

ANDRÉ ARMANDO MENDONÇA DE ALENCAR JR

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE INIBIDOR DE CORROSÃO À BASE DE  
SILICATO DE SÓDIO PARA ESTRUTURAS DE CONCRETO ARMADO  
EM MEIO SALINO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Civil. Área de Concentração: Tecnologia da Construção e Estruturas.

Orientador: Prof. Fernando Benedicto Mainier, D. Sc.

Niterói  
2017

Ficha Catalográfica elaborada pela Biblioteca da Escola de Engenharia e do Instituto de Computação da UFF

A368 Alencar Jr, André Armando Mendonça de  
Avaliação da eficiência de inibidor de corrosão à base de silicato de sódio  
para estruturas de concreto armado em meio salino / André Armando  
Mendonça de Alencar Jr. – Niterói, RJ : [s.n.], 2017.  
164 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal  
Fluminense, 2017.

Orientadores: Fernando Benedicto Mainer.

1. Concreto Armado. 2. Corrosão. 3. Aço Carbono. 4. Silicato de Sódio I.  
Título.

CDD 624.18341

ANDRÉ ARMANDO MENDONÇA DE ALENCAR JR

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE INIBIDOR DE CORROSÃO À BASE DE  
SILICATO DE SÓDIO PARA ESTRUTURAS DE CONCRETO ARMADO  
EM MEIO SALINO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Civil. Área de Concentração: Tecnologia da Construção e Estruturas.

Aprovada em 07 de junho de 2017

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Fernando Benedicto Mainier, D.Sc.(Orientador)  
Universidade Federal Fluminense– UFF

---

Prof. Orlando Celso Longo, D.Sc.  
Universidade Federal Fluminense – UFF

---

Prof. Renata Jogaib Mainier, D.Sc.  
Universidade Salgado de Oliveira - UNIVERSO

Niterói  
2017

Dedico este trabalho a Deus, por ter me permitido chegar até aqui e pela ajuda constante para a realização de mais uma conquista.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus.

À minha família, pelo apoio e pela compreensão em relação a minha ausência em muitos momentos.

Ao Prof. Dr. Fernando Benedicto Mainier, pela amizade, por toda simplicidade, pelos ensinamentos, pelo exemplo de profissionalismo e pela orientação concedida para o desenvolvimento desta pesquisa.

Aos meus amigos de Mestrado em Engenharia Civil, pelo apoio e pela ajuda para que este trabalho pudesse ser realizado. A todos os meus amigos pelos momentos de descontração que foram tão necessários.

Ao Prof. Dr. Sérgio Souto Maior Tavares e ao Prof. Dr. Juan Manuel Pardal, por ceder o laboratório (LABMETT) para a realização dos ensaios eletroquímicos e pela valiosa ajuda.

Aos professores e funcionários do LEMMA pelo fundamental apoio cedido e por disponibilizar o laboratório para a realização dos experimentos.

À Universidade Federal Fluminense e a todos os professores, funcionários e amigos que tive oportunidade de conhecer ao longo da Graduação e Mestrado em Engenharia Civil.

Ao CAPES, pelo auxílio financeiro. A todos aqueles que, direta ou indiretamente, participaram e me acompanharam durante este trabalho.

“Nas grandes batalhas da vida, o primeiro passo para a vitória é o desejo de vencer.”

Mahatma Gandhi

## RESUMO

Em geral, as perdas financeiras ocasionadas pelos processos de degradação e corrosão das estruturas metálicas e de concreto são muito elevadas, por conseguinte a utilização de inibidores de corrosão vem crescendo gradativamente. O crescimento do uso dos inibidores de corrosão é, sobretudo, devido as suas vantagens: preço relativamente baixo é de fácil aplicação quando utilizados diretamente nas armaduras de concreto, e alteração não substancial das propriedades físicas e mecânicas, quando utilizados como aditivos incorporados a massa de concreto. O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar a eficiência preventiva dos inibidores na resistência à corrosão frente ao ataque por cloretos. Desta forma, neste estudo optou-se pela utilização de inibidor a base de silicato de sódio com adição de sulfato de zinco, como inibidor de corrosão em meio salino, pelo fato do silicato de sódio não ser tóxico, além de apresentar baixo custo. Visando avaliar a eficiência e o comportamento do inibidor a base de silicato de sódio, foram realizados ensaios gravimétricos (perda de massa) e eletroquímicos (curvas de polarização) com diferentes concentrações do inibidor e em seguida, com base nos resultados obtidos dos ensaios anteriormente realizados, foram feitas análises visuais de ensaios hidrostáticos não aerados mais e menos agressivos com a presença de inibidor aplicado a superfície de barras de aço e incorporado a massa do concreto (aditivo). Nos ensaios utilizou-se o aço carbono ABNT 1020, que foi submetido a um meio corrosivo constituído de uma solução salina de NaCl 3,5% (% em massa). Para os ensaios gravimétricos a solução salina era não aerada e o tempo de imersão do aço no meio foi variado. Com os resultados dos ensaios gravimétricos, observou-se a formação de um filme esbranquiçado e uniforme adsorvido na superfície do aço, devido à adição de inibidor. A melhor concentração de inibidor testada e que apresentou melhor eficiência de inibição foi a de 1000mg/L de silicato de sódio com adição de 150 mg/L de sulfato de zinco. Já os resultados obtidos com os ensaios eletroquímicos foram conclusivos, quando comparados com os resultados obtidos a partir dos ensaios de perda de massa.

**Palavras-chave:** Inibidor de corrosão. Aço carbono. Silicato de sódio. Ensaio gravimétrico. Ensaio eletroquímico. Concreto armado.

## ABSTRACT

In general, the financial losses caused by the degradation and corrosion processes of metal structures and concrete are very high, therefore the use of corrosion inhibitors has been increasing gradually. The increase in the use of corrosion inhibitors is mainly due to its advantages: relatively low price is easy to apply when used directly in concrete reinforcement, and non-substantial alteration of physical and mechanical properties when used as additives incorporated in the mass of concrete. The present work has as general objective to evaluate the preventive efficiency of the inhibitors in the resistance to corrosion against the attack by chlorides. In this study, the use of an inhibitor based on sodium silicate with the addition of zinc sulphate as a corrosion inhibitor in saline was chosen because sodium silicate is non-toxic and presents a low cost. In order to evaluate the efficiency and behavior of the sodium silicate inhibitor, gravimetric (mass loss) and electrochemical (polarization curves) tests with different concentrations of the inhibitor were carried out and then, based on the results of the previous tests, Visual analyzes of more and less aggressive non-aerated hydrostatic tests were performed with the presence of inhibitor applied to the surface of steel bars and incorporated into the mass of the concrete (additive). In the tests the carbon steel ABNT 1020 was used, which was submitted to a corrosive medium composed of a saline solution of NaCl 3.5% (% by mass). For the gravimetric tests the saline solution was non-aerated and the time of immersion of the steel in the medium was varied. With the results of the gravimetric tests, the formation of a whitish and uniform film adsorbed on the steel surface was observed due to the addition of inhibitor. The best inhibitor concentration tested and that showed the best inhibition efficiency was 1000 mg / L of sodium silicate with addition of 150 mg / L of zinc sulfate. The results obtained with the electrochemical tests were conclusive, when compared with the results obtained from the mass loss tests.

