SEM AGRESSIVIDADE T=0, ECC T=176, ECP T=260 E ECP T=310 DIAS.

Cód.	CP'S – 0 dias (Ωcm^2)		ECC- 176 dias (Ωcm^2)		ECP – 260 dias (Ωcm^2)		ECP – 310 dias (Ωcm^2)	
	R_f	R_{pl}	R_f	R_{pl}	R_f	R_{pl}	R_f	R_{pl}
01	2432	11661	6560	20300	11930	26374	6963	17395
02	5248	17785	9600	33650	12352	23072	6618	8838
03	4250	12634	9600	24313	12160	49075	5389	12666
04	1082	9056	7680	25542	9754	20109	5741	21907
05	4000	19456	6680	6400	10317	40845	1798	6400
06	2740	6540	5980	320	9824	26714	5549	20768
07	4270	42630	7770	130	13370	16186	21184	69056
08	5030	37530	13300	19790	11667	32000	9414	5248

De acordo com os valores da Tabela 17, verifica-se que os valores encontrados para a R_f e R_{pl} , foram aumentando gradativamente em função do tempo de exposição em ambiente agressivo, encontrando-se inicialmente valores de R_{pl} na ordem de 3 a $5 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ e no, tempo de 260 dias $1,5$ a $5.10^4 \text{ } \Omega\text{cm}^2$.

Este comportamento das resistências está de acordo com os valores de E_{corr} obtidos, pois até os últimos dados coletados não foram evidenciados valores de E_{corr} na região de corrosão ativa. Provavelmente o sistema do interior do concreto tornou os cp's mais resistentes, para equilibrar as ações dos íons agressivos contidos no ambiente natural.

4.4.3.4 Resultados EIS dos sistemas mantido em laboratório

O tempo apresentado nos resultados de EIS refere-se ao tempo inicial em que os cp's foram submetidos aos sistemas de agressividade conforme já detalhado na técnica experimental de OCP. Também é conveniente ressaltar que todos os valores de potenciais apresentados nos resultados estão referenciados ao eletrodo padrão de Hg/Hg₂SO₄ sat.

4.4.3.4.1 Sistema de imersão contínua – CPE

Nos resultados de OCP em SIC verificaram-se cp's em três regiões distintas do gráfico: corrosão ativa, 50% de probabilidade de corrosão e passivação. Assim optou-se por apresentar os resultados de EIS conforme a região localizada pela técnica de OCP.

De acordo com a Figura 73, para a região ativa encontram-se os cp's com inibidores n.º 01, 05 e 07, apresentados na Figura 84 à Figura 86.

Na Figura 84, são observados os gráficos obtidos via EIS para os cp's E com inibidor n.º 01 mantidos no laboratório em sistema de imersão contínua até 280 dias.

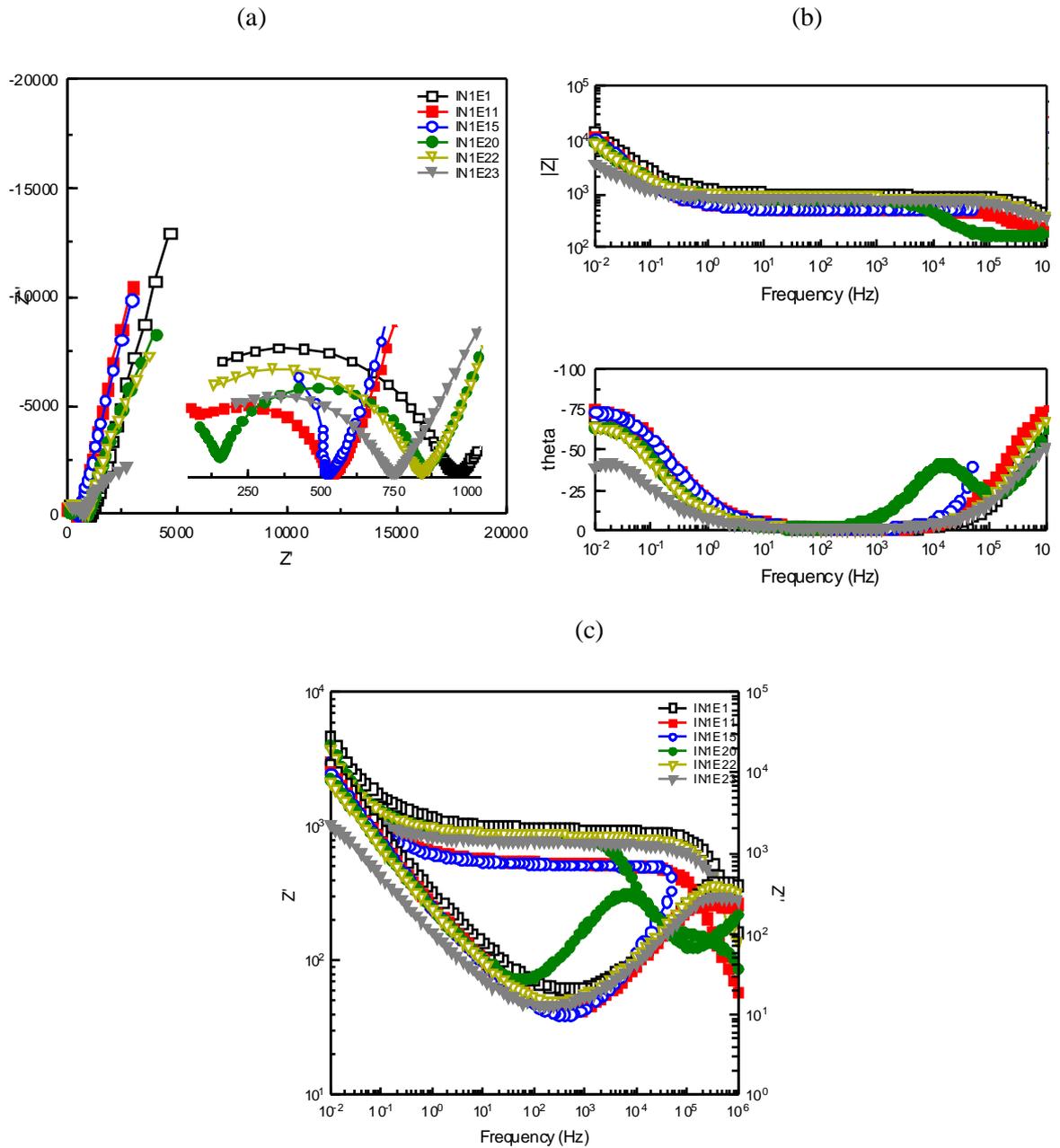


FIGURA 84. INIBIDOR 01 CP'S E. MANTIDO EM LABORATÓRIO CICLO CONTÍNUO 280 DIAS (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG FREQUÊNCIA VS LOG Z' , Z''

TABELA 18. INIBIDOR 01 - CP'S E. SIC 280 DIAS - LABORATÓRIO

CPE	Dias	$R_c (\Omega\text{cm}^2)$	$C_f \text{ F/ cm}^2$	$R_f (\Omega\text{cm}^2)$	$C_{dl} (\text{F/ cm}^2)$	$R_{pi} (\Omega\text{cm}^2)$	CPE-T	CPE-P
1	1	64	6,6E-11	6029	7,8E-05	12749	2,5E-05	0,83
11	21	64	1,6E-10	3379	1,1E-04	6426	2,8E-05	0,82
20	128	64	5,9E-10	3891	8,8E-05	1824	8,8E-05	0,67
22	172	64	8,4E-11	5190	1,0E-04	2758	3,0E-05	0,68
23	280	64	1,0E-10	3744	1,2E-04	1267	3,0E-05	0,60

Na Figura 85, são observados os gráficos obtidos via EIS para os cp's E com inibidor n.º 05 mantidos no laboratório em sistema de imersão contínua até 280 dias.

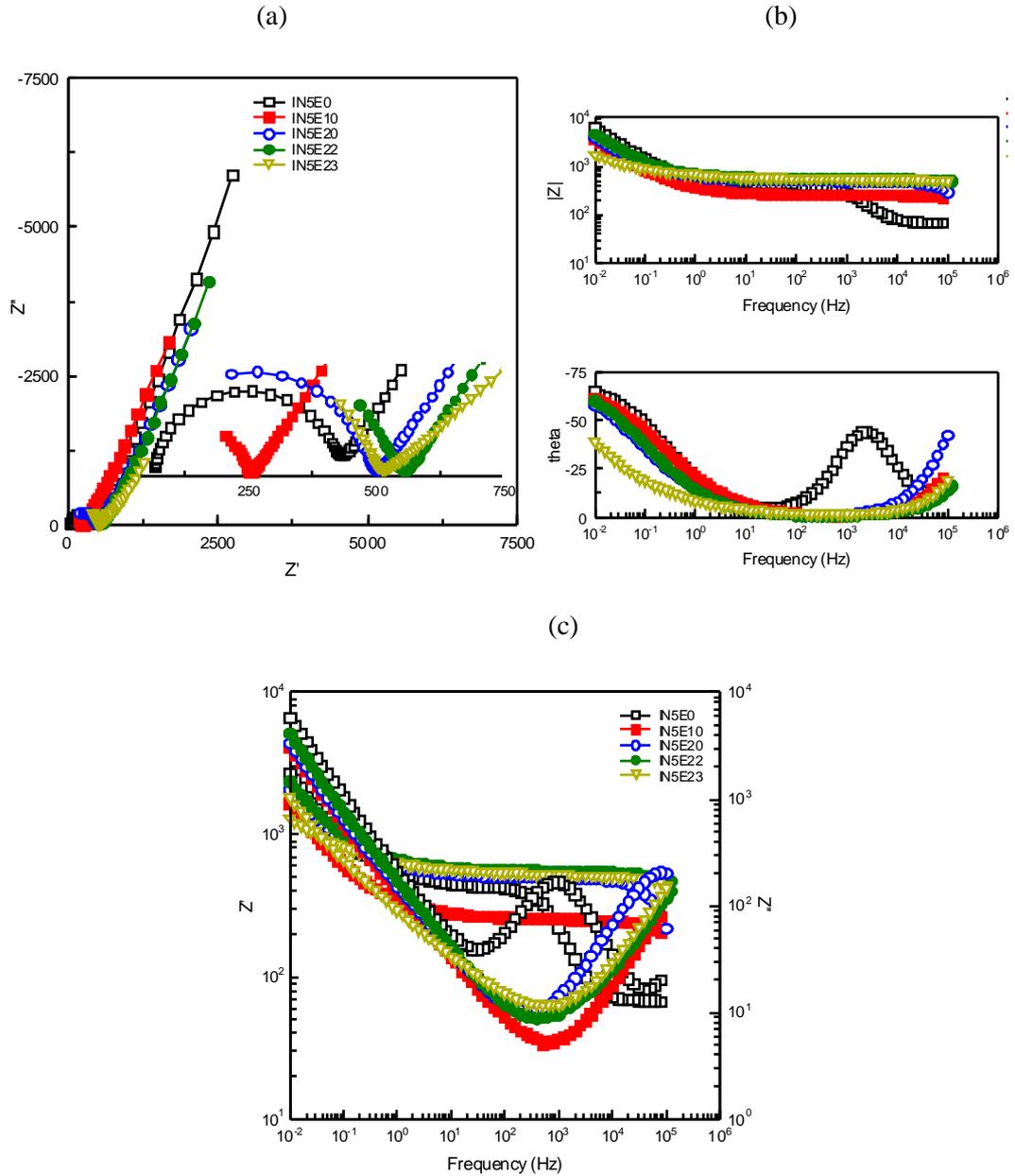


FIGURA 85. INIBIDOR 05 - CP'S E. MANTIDO EM LABORATÓRIO CICLO CONTÍNUO 280 DIAS (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG FREQUENCIA VS LOG Z', Z''

TABELA 19. INIBIDOR 05 - CP'S E. SIC 280 DIAS - LABORATÓRIO

CPE	Dias	$R_c (\Omega\text{cm}^2)$	$C_f \text{ F/ cm}^2$	$R_f (\Omega\text{cm}^2)$	$C_{dl} (\text{F/ cm}^2)$	$R_{pi} (\Omega\text{cm}^2)$	CPE-T	CPE-P
0	0	441	7,8E-08	2253	1,6E-04	21133	1,6E-06	0,75
11	21	633	1,5E-09	2278	2,5E-04	17402	3,1E-06	0,72
20	128	576	8,9E-10	2605	2,3E-04	22502	4,1E-06	0,71
22	172	576	1,6E-10	2950	2,0E-04	24224	3,3E-06	0,70
23	280	576	2,7E-10	2643	3,9E-04	9267	1,3E-05	0,49

Na Figura 86, são observados os gráficos obtidos via EIS para os cp's E com inibidor n.º 07 mantidos no laboratório em sistema de imersão contínua até 280 dias.

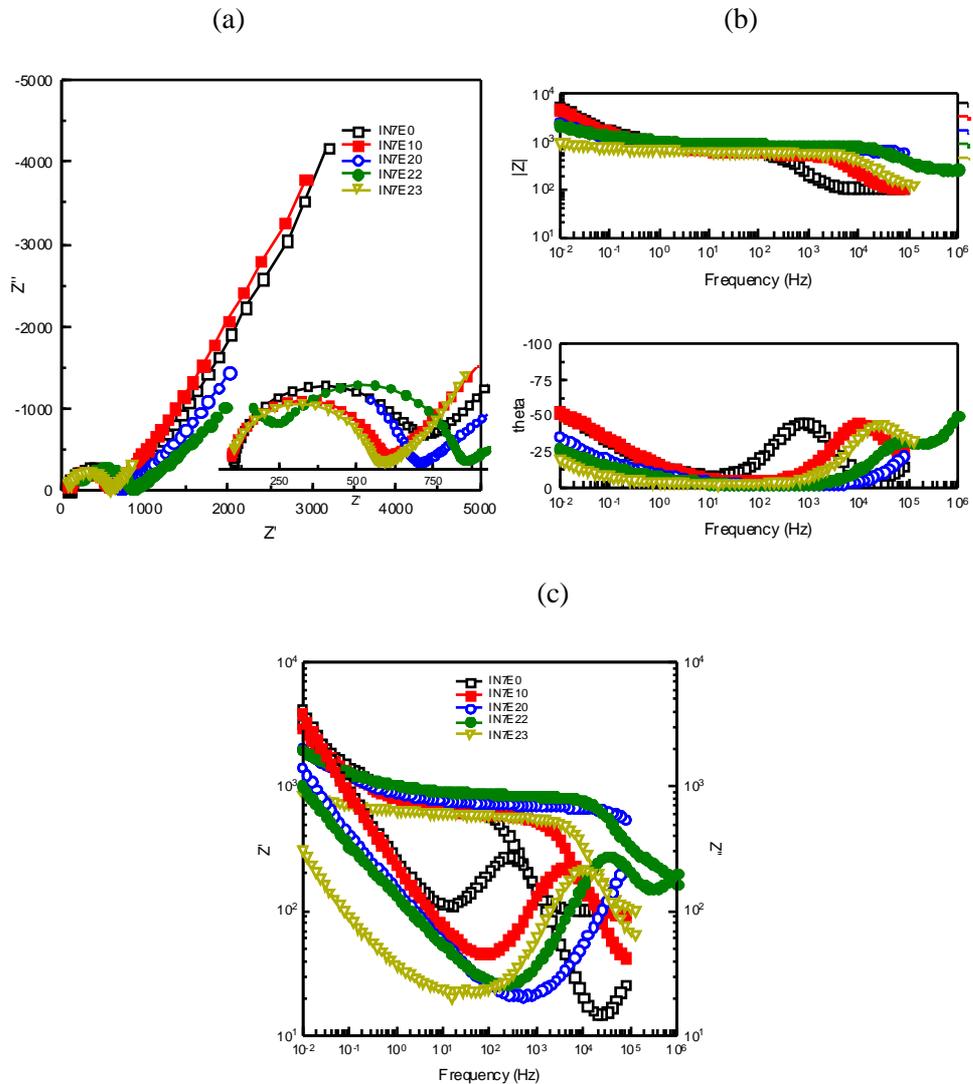


FIGURA 86. INIBIDOR 07 - CP'S E. MANTIDO EM LABORATÓRIO CICLO CONTÍNUO 280 DIAS (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG FREQUENCIA VS LOG Z', Z''

TABELA 20. INIBIDOR 07 - CP'S E. SIC 280 DIAS - LABORATÓRIO

CPE.	Dias	R _c (Ωcm ²)	C _f F/ cm ²)	R _f (Ωcm ²)	C _{dl} (F/ cm ²)	R _{pl} (Ωcm ²)	CPE-T	CPE-P
2	0	646	1,6E-07	3328	1,2E-04	19597	5,8E-05	0,56
11	21	589	1,3E-08	3162	1,5E-04	27424	4,7E-05	0,59
20	128	640	3,0E-10	3776	2,5E-04	24045	8,1E-05	0,50
22	172	826	7,8E-10	3699	2,8E-04	24429	1,2E-04	0,42
23	280	614	5,0E-09	2880	6,3E-04	2792	1,2E-04	0,50

De acordo com os valores obtidos nos *fittings* para o cp com inibidor n.º 01, observou-se apenas que valor de CPE diminui consideravelmente, alterando as condições para um comportamento difusional. Isto pode ser confirmado também com o valor de E_{corr} -800 mV, indicando um processo de corrosão ativa.