**Key words:** Corrosion inhibitor. Carbon steel. Sodium silicate. Gravimetric test. Electrochemical test. Reinforced concrete.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> -Desenvolvimento da pesquisa.....	18
<b>Figura 2.1</b> - Pilha de corrosão eletroquímica .....	21
<b>Figura 2.2</b> - Formas de corrosão .....	23
<b>Figura 2.3</b> - Relação entre oxigênio dissolvido e velocidade de corrosão .....	25
<b>Figura 2.4</b> - Influência da concentração de oxigênio dissolvido no decréscimo da velocidade de corrosão .....	26
<b>Figura 2.5</b> - Relação entre a concentração de NaCl (% em peso) e a taxa relativa de corrosão.....	27
<b>Figura 2.6</b> - Efeito do pH na taxa de corrosão do ferro .....	28
<b>Figura 2.7</b> - Corrosão de armaduras e degradação de concreto no píer localizado em Ilhabela-SP .....	29
<b>Figura 2.8</b> - Distribuição das incidências de degradação em estruturas de concreto armado.....	30
<b>Figura 2.9</b> - Volume dos produtos de corrosão.....	31
<b>Figura 2.10</b> - Diagrama de equilíbrio termodinâmico. Potencial x pH do sistema Fe-H <sub>2</sub> O a 25°C, onde tem-se o diagrama simplificado.....	32
<b>Figura 2.11</b> - Modelo simplificado célula de corrosão .....	34
<b>Figura 2.12</b> - Representação esquemática do modelo de vida útil.....	35
<b>Figura 2.13</b> - Diferentes manifestações de corrosão.....	36
<b>Figura 2.14</b> - Evolução esquemática da deterioração de estruturas de concreto por corrosão de armaduras .....	37
<b>Figura 2.15</b> - Conceituação de vida útil das estruturas de concreto tomando por referência o fenômeno de corrosão de armaduras .....	37
<b>Figura 2.16</b> - Formas de ocorrência de íons cloretos na estrutura do concreto.....	39
<b>Figura 2.17</b> - Classificação dos inibidores .....	41
<b>Figura 3.1</b> - Corpo de prova de aço carbono 1020 .....	46
<b>Figura 3.2</b> - Esquema do ensaio gravimétrico em solução salina não aerada.....	49
<b>Figura 3.3</b> - Sistema utilizado para o ensaio gravimétrico em solução salina não aerada.....	49
<b>Figura 3.4</b> – Equipamentos utilizados nos ensaios eletroquímicos .....	51
<b>Figura 3.5</b> – Célula eletroquímica .....	52
<b>Figura 3.6</b> – Eletrodo de trabalho utilizado nos ensaios eletroquímicos.....	52
<b>Figura 3.7</b> - Curva de Tafel, polarização anódica e catódica .....	54
<b>Figura 3.8</b> –Barras de aço utilizadas nos experimento após limpeza.....	55
<b>Figura 3.9</b> -Barras de aço após a aplicação da pasta a base de silicato de sódio ...	56

<b>Figura 3.10</b> - Esquema visão frontal (a) e superior (b) da forma utilizada para o ensaio .....	57
<b>Figura 3.11</b> - Sistema de forma utilizado na moldagem dos corpos de prova de concreto armado com a régua de plástico que visa simular uma fissura contínua....	58
<b>Figura 3.12</b> – Esquema do ensaio com concreto e as barras de aço com pasta a base de silicato– Barras de aço utilizadas nos experimento após limpeza .....	59
<b>Figura 3.13</b> - Sistema utilizado nos ensaios estáticos.....	59
<b>Figura 4.1</b> - Corpos de prova do ensaio gravimétricos sem inibidor (Branco),no tempo de imersão (A) 2 dias, (B) 15 dias e (C) 40 dias .....	60
<b>Figura 4.2</b> - Corpos de prova do ensaio gravimétrico com inibidor silicato de sódio na concentração de 250 mg/L e sulfato de zinco na concentração 50 mg/L, no tempo de imersão (A) 2 dias, (B) 15 dias e (C) 40 dias .....	61
<b>Figura 4.3</b> - Corpos de prova do ensaio gravimétrico com inibidor silicato de sódio na concentração de 250 mg/L e sulfato de zinco na concentração 100 mg/L, no tempo de imersão (A) 2 dias, (B) 15 dias e (C) 40 dias .....	61
<b>Figura 4.4</b> - Corpos de prova do ensaio gravimétrico com inibidor silicato de sódio na concentração de 250 mg/L e sulfato de zinco na concentração 150 mg/L, no tempo de imersão (A) 2 dias, (B) 15 dias e (C) 40 dias .....	62
<b>Figura 4.5</b> - Corpos de prova do ensaio gravimétrico com inibidor silicato de sódio na concentração de 1000 mg/L e sulfato de zinco na concentração 50 mg/L, no tempo de imersão (A) 2 dias, (B) 15 dias e (C) 40 dias .....	62
<b>Figura 4.6</b> - Corpos de prova do ensaio gravimétrico com inibidor silicato de sódio na concentração de 1000 mg/L e sulfato de zinco na concentração 100 mg/L, no tempo de imersão (A) 2 dias, (B) 15 dias e (C) 40 dias .....	63
<b>Figura 4.7</b> - Corpos de prova do ensaio gravimétrico com inibidor silicato de sódio na concentração de 1000 mg/L e sulfato de zinco na concentração 150 mg /L, no tempo de imersão (A) 2 dias, (B) 15 dias e (C) 40 dias .....	63
<b>Figura 4.8</b> - Corpos de prova do ensaio gravimétrico com inibidor silicato de sódio na concentração de 2000 mg/L e sulfato de zinco na concentração 50mg / L, no tempo de imersão (A) 2 dias, (B) 15 dias e (C) 40 dias. ....	64
<b>Figura 4.9</b> - Corpos de prova do ensaio gravimétrico com inibidor silicato de sódio na concentração de 2000 mg/L e sulfato de zinco na concentração 100mg /LL, no tempo de imersão (A) 2 dias, (B) 15 dias e (C) 40 dias .....	64
<b>Figura 4.10</b> - Corpos de prova do ensaio gravimétrico com inibidor silicato de sódio na concentração de 2000 mg/L e sulfato de zinco na concentração 150mg / L, no tempo de imersão (A) 2 dias, (B) 15 dias e (C) 40 dias .....	65
<b>Figura 4.11</b> - Taxa de corrosão do aço carbono na presença e ausência do inibidor de corrosão, em solução não aerada de NaCl 3,5% para o tempo de imersão de 40 dias .....	67
<b>Figura 4.12</b> - Taxa de corrosão x Imersão – comparativo entre a solução branca e a concentração de 250mg/L de silicato de sódio com adição de 150 mg/L de sulfato de zinco .....	67