O cp com inibidor n.º 01 apresentou uma R_{pl} inferior quando comparado aos cp's com inibidores 05 e 07. Além disso, com o tempo de agressividade ambiental diminuiu o valor de CPE, indicando um aumento no processo difusional.

O inibidor n.º 05, que apresentou um comportamento de difusão ativa em 280 dias com valor de CPE 0,5, é classificado como inorgânico e possui em sua composição aditivos para acelerarem o processo de cura. Conforme os resultados de análises de composição via cromatografia, vide Tabela 10, o que difere este inibidor em relação aos outros inibidores inorgânicos, é uma maior quantidade de nitrito, isto evidenciou que uma maior quantidade de nitrito pode acelerar o processo de corrosão, classificando este inibidor como “*perigoso*” conforme detalhado na revisão bibliográfica.

Analisando a inclinação dos ramos difusionais no cp com inibidor n.º 07, observou-se que os valores estão em média próximos a 0,5 indicando a presença de processos difusionais. Desta forma, o inibidor acelerou o processo de corrosão no cp, fato também confirmado pelas análises dos E_{corr}, que apresentaram valores mais negativos que o cp de referência.

De acordo com a Figura 73, na região de 50% de probabilidade de corrosão encontram-se o cp com inibidor n.º 03 e o cp de referência n.º 08.

Na Figura 87, são observados os gráficos obtidos via EIS para os cp's E com inibidor n.º 03 mantidos no laboratório em sistema de imersão contínua até 280 dias.

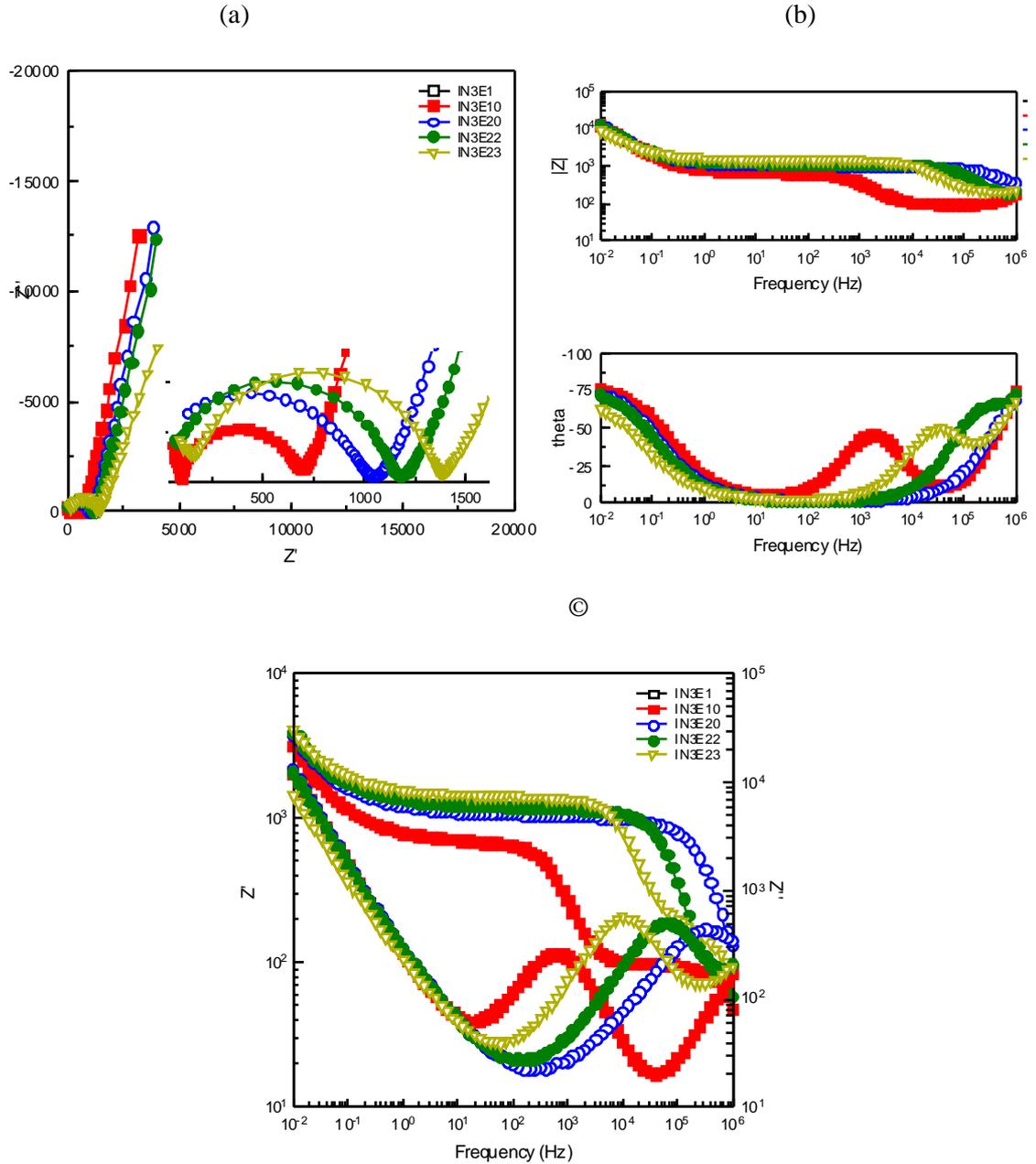


FIGURA 87. INIBIDOR 03 – CP'S E. MANTIDO EM LABORATÓRIO CICLO CONTÍNUO 280 DIAS (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG FREQUENCIA VS LOG Z', Z''

TABELA 21. INIBIDOR 03 – CP'S E. SIC 280 DIAS – LABORATÓRIO

CPE cód.	Dias	$R_c (\Omega\text{cm}^2)$	$C_f (F/ \text{cm}^2)$	$R_f (\Omega\text{cm}^2)$	$C_{dl} (\text{nF}/ \text{cm}^2)$	$R_{pl} (\Omega\text{cm}^2)$	CPE-T	CPE-P
1	1	320	1,6E-10	4800	7,3E-05	4653	1,1E-05	0,83
10	16	349	1,1E-10	3360	1,1E-04	8896	7,7E-06	0,85
20	128	326	2,3E-10	6874	7,8E-05	6778	8,8E-06	0,78
22	172	333	2,3E-10	6899	8,4E-05	8954	9,5E-06	0,8
23	280	1280	1,7E-09	7053	1,1E-04	5670	4,1E-06	0,70

Na Figura 88, são observados os gráficos obtidos via EIS para os cp's E referência n.º 08 mantidos no laboratório em sistema de imersão contínua até 280 dias.

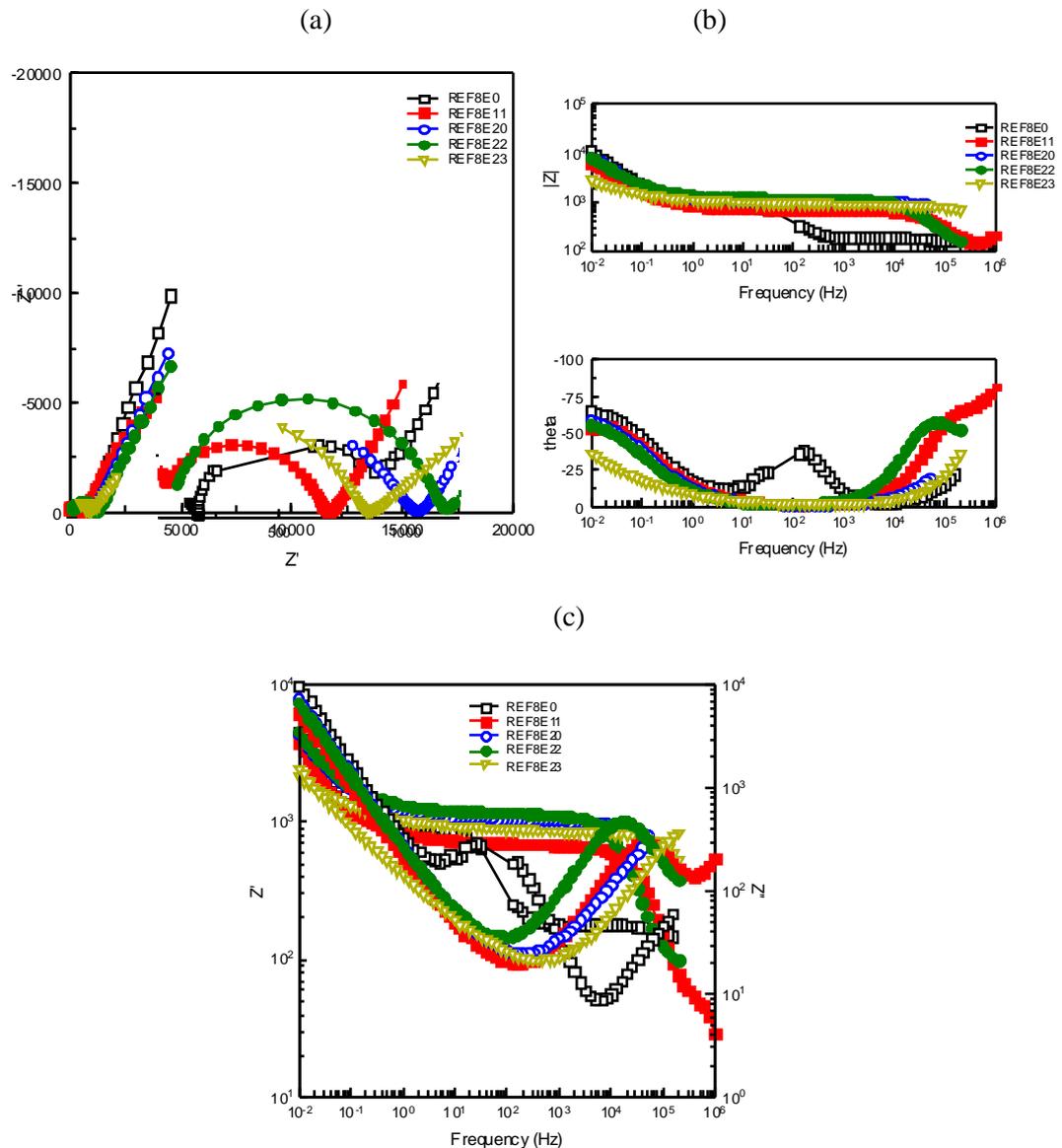


FIGURA 88. REFERÊNCIA 08 - CP'S E. MANTIDO EM LABORATÓRIO CICLO CONTÍNUO 280 DIAS (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG FREQUENCIA VS LOG Z', Z''

TABELA 22. REFERENCIA 08 - CP'S E. SIC 280 DIAS - LABORATÓRIO

CPE cód.	Dias	$R_c (\Omega\text{cm}^2)$	$C_f \text{ F/ cm}^2$	$R_f (\Omega\text{cm}^2)$	$C_{dl} (\text{F/ cm}^2)$	$R_{pl} (\Omega\text{cm}^2)$	CPE-T	CPE-P
0	0	1120	8,1E-07	4179	1,0E-04	21133	1,6E-05	0,74
11	21	774	4,2E-08	3347	1,5E-04	8992	1,6E-05	0,66
20	128	640	2,8E-10	5760	1,2E-04	29082	1,6E-05	0,69
22	172	582	1,3E-10	6650	1,2E-04	18560	1,9E-05	0,70
23	280	576	1,6E-10	4787	3,1E-04	19520	1,6E-05	0,53

Os valores obtidos nos *fittings* para o cp com inibidor n.º 03 e para o cp de referência n.º 08 foram muito semelhantes, concordando com o comportamento apresentado pelos E_{corr} .

O cp com inibidor n.º 03 apresentou uma aumento na R_{pl} na ordem de 5 a $7 \times 10^3 \Omega\text{cm}^2$. O valor do CPE-P manteve-se constante em 0,85 até 172 dias e depois diminuiu para 0,70. Esta diferença na inclinação está de acordo com o comportamento do E_{corr} apresentado, que estava na faixa de -500mV (região passiva) e diminuiu para -700mV (região de 50% de probabilidade de corrosão).

O cp de referência apresentou um valor de resistências inclusive maior do que alguns cp's com inibidores n.º 01 e 03 por exemplo. Os valores obtidos das inclinações foram diminuindo com o tempo, indicando um comportamento inicial capacitivo com valor 0,76 e no final um comportamento difusional com valor 0,5. Os resultados foram coerentes com a análise de E_{corr} .

De acordo com a Figura 73, na região de passivação encontram-se os cp's com inibidores n.º 02, 04 e 06.

Na Figura 89, são observados os gráficos obtidos via EIS para os cp's com inibidor n.º 02 mantidos no laboratório em sistema de imersão contínua até 280 dias.

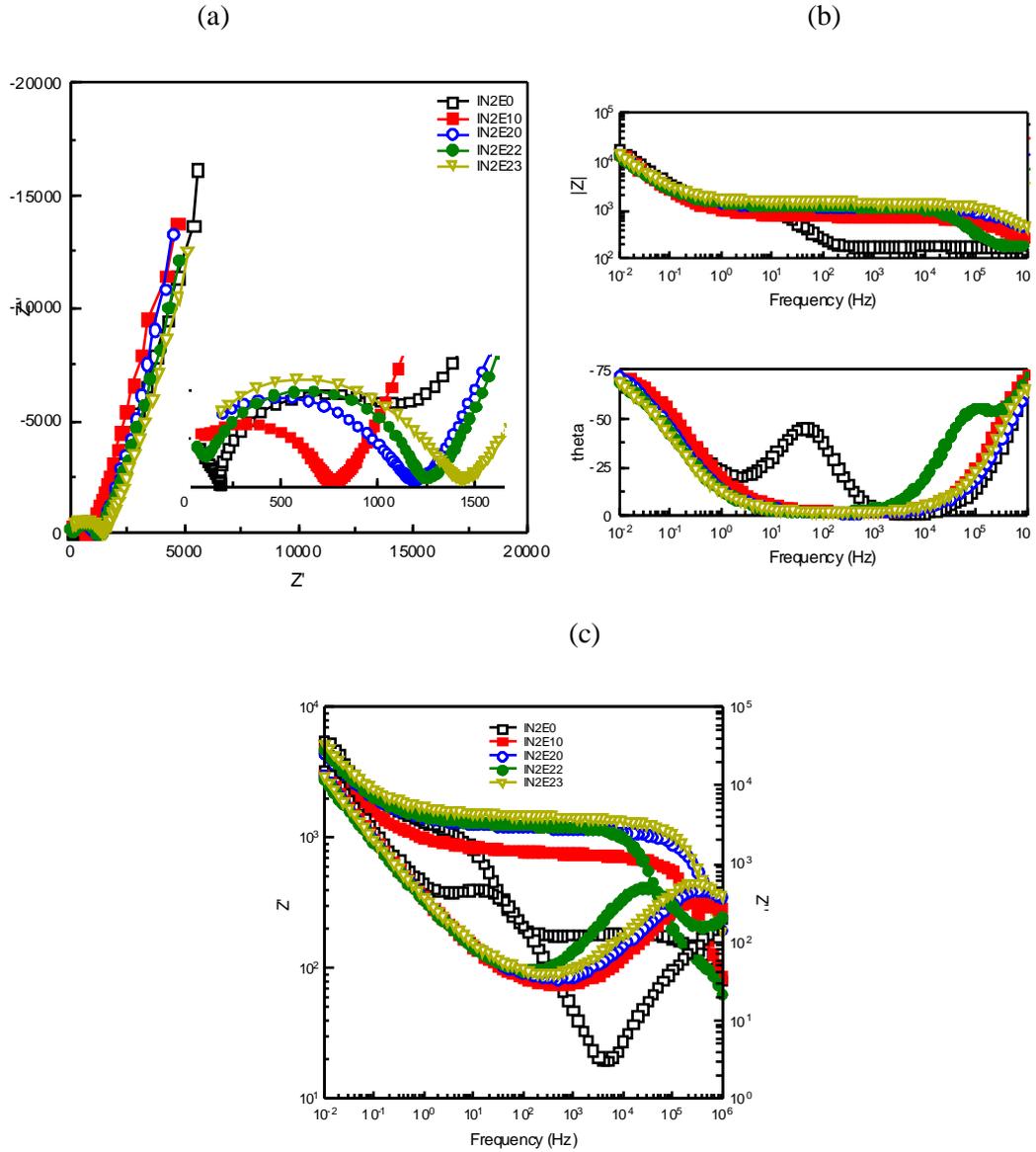


FIGURA 89. INIBIDOR 02 - CP'S E. MANTIDO EM LABORATÓRIO CICLO CONTÍNUO 280 DIAS (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG FREQUENCIA VS LOG Z', Z''

TABELA 23. INIBIDOR 02 - CP'S E. SIC 280 DIAS - LABORATÓRIO

CPE	Dias	R_c (Ωcm^2)	C_f (F/ cm^2)	R_f (Ωcm^2)	C_{dl} (F/ cm^2)	R_{ct} (Ωcm^2)	CPE-T	CPE-P
0	0	128	1,0E-10	7392	5,8E-05	13306	2,3E-05	0,75
10	16	128	1,3E-10	4672	6,6E-05	10733	7,8E-06	0,82
20	128	128	1,0E-10	7040	6,7E-05	16013	1,1E-05	0,82
22	172	128	6,3E-10	6573	8,4E-05	20992	7,8E-05	0,82
23	280	128	6,3E-11	8755	6,3E-05	9600	1,0E-05	0,81

Na Figura 90, são observados os gráficos obtidos via EIS para os cp's com inibidor n.º 04 mantidos no laboratório em sistema de imersão contínua até 280 dias.