<b>Figura 4.13</b> - Taxa de corrosão x Imersão – comparativo entre solução branca e na concentração de 1000mg/L de silicato de sódio com adição de 150 mg/L de sulfato de zinco .....	
<b>Figura 4.14</b> - Taxa de corrosão x Imersão – comparativo entre solução branca e concentração de 2000mg/L de silicato de sódio com adição de 150 mg/L de sulfato de zinco .....	68
<b>Figura 4.15</b> - Curvas de polarização para o aço carbono 1020, em solução de cloreto de sódio 3,5%, na ausência (Branco) e na presença do inibidor silicato de sódio e sulfato de zinco em três diferentes concentrações.....	71
<b>Figura 4.16</b> – Micrografias da superfície da amostra obtidas em microscópio ótico, referentes à formação de pites, solução de 250mg/L de Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> para 50 mg/L de ZnSO <sub>4</sub> (b), solução de 1000mg/L de Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> para 150 mg/L de ZnSO <sub>4</sub> (c) e 2000mg/L de Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> para 150 mg/L de ZnSO <sub>4</sub> (d).....	73
<b>Figura 4.17</b> - Deposição de íons silicato (SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) e íons zinco (Zn <sup>2+</sup> ) na superfície metálica em meio salino não aerado .....	74
<b>Figura 4.18</b> - Formação do filme por adsorção na superfície metálica em meio salino não aerado e alcalino .....	75
<b>Figura 4.19</b> – Aspecto visual das barras de aço carbono revestidas com a pasta a base de silicato de sódio (a e c) e da barra de aço carbono (b) sem aplicação do revestimento logo após a imersão.....	76
<b>Figura 4.20</b> – Aspecto visual das barras após um dia (24 h) de imersão. Barras revestidas (a e c); barra sem revestimento (b) .....	77
<b>Figura 4.21</b> – Aspecto visual das barras após 7 dias(168 h) de imersão. Barras revestidas (a e c); barra sem revestimento (b) .....	77
<b>Figura 4.22</b> – Aspecto visual das barras após 15 dias (360 h) de imersão. Barras revestidas (a e c); barra sem revestimento .....	78
<b>Figura 4.23</b> - Aspecto visual das barras após 45 dias (1080 h) de imersão. Barras revestidas (a e c); barra sem revestimento (b) .....	78
<b>Figura 4.24</b> - Corpo de prova de concreto sem inibidor de corrosão nas barras de aço carbono onde são observados pontos de corrosão .....	80
<b>Figura 4.25</b> - Corpo de prova de concreto com inibidor de corrosão nas barras de aço carbono onde não foram observados pontos de corrosão .....	80
<b>Figura 4.26</b> - Corpo de prova com aditivo inibidor incorporado na massa de concreto onde não foram observados pontos de corrosão na barra de aço carbono .....	81

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> - Reações prováveis durante o processo corrosivo .....	34
<b>Tabela 3.1</b> - Composição química do aço carbono ABNT 1020 .....	45
<b>Tabela 3.2</b> - Características técnicas do silicato de sódio em pó .....	46
<b>Tabela 3.3</b> - Características técnicas do sulfato de zinco em pó .....	47
<b>Tabela 3.4</b> - Características técnicas de pasta Soudal Calofer utilizada como inibidor de corrosão.....	48
<b>Tabela 3.5</b> - Classificação da corrosividade do meio através da taxa de corrosão...	53
<b>Tabela 4.1</b> - Resultados obtidos nos ensaios gravimétricos.....	69
<b>Tabela 4.2</b> – Parâmetros eletroquímicos da solução de NaCl 3,5%, na ausência (branco) e na presença do inibidor em diferentes concentrações.....	72

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

AISI - American Iron and Steel Institute

pH - Potencial de hidrogênio

XRD - X - rays Diffraction

XPS - X - ray Photoelectron Spectroscopy

SEM – Scanning Electron Microscopy

HEDP - Ácido 1-hidroxietileno-1,1-difosfônico

NACE - National Association of Corrosion Engineers

NBR - Norma Brasileira

Ppm - Parte por milhão

CP - Corpo de prova

Ecorr - Potencial de corrosão

Icorr - Intensidade de corrosão

$\Delta E$  - Variação do potencial

$\Delta I$  - Variação da corrente

B - Coeficiente de Stern-Geary

R<sub>p</sub> - Resistência de polarização

E<sub>f</sub> – Eficiência

TC - Taxa de corrosão

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>13</b>
1.1	OBJETIVOS	13
1.1.1	Objetivos gerais	13
1.1.2	Objetivos específicos	13
1.2	JUSTIFICATIVAS	14
1.3	METODOLOGIA	14
1.4	ESTRUTURA DO TRABALHO	15
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>17</b>
2.1	O PROCESSO CORROSIVO	17
2.1.1	Formas de Corrosão	19
2.1.2	Fatores influentes na taxa de corrosão	21
2.2	CORROSÃO DAS ESTRUTURAS DE CONCRETO	26
2.3	MECANISMO DE DESPASSIVAÇÃO DAS ARMADURAS POR AÇÃO DE ÍONS CLORETOS (Cl <sup>-</sup> )	35
2.4	INIBIDORES DE CORROSÃO	37
2.4.2	Mecanismos de ação dos inibidores de corrosão	39
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>42</b>
3.1	MATERIAIS	42
3.2	MÉTODOS	45
3.2.1	Ensaio gravimétricos (Perda de massa)	45
3.2.2	Ensaio eletroquímicos – Curvas de polarização	48
3.2.3	Ensaio estáticos acelerados - Análise visual	52
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>57</b>
4.1	ENSAIOS GRAVIMÉTRICOS - PERDA DE MASSA	57
4.3	PROPOSTA DE MECANISMO DE PROTEÇÃO EXERCIDA PELA ADIÇÃO DE INIBIDOR DE CORROSÃO NA SOLUÇÃO SALINA	70
4.4	ENSAIOS ESTÁTICOS ACELERADOS – ANÁLISE VISUAL	73
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>79</b>
5.1	CONCLUSÕES	79
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>82</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os inibidores de corrosão têm sido utilizados nos mais diversos segmentos industriais, petrolífero, metalúrgico e mecânico nos últimos cem anos, porém sua utilização em estruturas de concreto armado começou tão somente entre as décadas de 50 e 60 (KEPLER et al., 2000; MEDEIROS et al., 2002; VIRMANI, 2002; MAINIER; SILVA, 2004). As primeiras pesquisas realizadas foram de Monfore e Verbek (1960), um marco na literatura mundial; contudo no Brasil, o primeiro trabalho desenvolvido foi de Miranda (1990).

A utilização de aditivos inibidores de corrosão vem crescendo de modo gradual, principalmente, após a década de 90, onde houve uma maior intensificação de estudos por migração, aliada a uma adesão mundial do uso de adições e aditivos no preparo do concreto com a finalidade de aumentar a durabilidade das estruturas (RIBEIRO, 2001; MEDEIROS et al., 2002; GROCHOSKI, 2006).

O crescimento da utilização dos inibidores de corrosão, tanto nas estruturas de concreto armado quanto no concreto protendido é, sobretudo, devido às suas vantagens que são bastante atrativas, dentre elas tem-se o seu preço relativamente baixo e sua fácil utilização na prevenção ou reparo se comparado a outros métodos preventivos, além da alteração não substancial das propriedades físicas e mecânicas da estrutura de concreto (GONZÁLEZ, 1998; HANSSON et al., 1998; LIMA et al., 2001; RIBEIRO, 2001; ARAÚJO, 2004; ORMELLESE et al., 2006).

### 1.1 OBJETIVOS

#### 1.1.1 Objetivos gerais

Os objetivos desse trabalho estão centrados no estudo de um produto inibidor de corrosão a base de silicato de sódio para armaduras de concreto imersas em meio salino, que não cause danos ao meio ambiente, apresente um baixo custo e tenha um alto grau de eficiência.

#### 1.1.2 Objetivos específicos

- Avaliar, por meio de ensaio de perda de massa, a eficiência do inibidor de corrosão silicato de sódio e sulfato de zinco em meio salino.

- Avaliar, por meio de ensaio eletroquímico, a eficiência do inibidor de corrosão silicato de sódio e sulfato de zinco em meio salino.
- Após a realização dos ensaios, buscar no mercado produto a base de silicato de sódio que possa ser testado como inibidor de corrosão por aderência na superfície das barras de aço das estruturas de concreto armado.
- Análise visual da eficiência do produto a base de silicato de sódio em corpos de prova de concreto armado.

## 1.2 JUSTIFICATIVAS

Como justificativas apresentam-se:

- A importância do monitoramento da corrosão, a fim de manter a integridade dos elementos estruturais em concreto armado uma vez que, influenciam diretamente na durabilidade e vida útil das estruturas, resultando na deterioração prematura da estrutura, tornando-se um ramo relevante na área da construção civil.
- A necessidade de se estudar e investir em inibidores de corrosão que apresentem baixo custo, visando à diminuição com os gastos no controle da corrosão.
- A crescente preocupação com o meio ambiente, referente à toxicidade dos inibidores de corrosão.

## 1.3 METODOLOGIA

O modelo apresentado no organograma da Figura 1.1 estabelece a rota de elaboração do desenvolvimento desta pesquisa.

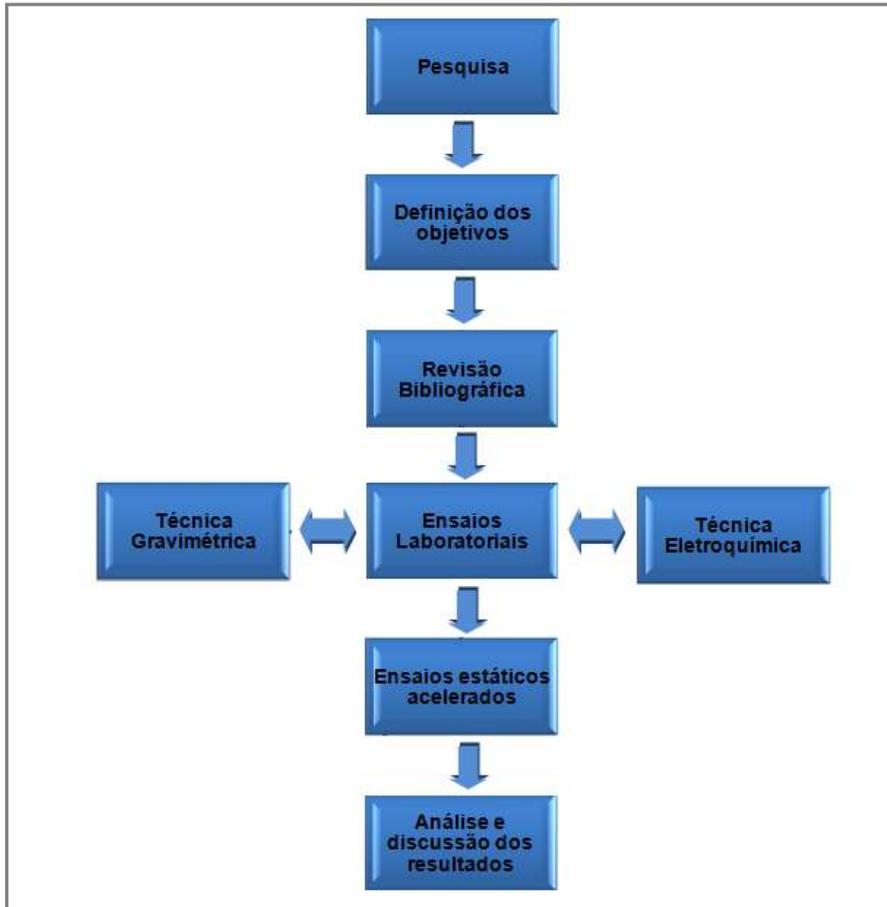


Figura 1.1 - Desenvolvimento da pesquisa  
Fonte: O Autor

#### 1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO

A presente dissertação está organizada em seis capítulos, cujo conteúdo descreve-se a seguir:

- Capítulo 1: Contextualiza a pesquisa e apresenta os objetivos (gerais e específicos), as justificativas e as metodologias aplicadas para o desenvolvimento da dissertação.
- Capítulo 2: Apresenta as informações levantadas pela revisão bibliográfica acerca dos processos corrosivos em estruturas de concreto armado, apresentando os tipos de corrosão, os fatores que influenciam na taxa de corrosão e os tipos de inibidores de corrosão.