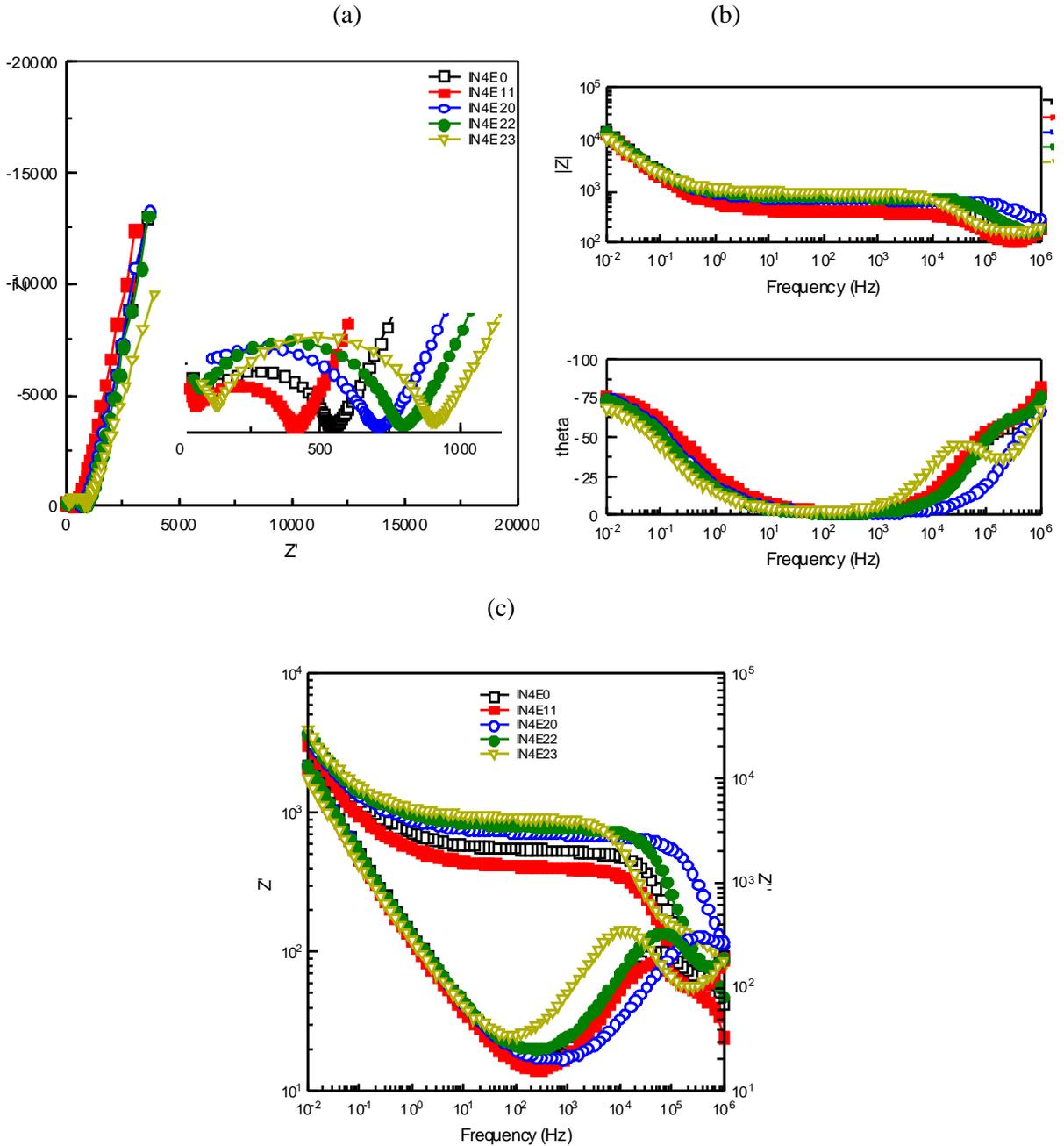


FIGURA 90. INIBIDOR 04 - CP'S E. MANTIDO EM LABORATÓRIO CICLO CONTÍNUO 280 DIAS (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG FREQUENCIA VS LOG Z', Z''

TABELA 24. INIBIDOR 04 - CP'S E. SIC 280 DIAS - LABORATÓRIO

CPE	Dias	$R_c (\Omega cm^2)$	$C_f (F/ cm^2)$	$R_f (\Omega cm^2)$	$C_{dl} (F/ cm^2)$	$R_{ct} (\Omega cm^2)$	CPE-T	CPE-P
0	0	128	2,5E-10	3091	8,4E-05	11558	2,7E-05	0,84
11	21	128	2,7E-10	2214	7,8E-05	4736	4,2E-05	0,85
20	128	192	2,5E-10	3910	8,3E-05	9690	3,3E-05	0,85
22	172	192	2,6E-10	4634	7,8E-05	10394	3,1E-05	0,85
23	280	192	2,5E-10	4608	8,6E-05	6502	3,1E-05	0,80

Na Figura 91, são observados os gráficos obtidos via EIS para os cp's com inibidor n.º 06 mantidos no laboratório em sistema de imersão contínua até 280 dias.

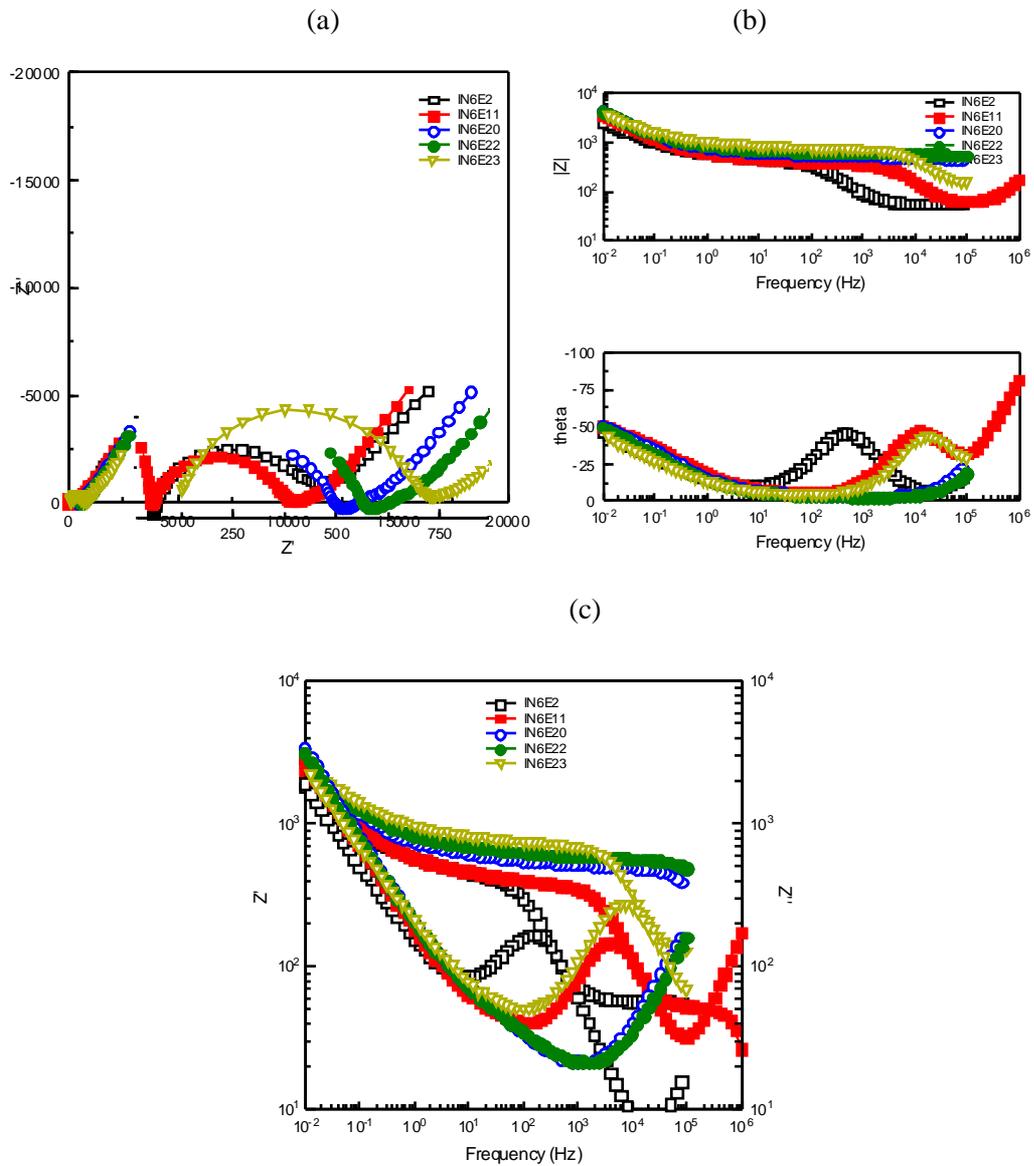


FIGURA 91. INIBIDOR 06 - CP'S E. MANTIDO EM LABORATÓRIO CICLO CONTÍNUO 280 DIAS (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG FREQUENCIA VS LOG Z', Z''

TABELA 25. INIBIDOR 06 - CP'S E. SIC 280 DIAS - LABORATÓRIO

CPE	Dias	$R_c (\Omega\text{cm}^2)$	$C_f \text{ F/ cm}^2$	$R_f (\Omega\text{cm}^2)$	$C_{dl} (\text{F/ cm}^2)$	$R_{pi} (\Omega\text{cm}^2)$	CPE-T	CPE-P
0	0	640	2,8E-10	1920	1,7E-04	13568	8,4E-06	0,62
11	21	640	5,2E-10	1510	1,6E-04	16768	1,2E-05	0,60
20	128	800	5,8E-10	3648	1,4E-04	24845	1,2E-05	0,58
22	172	832	2,8E-10	2867	1,4E-04	29037	1,1E-05	0,60
23	280	832	5,9E-10	3642	1,7E-04	28122	1,3E-05	0,55

Os cp's com inibidores n.º 02, 04 e 06, de acordo com os resultados obtidos pelo E_{corr} permaneceram na região de passivação até os 280 dias de exposição em agressividade ambiental.

O cp com inibidor n.º 02 apresentou valores de R_{pi} entre 1 e $2 \times 10^4 \Omega\text{cm}^2$ e valores de CPE-P constates na faixa de 0,81, indicando processo capacitivo.

O cp com inibidor n.º 04 apresentou R_{pi} um pouco menor que o inibidor n.º 02, na faixa de 5 e $10 \times 10^3 \Omega\text{cm}^2$, e mesmos valores de CPE-P.

Para o cp com inibidor n.º 06, os valores obtidos para as resistências do sistema foram maiores quando comparados ao inibidor n.º 02 e 04, na faixa $5 \times 10^4 \Omega\text{cm}^2$, e pelo diagrama de Bode observa-se um grande variação nas regiões de alta frequência, possivelmente um processo de despassivação no filme. Isto evidencia o comportamento difusional indicado pelos valores de R_{pi} com os CPE na faixa de 0,6.

4.4.3.4.2 Sistema ciclo alternado – CPG

Para o SIA, até aproximadamente 400 dias de ensaios não ocorreram mudanças significativas. De acordo com os resultados de E_{corr} , os cp's estariam na região de passivação.

Os resultados obtidos por EIS são apresentados a seguir.

Na Figura 92, são observados os gráficos obtidos via EIS para os cp's G com inibidor n.º 01 mantidos no laboratório em sistema de imersão alternada até 413 dias.

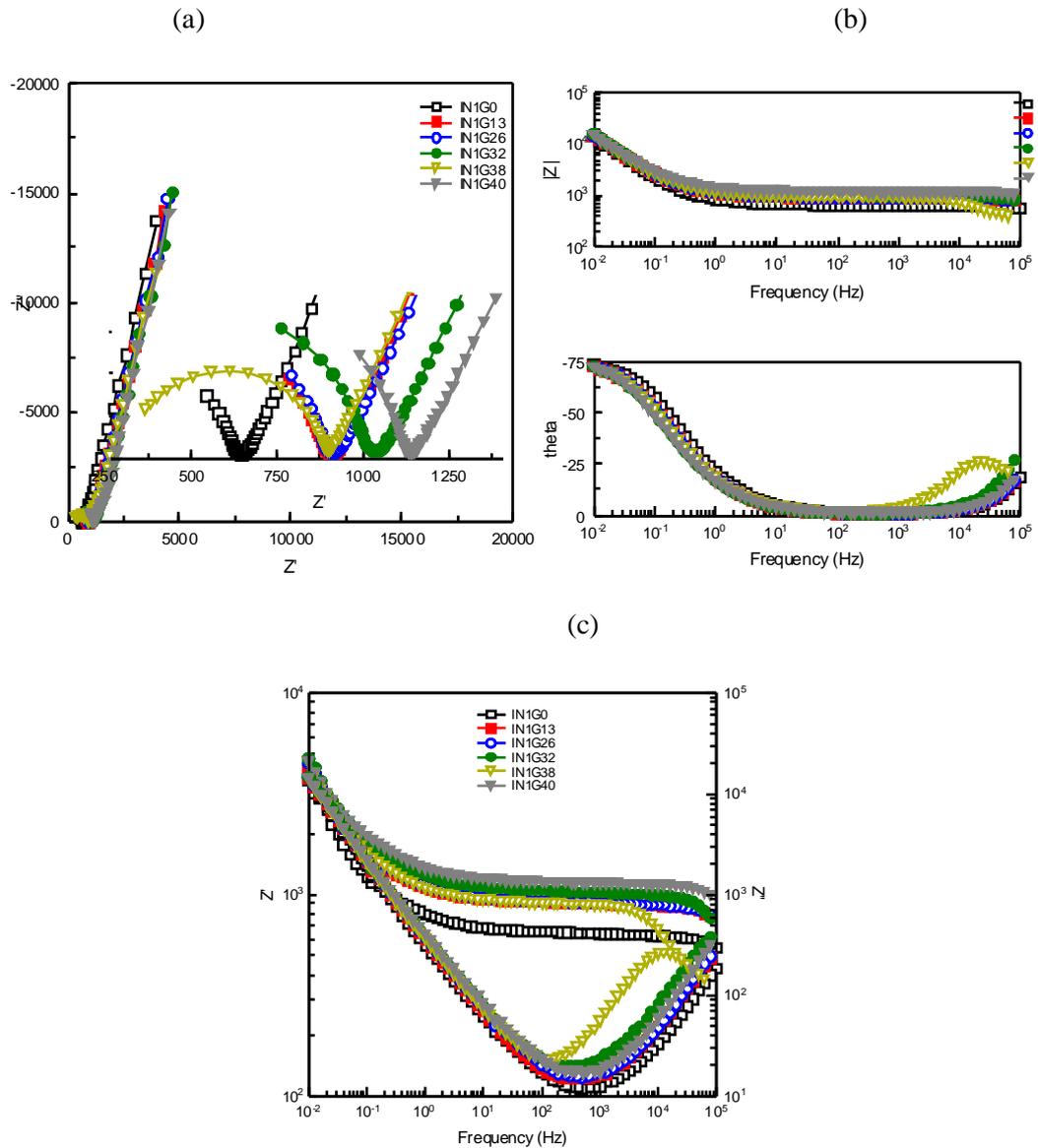


FIGURA 92. INIBIDOR 01 - CP'S G. MANTIDO EM LABORATÓRIO CICLO ALTERNADO 413 DIAS (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG FREQUENCIA VS LOG Z', Z''

TABELA 26. INIBIDOR 01 - CP'S G - 413 DIAS SIA-LABORATÓRIO

CPG	Dias	$R_c (\Omega\text{cm}^2)$	$C_f \text{ F/ cm}^2$	$R_f (\Omega\text{cm}^2)$	$C_{dl} (\text{F/ cm}^2)$	$R_{pl} (\Omega\text{cm}^2)$	CPE-T	CPE-P
0	0	1702	4,5E-10	2432	8,5E-05	11661	1,6E-05	0,83
13	66	2771	4,5E-10	3059	8,1E-05	21350	1,6E-05	0,83
26	133	2771	4,5E-10	3104	7,8E-05	21536	1,6E-05	0,83
38	281	2413	4,5E-10	4256	7,7E-05	25805	1,6E-05	0,83
40	413	2189	3,4E-10	3539	8,0E-05	18726	1,6E-05	0,83

Para o SIA, o cp com inibidor n.º 01 apresentou uma pequena variação de R_{p1} na faixa de 1 a $3 \times 10^4 \Omega \text{cm}^2$. Os valores de CPE se mantiveram constantes na faixa de 0,83, indicando um comportamento capacitivo.