- Capítulo 3: Apresentação dos materiais e métodos utilizados para a realização dos experimentos.
- Capítulo 4: Análise e discussão dos resultados obtidos.
- Capítulo 5: Conclusões e proposta para trabalhos futuros
- Capítulo 6: Referências bibliográficas utilizadas na elaboração da dissertação.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 O PROCESSO CORROSIVO

O conceito de corrosão mais aceito universalmente é a aquele que descreve o processo corrosivo como a deterioração de um material, geralmente metálico, causada por ação química ou eletroquímica do meio ambiente em combinação ou não com esforços mecânicos (GENTIL, 2007).

Os danos relacionados à corrosão dos materiais são comuns e são observados nos mais variados ramos da economia (indústrias químicas, petrolíferas, de construção civil, entre outras). Associados a esses danos, estão os prejuízos econômicos que atingem essas atividades, que podem ser diretos: como a substituição de peças ou equipamentos e a manutenção dos processos de proteção e indiretos que estão relacionados com a perda de eficiência, perda do produto, contaminação de produtos, acidentes, mortes, entre outros (GENTIL, 2007).

Alguns aspectos devem ser observados na escolha do material para a utilização em instalações e equipamentos, visando evitar processos corrosivos. Esses aspectos são: o material metálico escolhido. O meio corrosivo que este estará inserido e as condições de operação dos equipamentos ou das instalações a serem projetadas (GENTIL, 2007).

Segundo Scully (1990), existe uma grande diversidade de meios corrosivos, mas a corrosão em meio aquoso é observada com mais frequência. Aproximadamente 80% dos casos de deterioração de instalações ou equipamentos por processos corrosivos estão relacionados a um processo eletroquímico (SCULLY, 1990; GENTIL, 2007).

O processo de corrosão eletroquímico ocorre na presença de água, geralmente na temperatura ambiente, enquanto que na corrosão química, não há necessidade da presença de água e normalmente ocorre em temperaturas elevadas (MERÇON et al., 2004).

A corrosão química ocorre quando um agente químico age diretamente sobre o material. Esse processo corrosivo não envolve transferência de elétrons, ou seja, não há geração de corrente elétrica (FRAUCHES-SANTOS et al., 2014).

A corrosão eletroquímica ocorre com a formação de uma pilha de corrosão. Nesse processo ocorre a transferência de elétrons em um processo espontâneo, ou seja, é gerada pela diferença de potencial natural existente entre os dois metais que constituem a célula eletroquímica. A pilha eletroquímica possui os seguintes componentes (MERÇON et al., 2004; GENTIL, 2007), como demonstra a Figura 2.1, a seguir:

- Anodo: região onde ocorre a reação de oxidação do metal (corrosão), possibilitando a formação e a passagem de íons metálicos positivos para o eletrólito.
- Eletrólito: Condutor iônico ou solução condutora que possibilita passagem da corrente elétrica do anodo para o catodo, através de um circuito externo ou do próprio material.
- Catodo: região onde ocorre a redução do metal, a partir de íons positivos presentes na solução.
- Circuito elétrico: ligação metálica entre as regiões anódicas e catódicas, permitindo a transferência de elétrons, no sentido anodo-catodo.

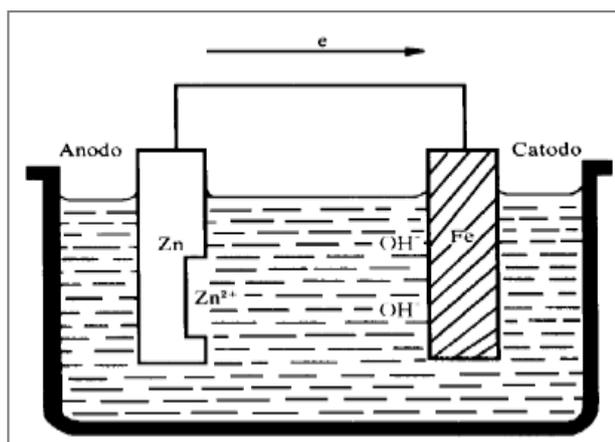


Figura 2.1 - Pilha de corrosão eletroquímica  
Fonte: GENTIL, 1996

Para evitar ou inibir a instalação do processo corrosivo, é necessário que ocorra a inativação da pilha, o que é possível através da remoção de um dos

constituintes da pilha (catodo, eletrólito ou circuito), a exceção do anodo, que é a estrutura metálica a ser protegido (GENTIL, 1996).

Existe a possibilidade do processo eletroquímico de corrosão ocorrer somente com o contato do metal com o eletrólito, ocorrendo reações anódicas e catódicas ao mesmo tempo. Esse processo ocorre na presença de água geralmente na temperatura ambiente (MERÇON et al., 2004).

O processo de corrosão eletrolítica é caracterizado por ser não espontâneo, ou seja, ocorre através da aplicação de uma corrente elétrica ocasionada por potenciais externos. Este processo é identificado em dutos enterrados como oleodutos, gasodutos, minerodutos e cabos telefônicos onde as correntes elétricas de interferência abandonam o seu circuito de origem e passam a circular pelo solo ou pela água. Essas correntes são denominadas de correntes de fuga. Ao atingir as instalações metálicas enterradas, estas correntes causam corrosão em sua superfície, em seguida, as correntes abandonam a estrutura metálica onde então penetram no solo ou na água, retornando ao ponto do circuito metálico original (MAINIER &LETA, 2001).

### **2.1.1 Formas de Corrosão**

A identificação da morfologia da corrosão auxilia muito na elucidação do mecanismo e na aplicação de processos adequados de proteção. Sendo assim, pode-se classificar a corrosão de acordo com a sua forma em: uniforme, por placas, alveolar, puntiforme ou por pite, intergranular (ou intercrystalina), intragranular (ou transgranular ou transcrystalina), filiforme, por esfoliação, grafítica, dezincificação, em torno de cordão de solda e empolamento pelo hidrogênio (GENTIL, 2007).