No diagrama de Bode, na região de alta frequência percebe-se que os valores das Resistências R_c e R_f foram constantes e, na região de média frequência, observa-se uma linearidade que sugere a estabilidade do filme passivo.

Na Figura 93, são observados os gráficos obtidos via EIS para os cp's G com inibidor n.º 02 mantidos no laboratório em sistema de imersão alternada até 413 dias.

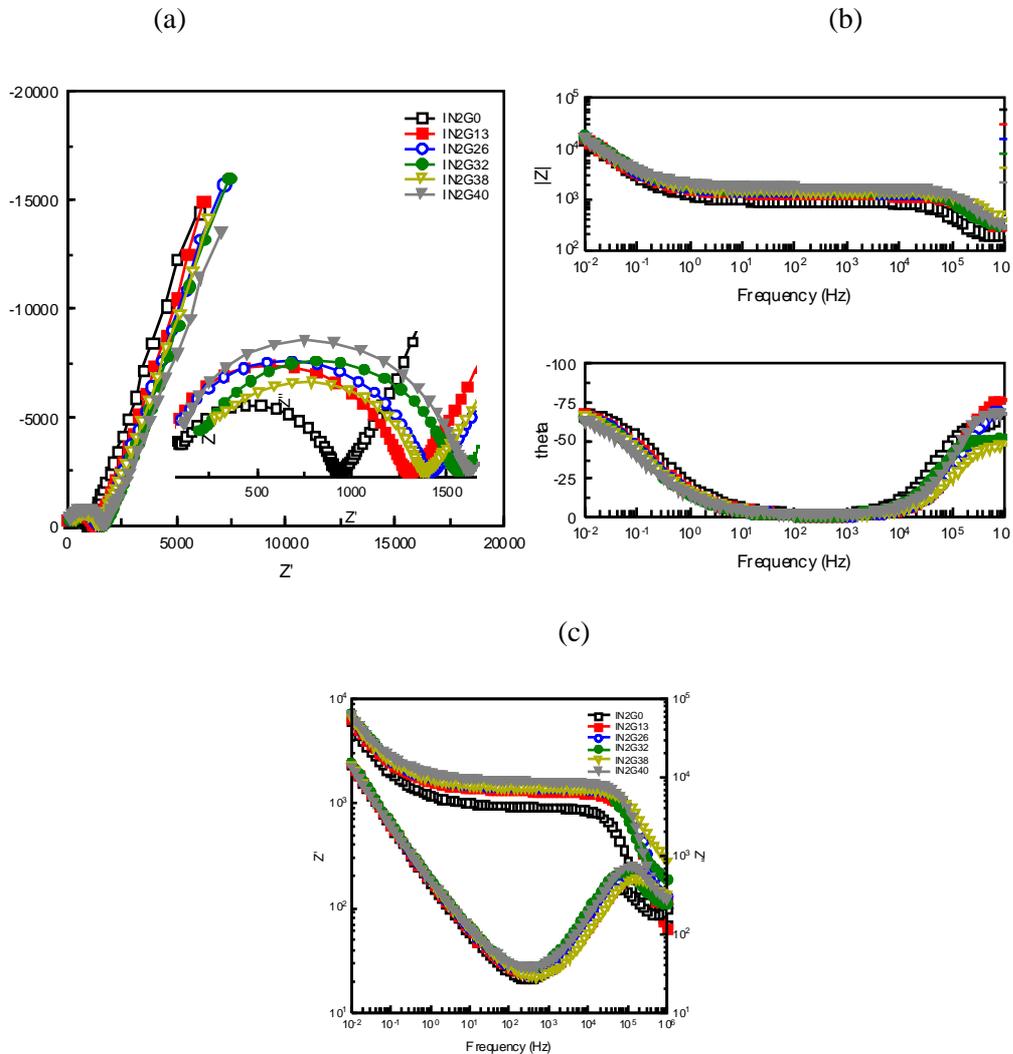


FIGURA 93. INIBIDOR 02 - CP'S G. MANTIDO EM LABORATÓRIO CICLO ALTERNADO 413 DIAS (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG FREQUENCIA VS LOG Z', Z''

TABELA 27. INIBIDOR 02 - CP'S G - 413 DIAS SIA-LABORATÓRIO

CPG	Dias	$R_c (\Omega\text{cm}^2)$	$C_f (\text{F}/\text{cm}^2)$	$R_f (\Omega\text{cm}^2)$	$C_{dl} (\text{F}/\text{cm}^2)$	$R_{pl} (\Omega\text{cm}^2)$	CPE-T	CPE-P
0	0	403	2,5E-10	5248	6,3E-05	17786	1,6E-05	0,79
13	66	45	1,2E-10	8192	6,3E-05	33395	1,6E-05	0,79
26	133	262	1,1E-10	8576	5,5E-05	16934	1,6E-05	0,78
32	170	1216	1,9E-10	8531	5,3E-05	21830	1,6E-05	0,78
38	281	1459	1,1E-10	7258	6,1E-05	25370	1,6E-05	0,77
40	413	448	1,2E-10	9728	5,9E-05	21811	1,6E-05	0,75

O cp com inibidor n.º 02, de acordo com os resultados obtidos pelo E_{corr} , permaneceu na região de passivação até 413 dias de exposição em agressividade ambiental.

Os valores obtidos de R_{pl} na ordem de $2 \times 10^4 \Omega\text{cm}^2$ e os valores de CPE-P constantes na faixa de 0,78, indicando processo capacitivo. Quando comparado ao SIA, verificou-se que os valores de R_{pl} são ligeiramente maiores que o cp no SIC.

Na Figura 94, são observados os gráficos obtidos via EIS para os cp's G com inibidor n.º 03 mantidos no laboratório em sistema de imersão alternada até 413 dias.

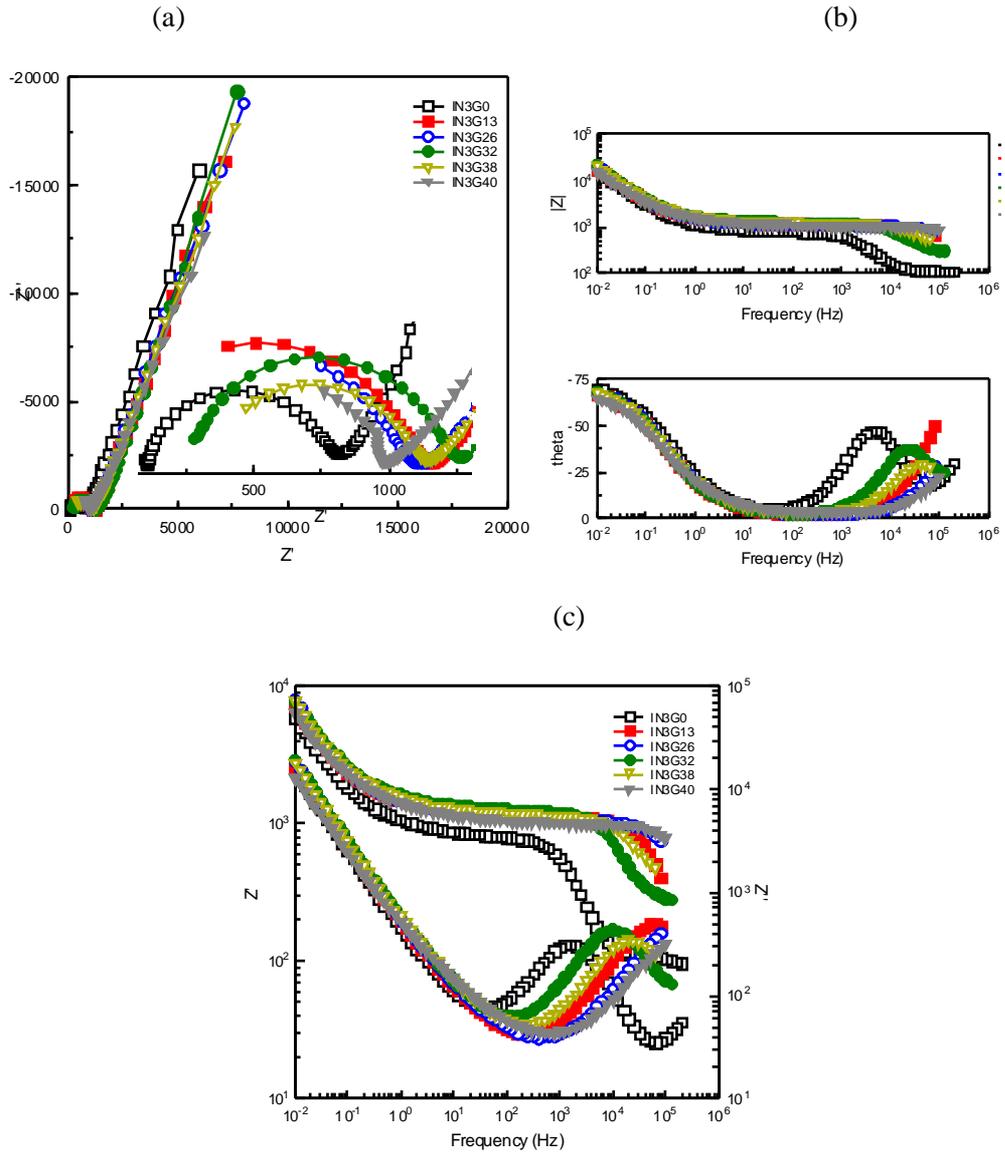


FIGURA 94. INIBIDOR 03 - CP'S G. MANTIDO EM LABORATÓRIO CICLO ALTERNADO 413 DIAS (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG FREQUENCIA VS LOG Z', Z''

TABELA 28. INIBIDOR 03 - CP'S G - 413 DIAS SIA-LABORATÓRIO

CPG	Dias	$R_c (\Omega\text{cm}^2)$	$C_f (\text{F}/\text{cm}^2)$	$R_f (\Omega\text{cm}^2)$	$C_{dl} (\text{F}/\text{cm}^2)$	$R_{pl} (\Omega\text{cm}^2)$	CPE-T	CPE-P
0	0	698	8,30E-10	4256	5,8E-05	12640	1,6E-05	0,78
13	66	845	2,46E-10	6323	4,8E-05	11770	1,6E-05	0,77
26	133	2272	2E-10	4717	4,1E-05	9261	1,6E-05	0,78
32	170	1792	1,85E-10	5971	3,8E-05	10170	1,6E-05	0,79
38	281	2579	1,85E-10	4544	4,2E-05	12614	1,6E-05	0,77
40	413	2739	1,85E-10	3680	6,3E-05	29850	1,6E-05	0,74

O cp com inibidor n.º 03 apresentou valores de R_{pl} na ordem de 5 a $10^4 \Omega\text{cm}^2$.

O valor do CPE-P manteve-se constante na faixa de 0,78.

Na Figura 95, são observados os gráficos obtidos via EIS para os cp's G com inibidor n.º 04 mantidos no laboratório em sistema de imersão alternada até 413 dias.

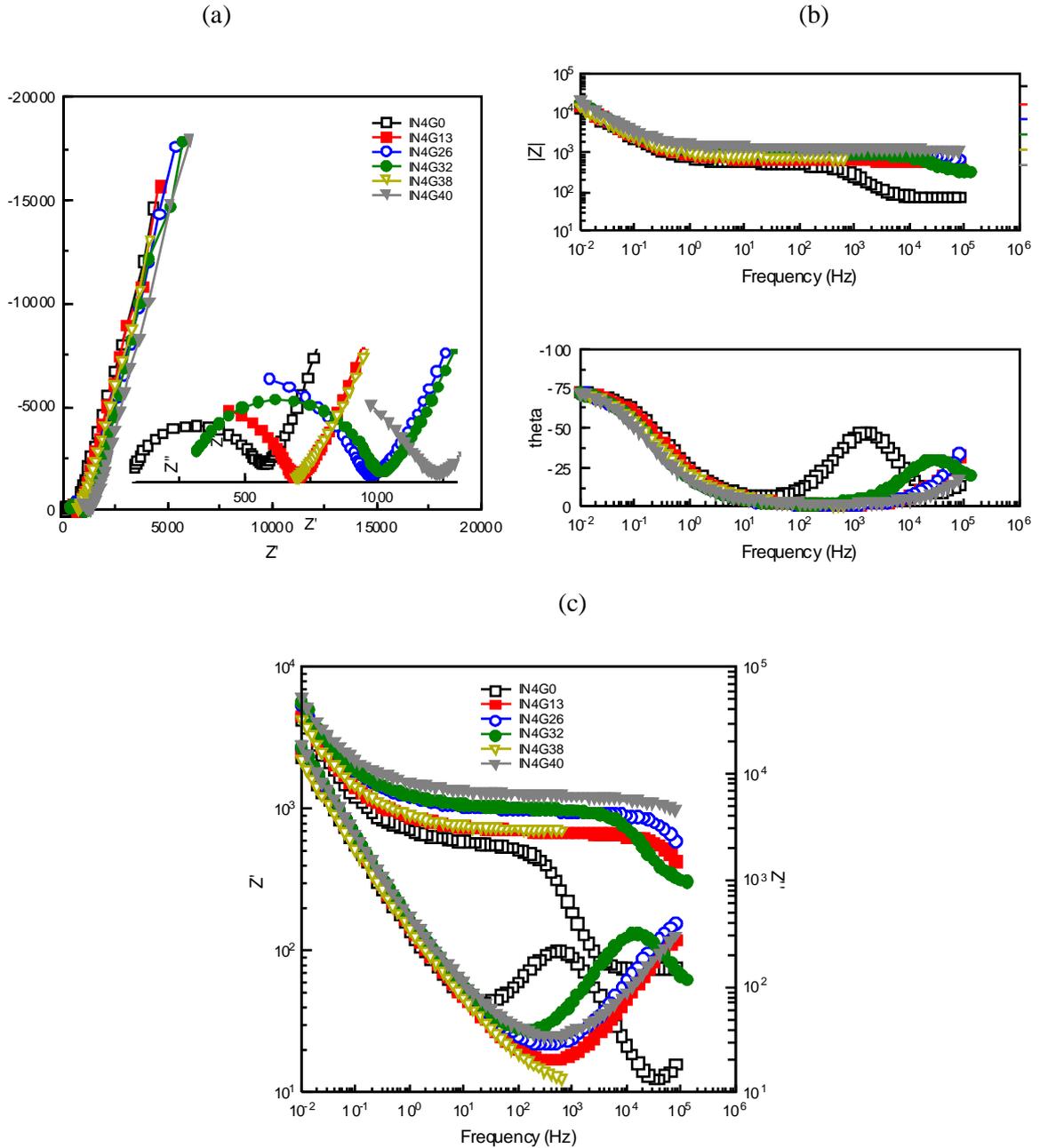


FIGURA 95. INIBIDOR 04 - CP'S G. MANTIDO EM LABORATÓRIO CICLO ALTERNADO 413 DIAS (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG FREQUENCIA VS LOG Z', Z''

TABELA 29. INIBIDOR 04 - CP'S G - 413 DIAS SIA-LABORATÓRIO

CPG	Dias	$R_c (\Omega\text{cm}^2)$	$C_f (\text{F}/\text{cm}^2)$	$R_f (\Omega\text{cm}^2)$	$C_{dl} (\text{F}/\text{cm}^2)$	$R_{pl} (\Omega\text{cm}^2)$	CPE-T	CPE-P
0	0	486	9,7E-08	1088	7,5E-05	9056	1,6E-05	0,84
13	66	1203	6,9E-10	3251	6,7E-05	10182	1,6E-05	0,84
26	133	1619	4,9E-10	4653	4,7E-05	14598	1,6E-05	0,84
32	175	1984	2,5E-10	4480	5,8E-05	14413	1,6E-05	0,84
38	281	5210	7,2E-10	3584	5,3E-05	20787	1,6E-05	0,84
40	413	4800	8,3E-10	3117	5,6E-05	18733	1,6E-05	0,84

De acordo com os valores de CPE de 0,84, o sistema apresenta um comportamento capacitivo. Isto é evidenciado também com os valores de R_f e R_{pl} .