As formas mais comuns de corrosão que acontecem em água do mar são: uniforme, alveolar, por pites e por placas, que estão ilustradas na Figura 2.2, sendo elas:

- Corrosão uniforme: é a forma mais simples de corrosão, pode ser definida como a deterioração em toda a superfície metálica que se encontra exposta ao meio corrosivo, ocorrendo uma perda uniforme da espessura do metal. Em alguns metais pode ocorrer a formação de uma película protetora sobre sua superfície, sendo esta oriunda do próprio produto de corrosão e que atua

impedindo a degradação do metal ao longo do tempo (SCHWEITZER, 2007; CICEK E AL-NUMAN, 2011);

- Corrosão alveolar: se processa na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos, com fundos arredondados e profundidade menor que seu diâmetro (GENTIL, 1996);
- Corrosão puntiforme ou por pite: é um tipo de corrosão mais observado, sendo extremamente localizada na superfície metálica, onde são formados pontos (pites), que são cavidades cujo fundo apresenta forma angulosa sendo mais profundo que seu diâmetro. (GENTIL, 1996;SCHWEITZER, 2007; CICEK E AL-NUMAN, 2011);
- Corrosão por placas: a corrosão neste caso se encontra em regiões da superfície metálica e não em toda extensão, originando placas com escavações (GENTIL, 1996).

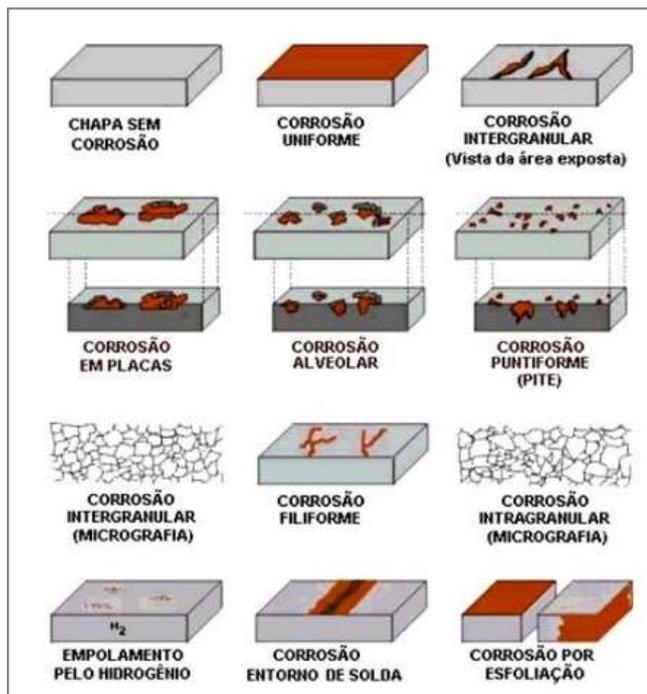


Figura 2.2 - Formas de corrosão  
Fonte: GENTIL,1996

### 2.1.2 Fatores influentes na taxa de corrosão

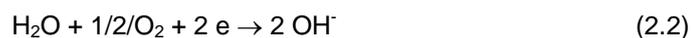
A salinidade é o fator que inicialmente determina a ação corrosiva da água do mar e esta se mantém constante em praticamente todos os oceanos. A água do mar possui uma concentração de cloreto de sódio (NaCl) de aproximadamente de 3,5%.

A velocidade de degradação da superfície de metais, quando submetidos à ação de agentes corrosivos, denominada de taxa de corrosão é influenciada por diferentes fatores. Os principais fatores que interferem na taxa de corrosão de metais em meio salino são: temperatura, pressão, gases dissolvidos (oxigênio e gás carbônico), quantidade de microorganismos, salinidade, velocidade de circulação e pH (GENTIL, 1996; MODESTO, 2008).

No programa experimental proposto, os fatores analisados como variáveis importantes na variação da taxa de corrosão são: oxigênio dissolvido, salinidade e o pH.

#### 2.1.2.1 Oxigênio dissolvido

O oxigênio é um dos gases comumente encontrados na água e verifica-se que em meio aerado, a corrosão é mais severa, ocasionando a oxidação do metal na zona anódica (Equação 2.1) e a redução do oxigênio na zona catódica (Equação 2.2). A Figura 2.3, a seguir, apresenta a velocidade de corrosão em função da concentração do oxigênio dissolvido em água.



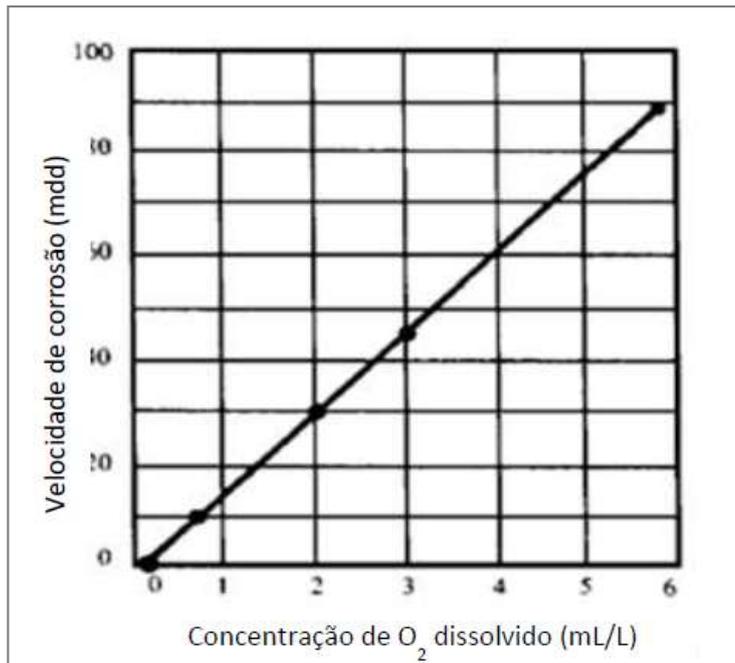


Figura 2.3 - Relação entre oxigênio dissolvido e velocidade de corrosão

Fonte: GENTIL, 2007.

Para alguns metais, como o cobre e o ferro, a eliminação de oxigênio promove a redução significativa da ação corrosiva.

É importante ressaltar que existe uma concentração crítica de oxigênio, acima da qual ocorre a redução na velocidade de corrosão. Esta diminuição está relacionada com o depósito de compostos insolúveis sobre as superfícies metálicas que podem evitar o processo catódico e conseqüentemente o processo corrosivo conforme mostra a seguir, a Figura 2.4 (ROBERGE, 2000; GENTIL, 2007).