Na Figura 96, são observados os gráficos obtidos via EIS para os cp's G com inibidor n.º 05 mantidos no laboratório em sistema de imersão alternada até 413 dias.

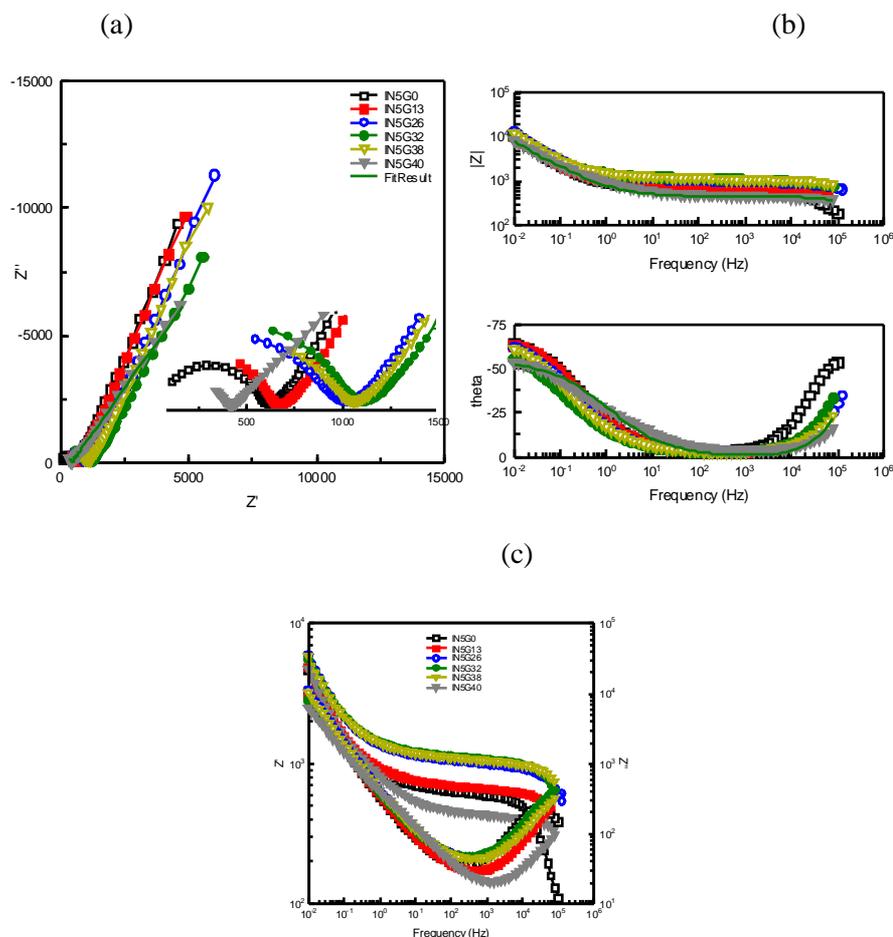


FIGURA 96. INIBIDOR 05 - CP'S G. MANTIDO EM LABORATÓRIO CICLO ALTERNADO 413 DIAS (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG FREQUENCIA VS LOG Z' , Z''

TABELA 30. INIBIDOR 05 - CP'S G - 413 DIAS SIA-LABORATÓRIO

CPG	Dias	$R_c (\Omega\text{cm}^2)$	$C_f \text{ F/ cm}^2$	$R_f (\Omega\text{cm}^2)$	$C_{dl} (\text{F/ cm}^2)$	$R_{pl} (\Omega\text{cm}^2)$	CPE-T	CPE-P
0	0	506	1,7E-09	3405	9,1E-05	19456	1,6E-05	0,73
13	66	1619	1,0E-09	2714	8,8E-05	21318	1,6E-05	0,73
26	133	2086	4,6E-10	4390	7,2E-05	28749	1,6E-05	0,73
32	175	2125	5,5E-10	4845	8,4E-05	26253	1,6E-05	0,66
38	281	3430	8,6E-10	3347	7,8E-05	26246	1,6E-05	0,72
40	413	1619	2,2E-10	1024	8,0E-05	28038	1,6E-05	0,61

O cp com inibidor n.º 05 apresentou um decréscimo nos valores de CPE de 0,73 para 0,61, indicando a presença de processos difusionais.

Apesar de apresentar uma R_{pl} semelhante aos outros inibidores na faixa de 1 a $2 \times 10^4 \Omega\text{cm}^2$, verificou-se no diagrama de Bode uma instabilidade do filme passivo, dando indícios de corrosão ativa.

Quando comparados ao cp mantido em SIC, a R_{pl} aumentou, indicando que o SIA foi menos agressivo.

Neste caso, o valor do E_{corr} para o cp com inibidor n.º 05 indicou um comportamento passivo o que não se confirmou com os resultados de EIS, havendo discordância entre as duas técnicas.

Na Figura 97, são observados os gráficos obtidos via EIS para os cp's G com inibidor n.º 06 mantidos no laboratório em sistema de imersão alternada até 413 dias.

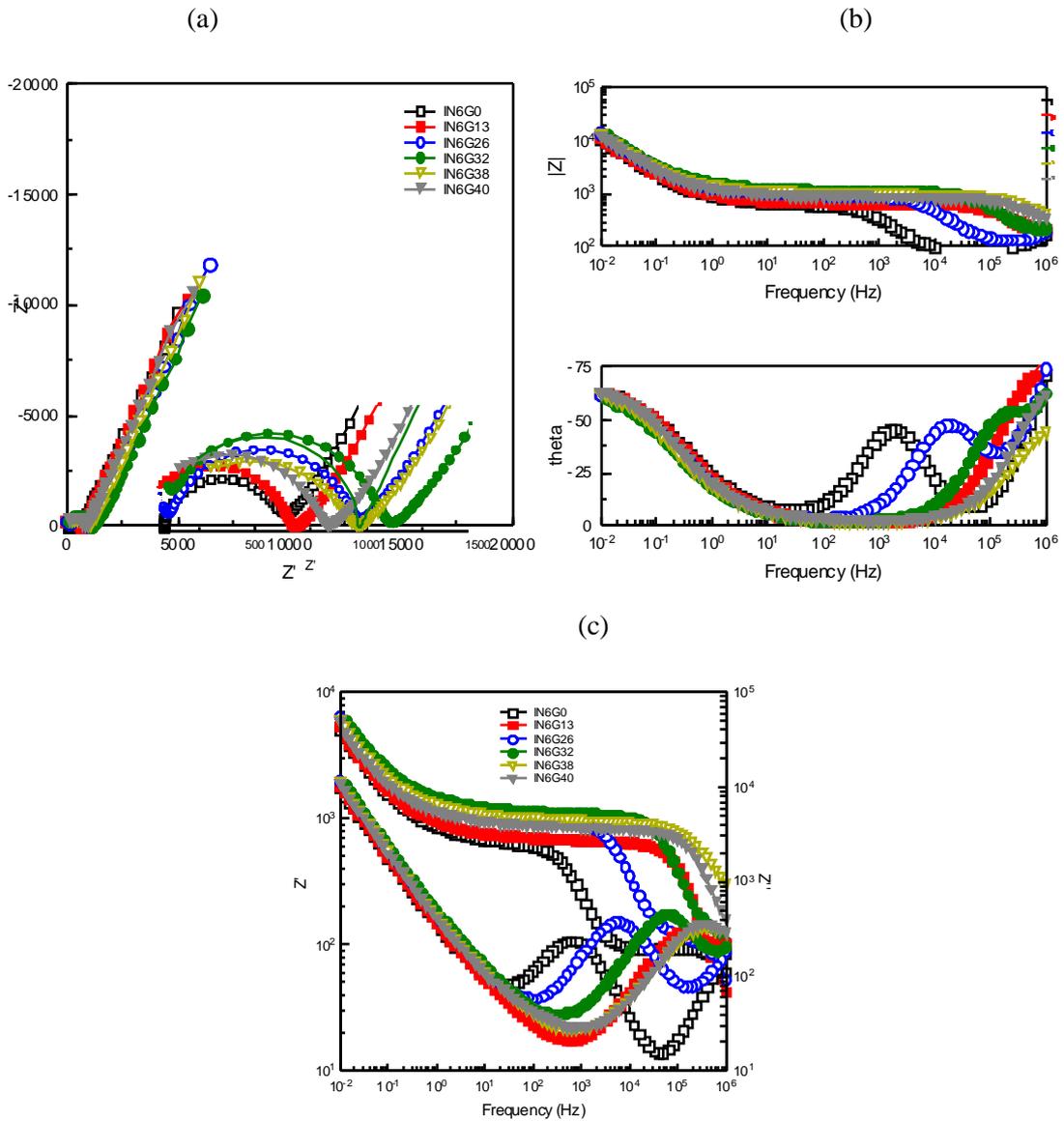


FIGURA 97. INIBIDOR 06 - CP'S G. MANTIDO EM LABORATÓRIO CICLO ALTERNADO 413 DIAS (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG FREQUENCIA VS LOG Z', Z''

TABELA 31. INIBIDOR 06 - CP'S G - 413 DIAS SIA-LABORATÓRIO

CPG	Dias	$R_c (\Omega\text{cm}^2)$	$C_f \text{ F/ cm}^2$	$R_f (\Omega\text{cm}^2)$	$C_{dl} (\text{F/ cm}^2)$	$R_{pl} (\Omega\text{cm}^2)$	CPE-T	CPE-P
0	0	723	8,1E-10	2739	7,7E-05	6534	1,6E-05	0,72
13	66	768	1,9E-10	4096	7,8E-05	12762	1,6E-05	0,72
26	133	429	1,0E-10	5670	6,4E-05	21664	1,6E-05	0,72
32	175	749	2,9E-10	6067	5,8E-05	18029	1,6E-05	0,72
38	281	1376	1,1E-10	4678	6,9E-05	19744	1,6E-05	0,72
40	413	986	1,0E-10	4902	7,5E-05	17549	1,6E-05	0,72

Para o cp com inibidor n.º 06, os valores obtidos para as resistências do

sistema foram na ordem de $2 \times 10^3 \Omega \text{cm}^2$.

No diagrama de Bode, observa-se uma grande variação nas regiões de alta frequência, possivelmente um processo de despassivação ou repassivação do filme. Nas regiões de baixa frequência os valores de R_{pi} e CPE permanecem constantes.

Na Figura 98, são observados os gráficos obtidos via EIS para os cp's G com inibidor n.º 07 mantidos no laboratório em sistema de imersão alternada até 413 dias.

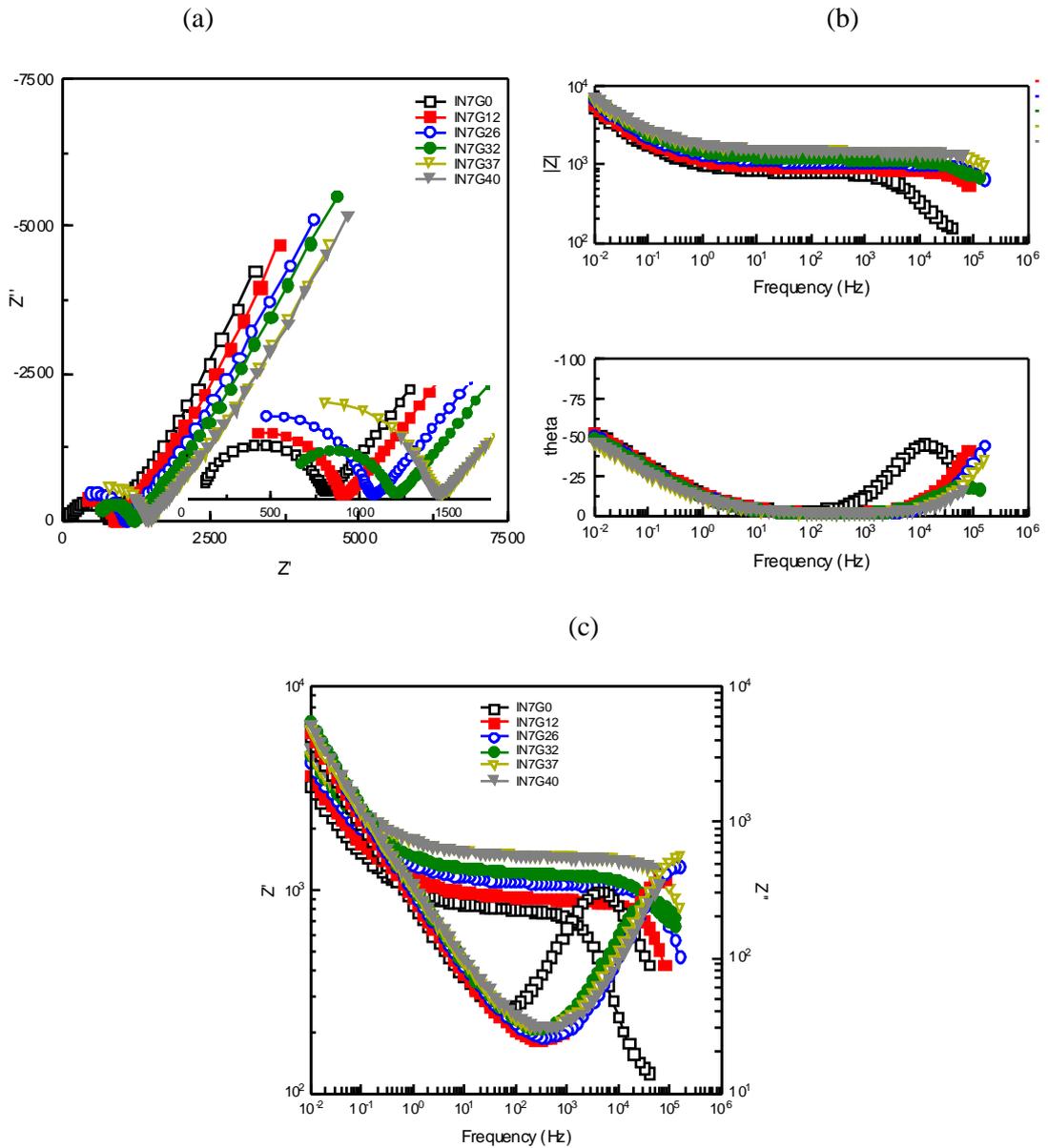


FIGURA 98. INIBIDOR 07 - CP'S G. MANTIDO EM LABORATÓRIO CICLO ALTERNADO 413 DIAS (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG FREQUENCIA VS LOG Z', Z''

TABELA 32. INIBIDOR 07 - CP'S G - 413 DIAS SIA-LABORATÓRIO

CPG	Dias	$R_c (\Omega\text{cm}^2)$	$C_f \text{ F/ cm}^2$	$R_f (\Omega\text{cm}^2)$	$C_{dl} (\text{F/ cm}^2)$	$R_{pl} (\Omega\text{cm}^2)$	CPE-T	CPE-P
0	0	774	8,4E-09	4269	1,5E-04	42630	1,6E-05	0,63
12	64	1043	5,9E-10	4736	1,4E-04	50797	1,6E-05	0,63
26	133	890	2,3E-10	5933	1,2E-04	57850	1,6E-05	0,61
32	175	3898	9,6E-10	3731	1,2E-04	72371	1,6E-05	0,61
37	274	2464	1,9E-10	6758	1,2E-04	65357	1,6E-05	0,59
40	413	4922	4,4E-10	4262	1,1E-04	73402	1,6E-05	0,59

Analisando a inclinação dos ramos difusionais no cp com inibidor n.º 07 observou-se que os valores estão em média próximos a 0,6, indicando a presença de processos difusionais. Sendo assim, conclui-se que o inibidor acelerou o processo corrosivo no cp, fato também confirmado no SIC.

Os valores de EIS e E_{corr} neste caso também não estão de acordo, pois é evidente o processo de corrosão no cp n.º 07 e não foi evidenciado pelo E_{corr} .

Na Figura 99, são observados os gráficos obtidos via EIS para os cp's G referência n.º 08 mantidos no laboratório em sistema de imersão alternada até 413 dias.