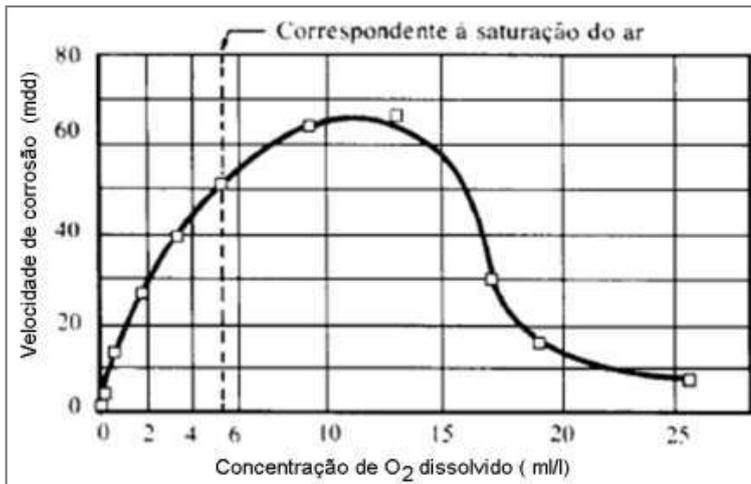


Figura 2.4 - Influência da concentração de oxigênio dissolvido no decréscimo da velocidade de corrosão

Fonte: GENTIL, 2007

#### 2.1.2.2 Salinidade

O processo corrosivo pode ter sua velocidade acelerada ou retardada através da ação dos sais dissolvidos em água.

No caso do ferro em água saturada de ar, em temperatura ambiente, observa-se que a taxa de corrosão inicialmente cresce com a concentração de cloreto de sódio e posteriormente decresce, atingindo o valor máximo a uma concentração de 3% e o valor mínimo a uma concentração de 26% conforme mostra a seguir a Figura 2.5.

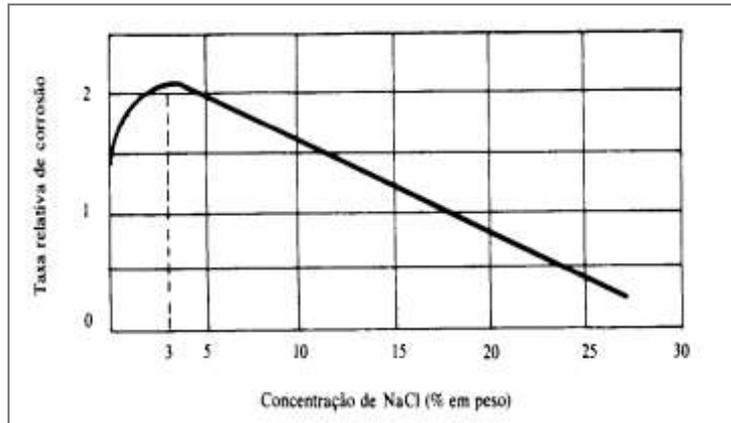


Figura 2.5 - Relação entre a concentração de NaCl (% em peso) e a taxa relativa de corrosão

Fonte: GENTIL, 2007

O cloreto de sódio é responsável por promover um aumento significativo da condutividade e por esta razão é considerado um eletrólito forte. O cloreto de sódio dissolvido atua na aceleração da velocidade de corrosão até a concentração de 3%. O aumento contínuo da concentração de cloreto de sódio, diminui a solubilidade do oxigênio em água o que justifica a redução da taxa de corrosão para concentrações elevadas de NaCl (ROBERGE, 2000; GENTIL, 2007).

#### 2.1.2.3 pH da solução

O processo de corrosão é mais proeminente em soluções ácidas, principalmente em  $\text{pH} < 5$ , tornando-se quase nulo para ferro e suas ligas, em  $\text{pH} > 10$ . O pH da água do mar se apresenta entre os valores 7,2 e 8,6. Desta forma, não é o fator mais influente no processo corrosivo (ROBERGE, 2000; GENTIL, 2007; SCHWEITZER, 2010).

O gráfico da Figura 2.6, a seguir, apresenta a taxa de corrosão do ferro em função do pH.

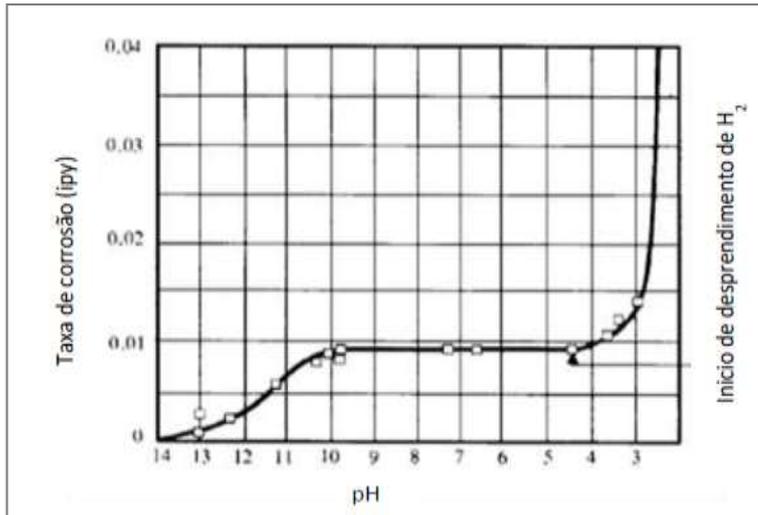


Figura 2.6 - Efeito do pH na taxa de corrosão do ferro

Fonte: GENTIL,2007

#### 2.1.2.4 Temperatura

A análise geral permite dizer que o acréscimo de temperatura acelera o processo corrosivo, pois se têm a redução da polarização e o aumento da condutividade do eletrólito e da velocidade de difusão dos íons. Porém, pode também haver a redução do processo corrosivo, porque ocorre a diminuição da solubilidade do oxigênio ou de outros gases na água (ROBERGE, 2000; SCHWEITZER, 2010).

#### 2.1.2.5 Velocidade de circulação

A velocidade de circulação da água é um fator importante, pois seu aumento, de forma geral, aumenta a taxa de corrosão, porque propicia a remoção das camadas de produtos de corrosão aderentes ao material metálico e que estavam retardando o processo corrosivo. O aumento da velocidade de circulação da água pode arrastar maior quantidade de oxigênio para a região catódica, funcionando como agente despolarizante acelerando o processo corrosivo. Se a velocidade de corrosão for muito pequena, poderá ocorrer a deposição de sólidos e assim aumentará a possibilidade de corrosão por aeração diferencial (BRADFORD & BRINGAS, 1993; WINSTON, 2000).

## 2.2 CORROSÃO DAS ESTRUTURAS DE CONCRETO

Os prejuízos financeiros em decorrência de processos corrosivos de estruturas metálicas e de concreto armado são significativos. Estima-se que, no Brasil, os prejuízos anuais causados com a corrosão chegam a somas equivalentes a 3,5% do PIB, algo em torno de 10 bilhões de dólares. (PORTELLA, 2006). A Figura 2.7, a seguir, apresenta a deterioração de uma estrutura de concreto no mar.