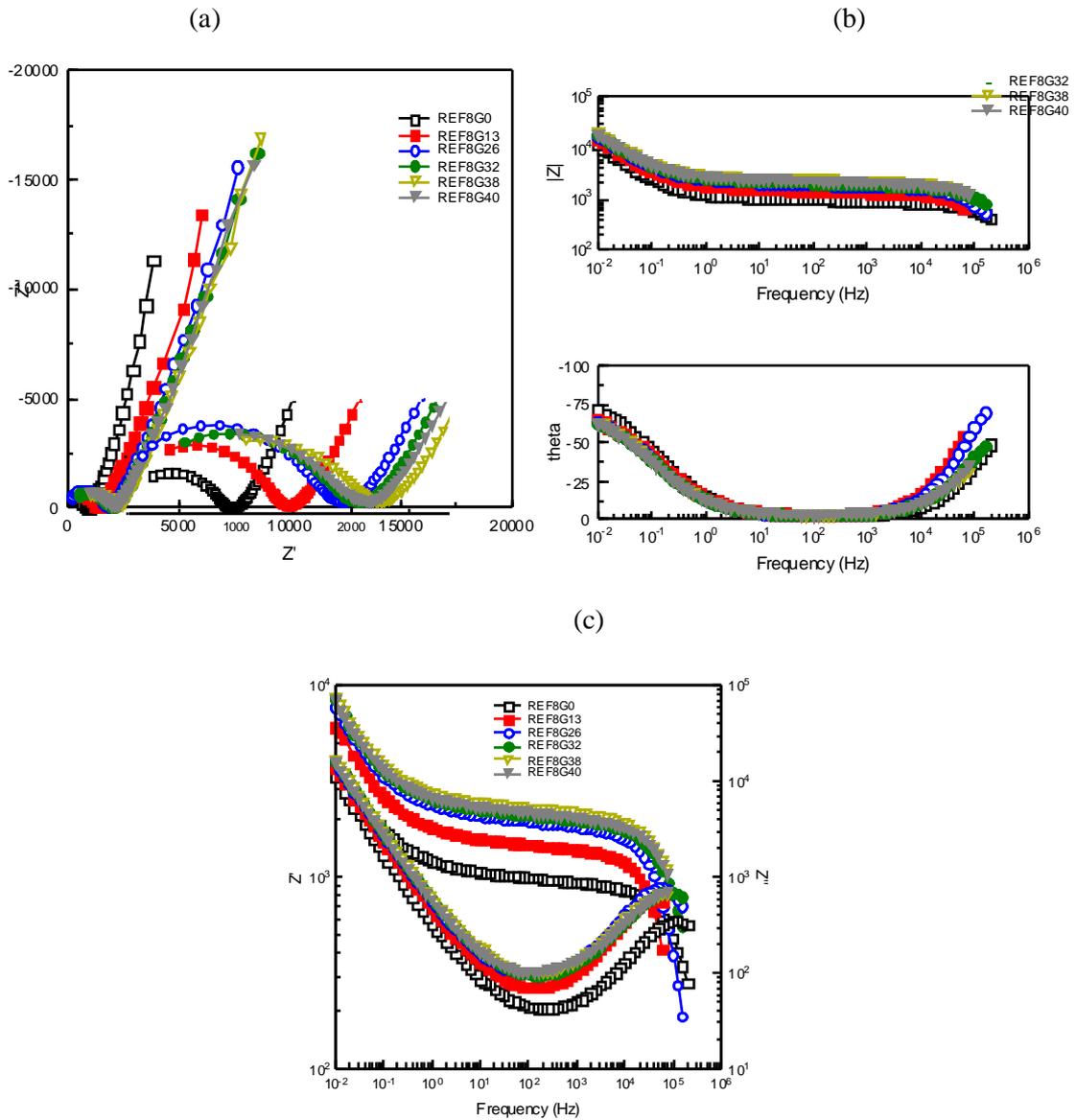


FIGURA 99. REFERÊNCIA 08 - CP'S G. MANTIDO EM LABORATÓRIO CICLO ALTERNADO 413 DIAS (A) DIAGRAMA DE NYQUIST (B) DIAGRAMA DE BODE (C) LOG FREQUENCIA VS LOG Z' , Z''

TABELA 33. REFERÊNCIA 08 - CP'S G - 413 DIAS SIA-LABORATÓRIO

CPG	Dias	R_c (Ωcm^2)	C_f F/ cm^2	R_f (Ωcm^2)	C_{dl} (F/ cm^2)	R_{pl} (Ωcm^2)	CPE-T	CPE-P
0	0	1171	4,2E-10	5030	1,0E-04	37530	1,6E-05	0,82
12	66	1126	6,9E-10	7987	6,1E-05	24570	1,6E-05	0,75
26	133	544	3,2E-10	11424	5,2E-05	35277	1,6E-05	0,75
32	175	2477	2,8E-10	10221	4,4E-05	23834	1,6E-05	0,75
37	281	5498	5,5E-10	8538	4,4E-05	29395	1,6E-05	0,75
40	413	4595	4,5E-10	8621	4,5E-05	24915	1,6E-05	0,75

O cp de referência neste sistema apresentou valores de R_{pl} maiores que os

cp's com inibidores estando na faixa $3 \times 10^4 \Omega \text{cm}^2$.

Os valores de CPE obtidos foram na faixa de 0,76, indicando um comportamento inicial capacitivo.

De acordo com o diagrama de Bode nas regiões de baixa, média e altas frequências, as curvas foram constantes, indicando estabilidade do filme.

Percebe-se facilmente em todos os cp's a diferença de inclinação das curvas no diagrama de Nyquist em relação ao eixo horizontal conforme o envelhecimento dos cp's. FELIU et al. (1988) ^[87] confirmam esta variação no diagrama de Nyquist e concordam que a discussão deve ser focada na parte do diagrama correspondente às médias e baixas frequências, onde a resposta do sistema é devida, essencialmente, a processos capacitivos. Para outros autores, a tendência de rotação das curvas no sentido horário, em função do avanço do envelhecimento por íons Cl^- , sugere a ação do elemento de fase constante (CPE).

A partir dos diagramas de Bode pode-se perceber a variação entre cada medida de alguns parâmetros eletroquímicos do sistema. Do diagrama que relaciona impedância e a frequência, visualiza-se a tendência à diminuição dos valores nos quais ocorre a intercessão das curvas com o eixo das ordenadas, o que indica um aumento gradativo da capacitância da dupla camada (C_{dl}), uma vez que estas variáveis são inversamente proporcionais. Também se pode analisar a mudança que ocorre na resistência do concreto e do filme, caracterizada pelo patamar formado, em cada curva, nas frequências altas.

Em razão da faixa de frequências utilizadas nas medições, não se pode precisar os valores do termo relativo à soma das resistências (R_f e R_C), uma vez que não é possível a visualização do patamar normalmente verificado na região de baixas frequências. Apesar disso, pode-se prever que ocorre um abaixamento do mesmo, há medida que há aumento do módulo de E_{corr} em função do tempo de envelhecimento.

Na maioria dos diagramas de Bode, pode-se estimar um ângulo de fase máximo, bem como a frequência correspondente. Neste caso, também se percebe uma

diminuição dos valores destes parâmetros com o potencial de corrosão.

De uma forma geral, constatou-se, que quanto mais negativo o potencial de corrosão medido para a armadura inserida em um cp de concreto, mais a curva do diagrama de Bode se aproximou de uma reta horizontal, de forma que o módulo do ângulo de fase máximo é cada vez menor.

Com a realização do *fitting*, percebeu-se que os elementos que apresentaram maior variação em função do tempo de envelhecimento foram a resistência de polarização e o elemento de fase constante. Os demais parâmetros do modelo (R_c , R_f , C_f e C_{dl}) demonstraram mudanças pequenas durante o período de envelhecimento, indicando não serem afetados pela difusão dos íons Cl^- . Isto se explica pelo fato de que a estrutura do concreto é uma estrutura de macro e microporos interligados por uma rede de canais e que quase sempre existe água e íons dissolvidos do próprio concreto.

Os gráficos $\log Z'$ e $\log |Z''|$ vs $\log f$ apresentaram sempre um paralelismo significativo nas baixas frequências, indicando a presença de efeitos difusionais.

4.4.4 Resultados de Saltos Potenciostáticos

Pelo método de saltos potenciostáticos, onde variado o potencial em 10 mV no sentido catódico, obtiveram-se dados da resistência de polarização (R_{pl}), que representa a inércia que o sistema possui em desenvolver um processo de transferência de carga, isto é, um processo eletroquímico de corrosão. Sendo assim, um sistema aço/concreto passivado apresenta uma R_{pl} muito maior que aquele onde há atividade de corrosão. De posse do parâmetro R_{pl} , por meio das equações (19) e (21) de Stern-Geary ou dos métodos transientes, determina-se a taxa de corrosão.

Para os ECN's foi realizada apenas 1 medida de salto potenciostáticos, quando os cp's retornaram ao laboratório.

Como critério de avaliação, foi utilizado o grau de deterioração, vide Tabela 5, proposto por ALONSO & ANDRADE (1990) [92].

Conforme verificado na Figura 100, os valores obtidos das taxas de corrosão na ECC foram superiores aos valores encontrados na ECP.

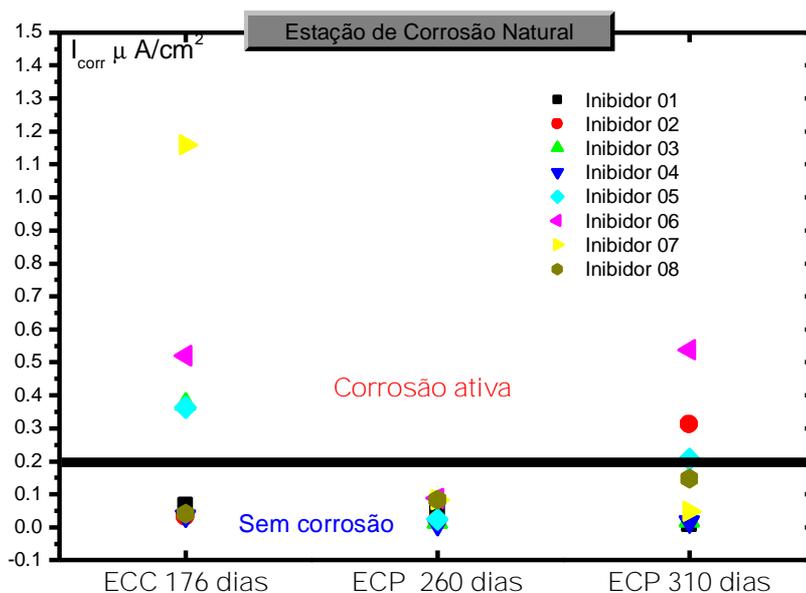


FIGURA 100. TAXAS DE CORROSÃO $I_{CORR} \mu A/cm^2$ PARA OS CP'S DAS ECN'S.

Na ECC, onde os cp's foram mantidos por 176 dias, verificou-se que os cp's com inibidores n.º 03, 05, 06 e 07 aceleraram o processo de corrosão, estando seus valores acima do cp de referência.

Os resultados de EIS foram coerentes com os valores obtidos de I_{CORR} , indicando presença de atividade difusional nestes cp's n.º 03, 05, 06 e 07. O mesmo não aconteceu com os valores obtidos de E_{CORR} , que indicaram atividade de corrosão apenas para o cp com inibidor n.º 07.

Na ECP, até 260 dias, todos os cp's permaneceram em regiões de baixa I_{CORR} , estando os valores coerentes com os resultados obtidos por EIS e E_{CORR} .

Depois de 310 dias de agressividade ambiental na ECP, vide Figura 101, alguns cp's com inibidores 02, 05 e 06 apresentaram valores de I_{CORR} superior ao limite de segurança, estando na faixa de corrosão ativa. Isto foi confirmado via EIS onde se obtiveram valores de CPE na faixa de 0,5 e 0,6, indicando presença de atividade de corrosão.

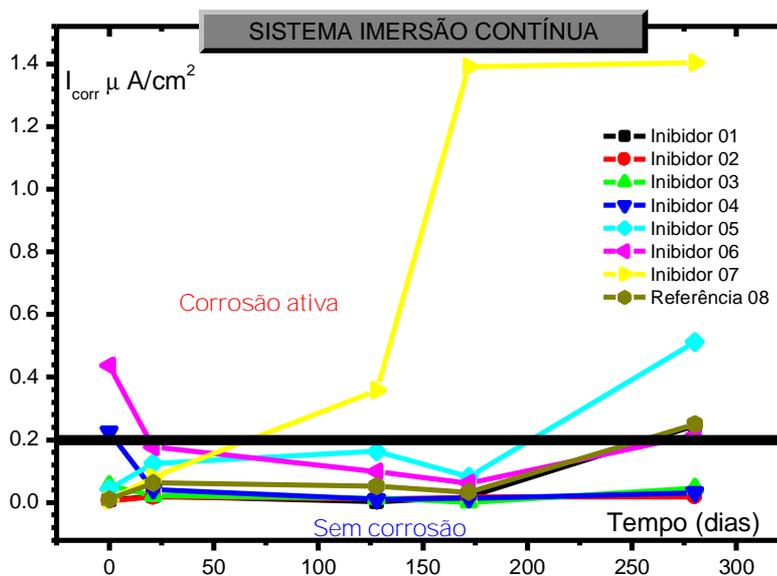


FIGURA 101. VALORES DAS TAXAS DE CORROSÃO I_{CORR} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ PARA OS CP'S E MANTIDOS EM SISTEMA DE IMERSÃO CONTÍNUA

No SIC verificou-se que apenas o inibidor n.º 07, apresentou elevada I_{CORR}

após 125 dias de imersão. Os cp's com inibidores n.º 01, 05 e 06 e o cp de referência apresentaram I_{corr} de risco após 270 dias de exposição.

Até o final do experimento, os cp's com inibidores n.º 02, 03 e 04 não apresentaram valores de I_{corr} na faixa de risco de corrosão.

No SIA, vide Figura 102, após 290 dias de ciclo os cp's com inibidores n.º 03, 05 e 07 apresentaram I_{corr} na região de risco de corrosão. Cp's com inibidores n.º 02, 04 e 06 apresentaram I_{corr} na faixa de risco de corrosão somente após 400 dias. O cp com inibidor n.º 01 e cp de referência permaneceram na região de baixo risco de corrosão até o final do experimento.

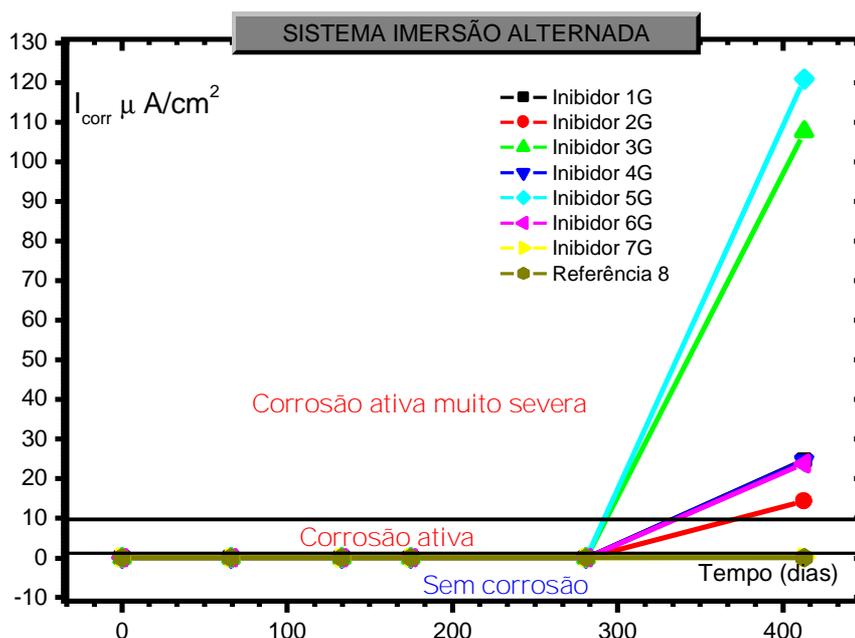


FIGURA 102. VALORES DAS TAXAS DE CORROSÃO I_{CORR} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ PARA OS CP'S G MANTIDOS EM SISTEMA DE IMERSÃO ALTERNADA.

Comparando-se as magnitudes dos resultados obtidos por este método e por EIS, observa-se que dificilmente levarão a valores semelhantes, já que o modelo utilizado para interpretar os resultados de saltos potencioestáticos é muito simples, não levando em conta fenômenos difusionais nem possíveis camadas interfaciais.

4.4.5 Avaliação dos resultados

De forma a comparar as técnicas, os sistemas adotados e o desempenho dos inibidores, são apresentadas a seguir as tabelas 34 a 37 com o resumo dos resultados obtidos para cada inibidor.

TABELA 34. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E_{CORR} , EIS, I_{CORR} E C_x/C_s PARA SIC – 280 DIAS

CP	01	02	03	04	05	06	07	08
E_{corr}	C/A	P	50%	P	C/A	P	C/A	50%
EIS - R_{pl} ($\Omega.cm^2$)	1267	9600	5664	6502	9267	28121	2790	19500
EIS - CPE-P ($^{\circ}$)	0,60	0,81	0,77	0,80	0,49	0,55	0,50	0,52
I_{corr}	S/C	LIM	S/C	S/C	C/A	LIM	C/A	LIM
C_x/C_s	0,03	0,03	0,03	0,07	0,03	0,03	0,03	0,03

C/A – corrosão contínua; P – passivação; 50% - 50% probabilidade de corrosão ativa; S/C – sem corrosão e LIM – no limite.

Para o SIC verificou-se que os cp's com inibidores n.º 02 e 04 foram os que apresentaram melhores resultados indicando comportamento passivo, baixas taxas de corrosão e um limite maior de tolerância a quantidade de íons cloretos.

Os cp's com inibidores n.º 05 e 07 apresentaram proteção muito pobre, inclusive acelerando o processo de corrosão da armadura. Isto foi confirmado por baixos valores de R_{pl} , elevadas taxas de corrosão, comportamento difusional e baixo limite de íons cloretos C_x/C_s .

TABELA 35. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E_{CORR} , EIS, I_{CORR} E C_X/C_S PARA SIA – 413 DIAS

CP	01	02	03	04	05	06	07	08
E_{corr}	S/C	S/C	50%	S/C	50%	S/C	50%	50%
EIS - R_{pl} ($\Omega.cm^2$)	60800	21811	29850	18732	20038	17550	73400	24915
EIS - CPE-P ($^{\circ}$)	0,83	0,75	0,74	0,84	0,61	0,72	0,60	0,75
I_{corr}	C/A	S/C						
C_X/C_S	S/C	0,02	0,08	0,01	0,02	S/C	0,04	0,04

C/A – corrosão contínua; P – passivação; 50% - 50% probabilidade de corrosão ativa; S/C – sem corrosão e LIM – no limite

Para o SIA verificou-se um melhor desempenho para cp's com inibidores n.º 01, 04 e em seguida o cp de referência e cp's com inibidor n.º 02 e 06.

Os cp's com inibidores n.º 05 e 07 novamente apresentaram resultados insatisfatórios como no SIC onde aceleraram o processo de corrosão.

TABELA 36. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E_{CORR} , EIS, I_{CORR} E C_X/C_S PARA ECC – 176 DIAS

CP	01	02	03	04	05	06	07	08
E_{corr}	S/C	S/C	50%	S/C	50%	50%	C/A	50%
EIS - R_{pl} ($\Omega.cm^2$)	20288	33651	24313	25542	6400	320	128	19790
EIS-CPE-P ($^{\circ}$)	0,82	0,80	0,80	0,79	0,53	0,48	0,48	0,65
I_{corr}	S/C	S/C	CA	S/C	CA	CA	CA	S/C
C_X/C_S	0,20	0,03	0,03	0,10	0,10	0,03	0,03	0,10

C/A – corrosão contínua; P – passivação; 50% - 50% probabilidade de corrosão ativa; S/C – sem corrosão e LIM – no limite.

Os cp's com inibidores n.º 01 e 04 apresentaram melhores resultados para a ECC confirmando bom desempenho para sistema natural e artificial.

O cp com inibidor n.º 02 apesar de apresentar bons resultados para valores de E_{corr} , EIS e I_{corr} , apresentou uma baixa tolerância a íons cloretos com valor de 0,03 e

isto pode ser justificado devido a baixa concentração de nitrito utilizado em laboratório.

Os cp's com inibidores n.º 05 e 07 novamente apresentaram resultados insatisfatórios como no SIC e SIA onde aceleraram o processo de corrosão.

TABELA 37. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E_{CORR} , EIS, I_{CORR} E C_X/C_S PARA ECP – 313 DIAS

CP	01	02	03	04	05	06	07	08
E_{corr}	S/C	50%	S/C	S/C	50%	50%	50%	50%
EIS - R_{pl} ($\Omega.cm^2$)	17395	8838	12665	22250	6400	20768	69056	5248
EIS - CPE-P ($^\circ$)	0,84	0,52	0,85	0,85	0,62	0,58	0,69	0,72
I_{corr}	S/C	CA	S/C	S/C	CA	CA	S/C	S/C
C_X/C_S	0,10	0,20	0,10	0,10	0,10	0,10	0,03	0,03

C/A – corrosão contínua; P – passivação; 50% - 50% probabilidade de corrosão ativa; S/C – sem corrosão e LIM – no limite.

Os cp's da ECP em geral apresentaram uma diminuição nos valores de R_{pl} devido ao maior tempo de exposição quando comparado a ECC.

Os cp's com inibidores n.º 01 e 04 confirmam os resultados obtidos em todos sistemas indicando uma boa inibição da corrosão da armadura.

O cp com inibidor n.º 07, apresentou valor de R_{pl} elevado comparado aos outros cp's, porém os outros parâmetros evidenciaram a presença de corrosão ativa.

O cp com inibidor n.º 05 apresentou mesmo comportamento em todos os sistemas não deixando dúvida sobre sua atuação em acelerar o processo de corrosão.

Para os sistemas escolhidos neste trabalho verificou-se que os de laboratório foram mais agressivos que as ECN's.

Na Figura 103 é apresentado a classificação geral de desempenho dos inibidores de corrosão.

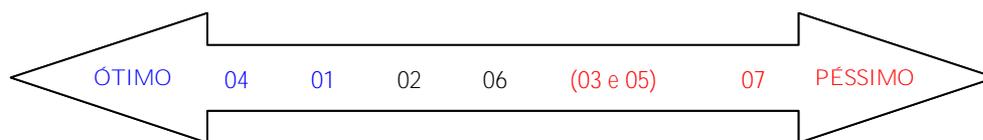


FIGURA 103. COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO DOS INIBIDORES DE CORROSÃO DA ARMADURA DO CONCRETO.

Dê acordo com a classificação de desempenho dos inibidores de corrosão verificou-se alguns fatores relativos as composições químicas:

- alguns inibidores apresentaram em sua composição química elevados teores de sais Mg^{++} , K^{+} e Na^{+} , composição química preocupante podendo acelerar o processo de degradação do concreto armado. Ex. inibidor 03.
- inibidores com baixo teor de nitrito indicaram proteção pobre não sendo efetivo na proteção da armadura do concreto. Ex. inibidor n.º 05.
- inibidores com maiores teores de nitrito indicaram uma boa proteção sob as condições de agressividade ambiental impostas, justificando o uso de uma quantidade adequada para uma boa eficiência. Ex. inibidor n.º 04.
- o inibidor orgânico n.º 07 apresentou o pior desempenho, inclusive acelerando o processo de corrosão, talvez tivesse que ser melhor explorado sua composição química para verificar os possíveis sais de ácidos graxos presente e de forma isto acelerou o processo de corrosão em toda as condições de agressividade ambiental impostas.

5 CONCLUSÕES

Os valores encontrados da agressividade ambiental para a Estação Corrosão Caueira foram maiores que os obtidos para a Estação Corrosão da Petrobrás. Isto se deve à proximidade da instalação dos corpos-de-prova da zona de arrebentação das ondas e à forte influência dos ventos e das marés.

Não podem ser mencionadas grandes diferenças nos comportamentos dos cp's nas duas estações de corrosão ao longo do tempo de exposição considerado. Porém, pode-se observar que alguns dos cp's com inibidor permaneceram em potenciais de corrosão mais positivos que os cp's sem inibidor, ou seja, permaneceu com menor corrosão.

No caso do inibidor orgânico n.º 07, nas duas estações, os potenciais de corrosão são mais negativos, indicando que sua capacidade de proteção é muito pobre. No caso da estação da praia da Caueira, esse inibidor inclusive, aumenta a probabilidade de corrosão. Para se obter informações mais completas, deveriam ser prolongado o tempo de exposição nas estações de corrosão atmosférica.

O teste de imersão contínua resultou mais agressivo que o ciclo descontínuo, já que após 50 dias de imersão contínua alguns dos cp's apresentaram valores de E_{corr} na região com 50% de probabilidade de corrosão, e após 350 alcançaram a região com corrosão ativa. No entanto, dentre os cp's submetidos a ciclo de imersão descontínua, somente após os 350 dias alguns começam a mostrar sinais de atividade corrosiva, sendo que os cp's restantes ainda permaneceram na região de baixo risco de corrosão.

Analisando também em forma comparativa em relação ao cp sem inibidor, pode-se observar que alguns inibidores aceleram a corrosão, nos dois tipos de testes. Isto deixa séria dúvidas sobre a utilidade deste tipo de aditivos.

Apesar da larga utilização das faixas de potenciais previamente descritas, são inúmeras as críticas às mesmas relatadas pela literatura técnica. Essas críticas são fundamentadas, essencialmente, na imensa gama de valores proporcionada pelo

concreto, a qual pode influenciar na leitura de potencial, como camadas superficiais resistivas, qualidade do concreto e profundidade de cobrimento, teor de umidade, frentes de carbonatação e cloretos.

A respeito dos resultados de potencial versus tempo, é pertinente ressaltar que eles podem indicar a passagem de um estado passivo para ativo (ou vice-versa) pela brusca mudança na magnitude dos potenciais. Observa-se também que a técnica de potenciais é muito sensível para detectar mudanças no estado superficial do aço, registrando o momento preciso em que ocorre a despassivação ou sua repassivação.

A técnica de EIS é um método bastante eficaz na detecção de alterações eletroquímicas ocorridas na armadura de aço em decorrência de atividade corrosiva. Esta técnica mostrou-se rápida e segura na avaliação de desempenho do concreto armado frente ao seu envelhecimento por agentes agressivos, no caso o íon Cl^- .

Por meio dos diagramas de Nyquist e Bode, perceberam-se as alterações ocorridas no concreto armado em função das agressividades impostas ocasionando a corrosão das armaduras. Essas alterações são detectadas pelas curvas de impedância e seus respectivos parâmetros eletroquímicos. Pelos ajustes dos *fittings* obteve-se um adequado e eficiente acompanhamento dos parâmetros eletroquímicos ao longo do período de envelhecimento dos cps.

A escolha do modelo eletroquímico foi adequada para o trabalho, porém, para o caso do concreto armado, considerando que ele está composto de água, areia, cimento e agregados, não está ainda bem definido de forma a permitir sua correlação com modelos de resistências e capacitâncias. O mesmo ocorre com a interface metal/concreto, principalmente com o componente difusional do circuito equivalente.

Os resultados referentes à técnica de resistência de polarização via saltos potencioestáticos apresentaram coerências com os resultados de EIS, principalmente porque, quando os circuitos apresentavam presença de difusão, as I_{corr} aumentavam, indicando risco de corrosão.

Os inibidores n.º 01 e 04 foram os que apresentaram melhores desempenhos

em todas as condições de agressividade impostas.

Os inibidores n.º 05 e 07, não deixaram dúvidas de que atuaram acelerando o processo de corrosão em todas as condições de agressividades impostas.

O inibidor n.º 02, confeccionado em laboratório, apresentou uma eficiência limitada devido à baixa quantidade de nitrito de cálcio utilizado.

Nos casos onde a principal causa de corrosão é o ataque localizado, “*pitting*”, os inibidores de corrosão não parecem ser a melhor alternativa. Por enquanto um bom revestimento de concreto, com teor e qualidade de cimento adequados, é a melhor alternativa, assim como um adequado trabalho da argamassa e uma relação a/c baixa, para diminuir a porosidade, diminuindo os caminhos para a entrada de agentes agressivos.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para ser continuidade do trabalho aqui desenvolvido e conseguir-se maior entendimento da forma de atuação e desempenho dos inibidores de corrosão da armadura, são sugeridos os seguintes trabalhos futuros:

- estudo da atuação dos inibidores sobre o filme de passivação formado nas barras de aço, ou seja, armadura, utilizando técnicas de MEV, ESCA, etc.
- estudo das reações ocorridas no interior dos cp's quando presentes inibidores;
- desenvolvimento de modelos com eletrodos porosos, onde a reação ocorre somente no interior dos poros;
- analisar as propostas atuais para circuito equivalentes, de forma a obter uma determinação mais precisa dos parâmetros eletroquímicos envolvidos;
- estudo para verificar a influência da geometria nos cp's nos processos difusionais;
- estudo de campo mais prolongado para se obter maiores informações a respeito do desempenho dos inibidores de corrosão a longo prazo; e
- avaliação o desempenho dos inibidores em outras ECN's onde estejam presentes outros tipos de íons agressivos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ PORTELLA K. GARCIA F. C. M., “Avaliação da degradação, corrosão e sistemas de impermeabilização de estruturas de concreto armado”. LACTEC/AMAT. PROJETO ANEEL/ENERGIPE, 110 (2000).
- ² GENTIL Vicente. Corrosão. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2003.
- ³ WALLBANK, E.J. The performance of concrete in bridges. A survey of 200 highway bridges. Her Majesty's Stationery Office, The Department of Transport, G. Maunsell & Partners, London, 1989-1996p, Abril 1996.
- ⁴ AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. ACI 222R-96, Corrosion of metals in concrete. Detroit, 1997.
- ⁵ BICZOK, I. Corrosión y protección del hormigón. España: Urno S. A. De Ediciones, 1968. 716 p.
- ⁶ MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. Concreto – Estrutura, Propriedades e Materiais. 2ª edição. São Paulo: Pini, 1994.
- ⁷ SONG, G. Equivalent circuit model for AC electrochemical impedance spectroscopy of concrete. Cement and Concrete Research. V. 30 (2000) 1723±1730
- ⁸ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7480: Barras e fios de aço destinados a armaduras para concreto armado. São Paulo, 1996.
- ⁹ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5732: Cimento Portland Comum . São Paulo, 1991.
- ¹⁰ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11578: Cimento Portland Composto . São Paulo, 1991.
- ¹¹ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5735: Cimento Portland de alto-forno . São Paulo, 1991.
- ¹² ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5736: Cimento Portland pozolânico. São Paulo, 1991.
- ¹³ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5733: Cimento Portland de alta resistência inicial. São Paulo, 1991.
- ¹⁴ NEVILLE, A. M. Propriedades do concreto; tradução Salvador E. Giammusso. 2. ed. São Paulo: Pini, 1997.
- ¹⁵ MORANVILLE, R. M. Microstructure of high performance concrete: Malier y High performance concrete. London, 1992. 3-13p.
- ¹⁶ PRUCKNER, F. Corrosion and Protection of reinforcement in concrete measurements and interpretation. Vienna, 2001. 224 f. Tese (Doctor rer. Nat) – University of Vienna Faculty of Natural Sciences and Mathematics.
- ¹⁷ ALANIS, I. L.; BERARDO, L.; ALVAREZ, N. Corrosión y protección Del acero en el hormigón armado. Argentina: Instituto Nacional de Tecnología Industrial, 1990.

-
- ¹⁸ SIEBEERT, O. W. Application of the rapid-scan potentiodynamic polarization technique for corrosion studies. Electrochemical techniques. Houston, National Association of Corrosion Engineers, 1986. p 81-92.
- ¹⁹ POURBAIX, Marcel. "Atlas d'équilibres électrochimiques a 25°C", editora Cauthier – Villars & Cie. Paris, 307 – 321(1963).
- ²⁰ ANDRADE, C. Manual para diagnóstico de obras deterioradas por corrosão de armaduras. Trad. De Antonio Carmona e Paulo Helene. São Paulo, Pini, 1992.
- ²¹ MONTEMOR, M. F.; SIMÕES, A.M.P.; FERREIRA, M.G.S. Corrosion behaviour of rebars in .y ash mortar exposed to carbon dioxide and chlorides. *Cement & Concrete Composites*, v. 24 (2002) 45–53
- ²² BAKKER. R. F. M. Initiation Period. Corrosion of Steel in Concrete. Rilem TC-60 CSC . Editor Peter Schiessl. Ed. Champman e Hall. 1988.
- ²³ CEB. Durability of Concrete Structures. Report of CEB International Workshop. Copenhagen. May 1983.
- ²⁴ UHLIG, H. The Corrosion Handbook. Editora John Wiley & Sons. New York. 1948.
- ²⁵ HOLDEN, W. R.; PAGE, C.L.; SHORT, N.R The influence of chlorides and sulphates on durability. In: CRANE, A. P. Corrosion of reinforcement in concrete construction. Chichester, Ellis Howard, 1983, p. 143-150.
- ²⁶ POPOVICS, S.; SIMEONOV, Y.; BOSHINOV, G.; BAROVSKY, N. Durability of reinforced concrete in sea water. In: CRANE, A.P. Corrosion of reinforcement in concrete construction. Chichester, Ellis Howard, 1983, p. 19-38.
- ²⁷ AZIZ, M.A; MANSUR, M.A. Deterioration of marine concrete structures with special emphasis on corrosion of steel and its remedies. Corrosion of reinforcement in concrete construction. Chichester, Ellis Howard, 1983, p. 151-157-38
- ²⁸ DAVEER, V. Techniques for evaluating reinforced concrete bridge decks. Journal of the American Concrete Institute, v. 75, n. 12, p. 697-704, Dec. 1975.
- ²⁹ CASCUDO, O. O controle da corrosão de armaduras em concreto. 1. ed. Goiânia: PINI e UFG, 1997.
- ³⁰ JAYALAKSHMI M., MURALIDHARAN V.S. Empirical and Deterministic Models of Pitting Corrosion - An Overview. *Corrosion Reviews*, v. 14, 375-402 (1996).
- ³¹ LIN L.F., CHAO C.Y., e MACDONALD D.D. A Point Defect Model for Anodic Passive Films II. Chemical reackdown and Pit Initiation. *Journal Electrochemical. Society.*, v. 128, 1194-1198 (1981).
- ³² SATO N. A Theory for Breakdown of Anodic Oxide Films on Metals. *Electrochimica Acta*, v. 16, 1683-1692 (1971).
- ³³ MACDONALD D.D., URQUIDI-MACDONALD M. e LENHART, S.J. Recent Developments in the Point Defect Model for the Growth and Breakdown of Passive Films on Metal Surfaces. *Electrochemical Society v.* 86-7, 1986, pp. 402-420, 1986.
- ³⁴ MONTEMOR, M. F.; SIMÕES, A.M.P.; FERREIRA, M.G.S. Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques. *Cement & Concrete Composites*. v. 25 1-12, 2003.
- ³⁵ SATO, N., KUDO K. e NISHIMURA K. Depth Analysis of Passive Films on Iron in Neutral Borate Solution. *Journal Electrochemical Society*. v. 123, 1419-1423p, 1976.

-
- ³⁶ ROSENBERG, A.; HANSSON, C.M.; ANDRADE, C. Mechanism of corrosion of steel in concrete. *Materials Science of Concrete*. American Ceramic Society., 285-313 p.. 1989.
- ³⁷ SANJUA, M.A. Effect of curing temperature on corrosion of steel bars embedded in calcium aluminatmortars exposed to chloride solutions. *Corrosion Science* v. 41::335-350,1999.
- ³⁸ SCHIESSL P, RAUPACH M. In: Page CL, Treadway KW, Bamforth PB, editors. *Proceedings of the Third International Symposium. On Corrosion of Reinforcement in Concrete*. London: ElsevierApplied Science; 1990. p. 49.
- ³⁹ GLASS GK, BUENFELD NR. Chloride penetration in concrete. Paris: Pub. RILEM; 1997. p.429.
- ⁴⁰ GLASS, G.K.; HASSANEIN, A .M.; BUENFELD, N.R.; Monitoring the passivation of steel in concrete induced by cathodic protection.; *Corrosion Science*; 1997; 39:1001.
- ⁴¹ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6118: Projeto e execução de obras de concreto armado. . São Paulo, revisada em 2003.
- ⁴² FONTANA, M. G.; GREENE, N. D. *Corrosion Engineering*. Editora MC Graw Hill. 2 ed. Singapura. 1978.
- ⁴³ FERNANDEZ, J. A. G. , coord. *Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión*. Madrid, Consejo superior de investigaciones científicas, 1984.
- ⁴⁴ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7482:.Fios de aço para concreto protendido. São Paulo, 1991.
- ⁴⁵ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7483. Cordoalhas de aço para concreto protendido. São Paulo, 1991.
- ⁴⁶ CYTED. *Manual de Inspección, Evaluación y Diagnóstico de corrosión en estructuras de hormigón armado*. Programa Iberoamericano d Ciencia y Tecnología para el Desarrollo. Subprogrma XV Corrosión/Impacto Ambiental sobre Materiales. 2. ed. Julho, 1998.
- ⁴⁷ SAGUÉS. A.A. Technical note: equivalent circuits representing the impedance of corroding interface. *Corrosion*, v. 44 n. 8, p555-7, Aug. 1987.
- ⁴⁸ VETTER, K. J. *Electrochemical Kinetics. Theoretical and Experimental Aspects*. Editora Translation. New York. 1967
- ⁴⁹ NAGAYAMA M. e COHEN M. The Anodic Oxidation of Iron in a Neutral Solution I. The Nature and Composition of the Passive Film *Journal Electrochemical Society*, v.109, 781-790, 1962.
- ⁵⁰ JUANTO, S. et al. Electrochemical and Ellipsometric Study of the Formation and Reduction of Passive Films on High Purity Polycrystalline Iron Electrodes in Base Media in: *Surfaces, Inhibition, and Passivation*, ed. by E. McCafferty, Nat. Res. Lab., Wash. D.C., R.J. Brodd, Gould Inc., Ohio, *Proceedings Vol. 86-7*, 1986, pp. 226-233, The Electrochemical Society, 1986
- ⁵¹ HANSSON, C. M. Comments on electrochemical measurements of the rate of corrosion of steel in concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 14, p. 574-84, 1984.
- ⁵² MONTEMOR MF, SIMOES AMP, FERREIRA MGS. *Corrosion* 1998;54(5):347. Apud in MONTEMOR, M. F.; SIMÕES, A.M.P.; FERREIRA, M.G.S. Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques. *Cement & Concrete Composites*. v. 25 1-12, 2003.

-
- ⁵³ MURPHY O.J. Spectroscopic Characterization of the Passive Film on Iron before and after Exposure to Chloride Ion in. *Electrochemistry in Transition*, New York, 1992, pp. 521-545.
- ⁵⁴ GONZÁLEZ, J. A. Et al. Some questions on the corrosion of steel in concrete – Part I: When, how and how much steel corrodes. *Materials and Structures*, v. 29, p. 40-46, 1996
- ⁵⁵ HANSSON, C.M., MAMMOLITI, L. e HOPE, B.B. Corrosion Inhibitors in Concrete – Part 1: The Principles. *Cement and Concrete Research. Canada* . v. 28, n.. 12, pp. 1775–1781. August, 1998
- ⁵⁶ HOPE, B.B; IP, A. K. C. Corrosion inhibitors for use in concrete. *ACI Materials Journal*, p. 602-8, Nov/Dez. 1989
- ⁵⁷ AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. Corrosion of metals in concrete. Report ACI Comitee 222. *ACI journal*. v.82, 32p., jan/fev. 1985. Suplemento.
- ⁵⁸ MONTICELLI, C.; FRIGNANI, A .; TRABANELLI, G.; A study on corrosion inhibitors for concrete application; *Cement and Concrete Research*; 2000; 30 (2000) 635±642, Italy.
- ⁵⁹ RAHARINAIVO, A., BOUZANNE M., MALRIC B., Influence of Concrete Aging on the Effectiveness of Monofluorophosphate for Mitigating the Corrosion of Embedded Steel. In: *Proc Eurocorr 97*, Trondheim, Norway, 22±25 Sept., (1997) 585.
- ⁶⁰ ALONSO, C. et al. $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ as inhibitor of corroding reinforcement in carbonated concrete-*Cement and Concrete Research*. 26 405±416, 1996.
- ⁶¹ MAEDER A., A new class of corrosion inhibitors for reinforced concrete, in: V.M. Malhotra (Ed.), *Proc. Third CANMET/ACI International Conference*, St. Andrews-by-the-Sea, Canada, (1996) 215 SP-1PR63¹⁰.
- ⁶² BROWN, M. C. Assessment of commercial corrosion inhibiting admixtures for reinforced concrete. Blacksburg, 1999. 163 f. Tese (Máster of Science) – Civil and Environmental Engineering, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University.
- ⁶³ NMAI, C. K.; KRAUSS, P. D., "Comparative Evaluation of Corrosion-Inhibiting Chemical Admixtures for Reinforced Concrete". *Durability of Concrete*, v. SP- 145, p. 245-262. 1994. Detroit, American Concrete Institute. 1994.
- ⁶⁴ ROYUELA, J. J.; GONZÁLEZ, J. A. Inhibidores de corrosión. In: GONZÁLES, J. A, coord.. *Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión*. Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, 1984. p. 559-592.
- ⁶⁵ GRIFFIN, D. F. Corrosion inhibitors for reinforced concrete. *Corrosion of metals in Concrete*. ACI, USA, 1978
- ⁶⁶ BRAIDA, W e ONG, S.K.. 2000. Decomposition of nitrite under various pH and aeration conditions. *Water, Air and Soil Pollution*, 118(1/2):13-26.
- ⁶⁷ HELEBA, S. F.; WEIL, T. G. Corrosion protection of marine concrete. *Advancements in concrete materials*, v. 2. San Diego, 1991. Proceedings. S. n. t. p. 13.1-13.20.
- ⁶⁸ CALLEJA, J.; ANDRADE, C. Prevención de la corrosión de armaduras en hormigón mediante aditivos inhibidores. In: *Congreso Nacional de Corrosión y Protección*. Proceedings. P.231-40

-
- ⁶⁹ VOGELSANG (1995) citado em BATIS, G.; ROUTOULAS, A.; MAEDER, U. Performance of Corrosion Inhibitors in the Protection of Reinforced Concrete in Seaside Environment. Colômbia 2000
- ⁷⁰ NMAI, C. Multi-functional organic corrosion inhibitor Cement & Concrete Composites. V. 26 (2004) 199–207
- ⁷¹ BAVARIAN, B.; Reiner, L. Corrosion Protection of Steel Rebar in Concrete By Migrating Corrosion Inhibitors. ICC .California State University. California USA 93110-8332
- ⁷² STRATFULL, R. F. Half-cell potentials and the corrosion of steel in concrete. Highway Research Record, n. 433, p. 12-21, 1973.
- ⁷³ ANDRADE, C.; FELIU, S. Fundamentos teóricos de la corrosión. In: Corrosión y Protección Metalicas, Coord.. Carmen Andrade; Sebastián Feliu. Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1991, p. 3-25.
- ⁷⁴ AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM-C-876-91 –. Standard test method for half cell potential of uncoated reinforcing steel in concrete. Philadelphia, 1991.
- ⁷⁵ MONTEMOR, M.F.; SIMÕES, A.M.P. e SALTA, M.M. Effect of fly ash on concrete reinforcement corrosion studied by EIS. Cement & Concrete Composites. v. 22 175-185, 2000.
- ⁷⁶ GONZALEZ, J.A. et. al. Errors in the electrochemical evaluation of very small corrosion rates – II. Other Electrochemical techniques applied to corrosion of steel in concrete. Corrosion Science.; v.25 n.º7 p.519-530, 1985.
- ⁷⁷ MACDONALD, J. Ross. Impedance Spectroscopy: Emphasizing solid materials and systems. New York, U.S.A: John Wiley & Sons, 1987.
- ⁷⁸ SILVERMAN, D. C. Primer on the AC impedance technique. Electrochemical Techniques. Houston, National Association of Corrosion Engineers, p73-79, 1986.
- ⁷⁹ MCKENZIE, S.G. Techniques for monitoring corrosion of steel in concrete. Corrosion Prevention & Control, v.1, p. 11-17, 1987.
- ⁸⁰ JOHN, D.G., SEARSON P.C., DAWSON, J.L. British Corrosion Journal; v.16:102, 1981.
- ⁸¹ MACDONALD D.D, MCKUBRE M. e URQUIDI M. Evaluation of electrochemical impedance techniques for detecting corrosion on rebar in reinforced concrete. National Research Council. SHRP-ID/UFR 91 524. Washington, DC, 1994.
- ⁸² DHOUBI, L. et al. Comparing the steel-concrete interface state and its electrochemical impedance. Cement and Concrete Research; v.26:253-266, 1996.
- ⁸³ KEDDAM, M. et al. An equivalent electrical circuit of macrocell activity in facing electrodes embedded in cement mortar. Corrosion Science 1994; v.36, n.º7, p.1155-1166.
- ⁸⁴ MONTEMOR, M.F. et al. The assessment of the electrochemical behaviour of flyash-containing concrete by impedance spectroscopy. Corrosion Science. 1993; v.35, n.º 5-8, p. 1571-1578.
- ⁸⁵ KEDDAM M, et al. Impedance Measurements on Cement Paste. Cement and Concrete Research. v. 27(8) 1191-1201. (1997).

-
- ⁸⁶ SAGUES, A.A.; KRANC, S.C. e MORENO, E.I. The Time-Domain Response of a corroding system with constant phase angle interfacial component: Application to steel in concrete. *Corrosion Science*. 1995;37:1097-1113.
- ⁸⁷ FELIU, V. et al. Equivalent circuit for modelling the steel-concrete interface. I. Experimental Evidence and theoretical predictions. *Corrosion Science*. v. 40 n.º 6 p.975-993 . 1998.
- ⁸⁸ FORD, S.J.; SHANE, J. D. e MASON, T.O. Assignment of features in impedance spectra of the cement paste/steel system. *Cement and Concrete Research*, Vol. 28, No. 12, pp. 1737–1751, 1998.
- ⁸⁹ STERN, M.; WEISERT, E. D. Experimental observations on the relations between polarization resistance and corrosion rate. *Proc. Amer. Soc. Test Materials*. 1958. v. 59. 1280.
- ⁹⁰ WAGNER, C. TRAUD, W. Concerning the evaluation of corrosion reactions by superposition of electrochemical partial reactions and concerning the potential formation on mixed electrodes. *Z. Electrochemical*. 1938, 44 (391), 52.
- ⁹¹ ANDRADE, C. ALONSO, C. Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site. *Construction and Building Materials*. Vol 10 n.º 5, 1996.
- ⁹² ALONSO, C.; ANDRADE, C. Effect of nitrite as a corrosion inhibitor in contaminated and chloride-free carbonated mortars. *ACI Materials Journal*, v. 87 n.º 2, p. 130-137. mar/apr, 1990.
- ⁹³ GLASS G. K et al. “The analysis of potentiostatic transients applied to the corrosion of steel in concrete”, *Corrosion Science*, 39 (9) (1997) 1657 – 1663.
- ⁹⁴ GONZÁLEZ, A, et al. “Errors in the electrochemical evaluation of very small corrosion rates – I. Polarization resistance method applied to corrosion of steel in concrete”, *Corrosion Science*, 25 (10) (1985) 917 – 930.
- ⁹⁵ GARCIA C. M., PORTELLA K. F.. “Estudo da degradação de materiais utilizados na rede de distribuição de energia instalada na orla de Aracaju”. LACTEC/AMAT. PROJETO ANEEL/ENERGIPE, 145 (2002).
- ⁹⁶ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5738: Moldagem e cura de corpos-de-prova cilíndricos ou prismáticos de concreto. São Paulo (1994).
- ⁹⁷ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 7223 “Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone”. São Paulo (1992).
- ⁹⁸ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 5739 “Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos de concreto”. São Paulo (1980).
- ⁹⁹ PINTOS, S.; QUEIPO, N.V.; DE RINCÓN, O.T.; RINCÓN, A; MORCILLO, M. Artificial neural network modeling of atmospheric corrosion in the MICAT project. *Corrosion Science*, v. 42, p. 35-52, 2000.
- ¹⁰⁰ BERKE, N. S., HICKS, M. C.; Predicting chloride profiles in concrete, *Corrosion*, 50 (1994) 234 – 239.
- ¹⁰¹ BROWNE, R. D., Mechanisms of corrosion of steel in concrete in relation to design, inspection, and repair of offshore and coastal structures, *Performance of Concrete in Marine Environment*, Detroit, ACI SP 65 (1980) 169 – 204.
- ¹⁰² GJORV, O. E., Vennesland, O.; Diffusion of chloride ions from seawater into concrete, *Cement and Concrete Research*, 9 (1979) 229 – 238.

-
- ¹⁰³ MOUKWA, M.; Penetration of chloride ions from sea water into mortar under different exposure conditions, *Cement and Concrete Research*, 19 (1989) 894 – 904.
- ¹⁰⁴ MEHTA, P. K.; Effect of cement composition on corrosion of reinforcing steel in concrete, *Chloride Corrosion of Steel in Concrete*, Philadelphia, ASTM STP 629 (1977) 12 – 19.
- ¹⁰⁵ ERDOĐDU, a ., KONDRATOVA, I. L., BREMNER, T.W.; Determination of chloride diffusion coefficient of concrete using open-circuit potential measurements, *Cement and Concrete Research*, 34 (2004) 603 – 609.
- ¹⁰⁶ CRANK, J.; *The mathematics of diffusion*, Clarendon Press, Oxford, (1975).
- ¹⁰⁷ NGALA, V. T., PAGE, C. L., PARROTT, L. J., YU, S. W.; Diffusion in cementitious materials: II, Further investigations of chloride and oxygen diffusion in well-cured opc and opc/30%pfa pastes, *Cement and Concrete Research*, 25 (1995) 819 – 826.
- ¹⁰⁸ ANDRADE, C; et al. “Electrochemical behaviour of steel rebars in concrete: influence of environmental factors and cement chemistry”, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 3905 – 3912.
- ¹⁰⁹ FORD S. J. “Dielectric amplification in cement pastes”, *Advanced in Cement Base Materials*, 5 (1997) 41 – 48.
- ¹¹⁰ RILEY, k. f.; HOBSON, M. P.; BENICE, S. J. *Mathematical Methods for Physics and Engineering* – Cambridge – New York – 2000.