Figura 2.7 - Corrosão de armaduras e degradação de concreto no píer localizado em Ilhabela-SP

Fonte: <<http://www.tecnicas.com.br>>, 2017

Os danos mais comuns associados às estruturas de concreto armado em relação à durabilidade são apresentados na Figura 2.8:

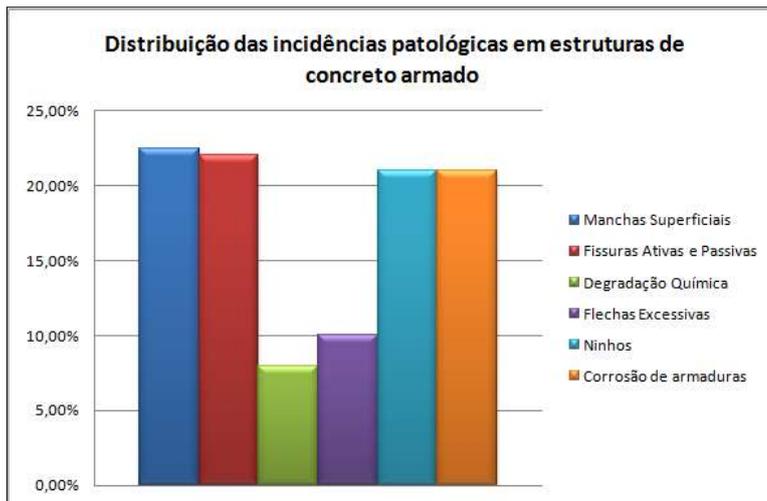


Figura 2.8 - Distribuição das incidências de degradação em estruturas de concreto armado  
Fonte: Adaptado de HELENE, 1993

A existência de agentes agressivos, além dos citados anteriormente ( $O_2$ ,  $Cl^-$ ) influenciam fortemente o início e a velocidade do processo corrosivo, porque atuam diretamente nas reações necessárias ao desenvolvimento do processo, acentuando a diferença de potencial e facilitando a dissolução da camada de passivação. A presença de agentes agressivos no eletrólito tais como: íons sulfetos ( $S^{2-}$ ), os íons cloretos ( $Cl^-$ ), o dióxido de carbono ( $CO_2$ ), o nitrito ( $NO_2^-$ ), o nitrato ( $NO_3^-$ ), o gás sulfídrico ( $H_2S$ ), o cátion amônio ( $NH_4^+$ ), os óxidos de enxofre ( $SO_2$  e  $SO_3$ ), fuligem, etc., podem propiciar a aceleração do processo corrosivo (CASCUDO, 1997; CUNHA; HELENE, 2001; MAINIER et al. 2015).

Após a iniciação do processo corrosivo, tem-se a fissuração do concreto que ocorre em decorrência do aumento de volume dos produtos de corrosão, que podem chegar à ordem de 6 a 10 vezes do volume inicial, podendo gerar tensões internas que podem variar de 15 MPa a 40MPa (Figura 2.9). Esta tensão gerada pode contribuir para a aceleração do processo corrosivo. Logo, quando há indicações externas do processo corrosivo, normalmente parte da armadura já se encontra comprometida.

Outra consequência do processo corrosivo, além das fissuras, é a redução da aderência aço-concreto devido à natureza expansiva dos produtos de corrosão

(CALEGARI, 1973; CÂNOVAS, 1984; MEHTA; MONTEIRO, 1994; LIMA, 1996; CASCUDO, 1997; RIBEIRO, 2001; HOPPE, 2005).

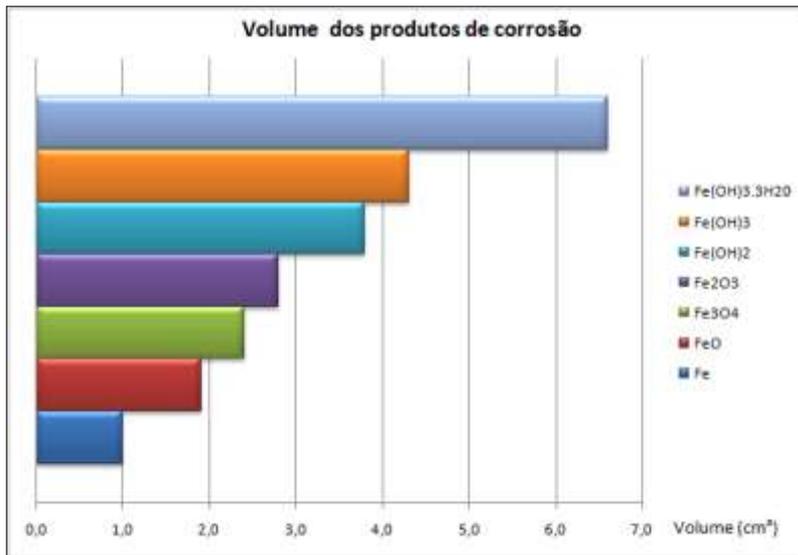


Figura 2.9 - Volume dos produtos de corrosão

Fonte: Adaptado de CASCUDO, 1997

Em condições ideais, o concreto confere às armaduras grande proteção contra a corrosão: proteção física por meio do cobrimento, que dificulta a penetração de agentes agressivos do meio e química, devido ao pH elevado do extrato aquoso em torno de 12,5 a 13,5 que é um fator determinante para a formação de uma camada protetora de caráter passivo que envolve a armadura. A camada protetora é formada posteriormente ao início da hidratação do cimento e é composta por óxido de ferro, que apresenta diferentes substâncias, entre elas o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Magnetita) e o  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Maghemita). O filme passivo é muito aderente e delgado, submicroscópico, sua espessura varia de  $10^{-3}$  a  $10^{-1}\mu\text{m}$ . No caso da película passivadora ser destruída tanto pela chegada da frente de carbonatação ou pela ação deletéria de cloretos, ou ainda pela ação simultânea de ambos os fatores, a armadura provavelmente ficará vulnerável ao fenômeno da corrosão (GOUDA, 1966; HELENE, 1986; ANDRADE, 1992; HELENE, 1993; CASCUDO, 1997; NEVILLE, 1997; HOPPE, 2005).

O diagrama de equilíbrio termodinâmico, desenvolvido por Pourbaix (1976), visa estabelecer para cada metal as condições de pH e potencial onde o material se

corrói, passiva ou permanece imune ao processo corrosivo conforme mostra a Figura 2.10.

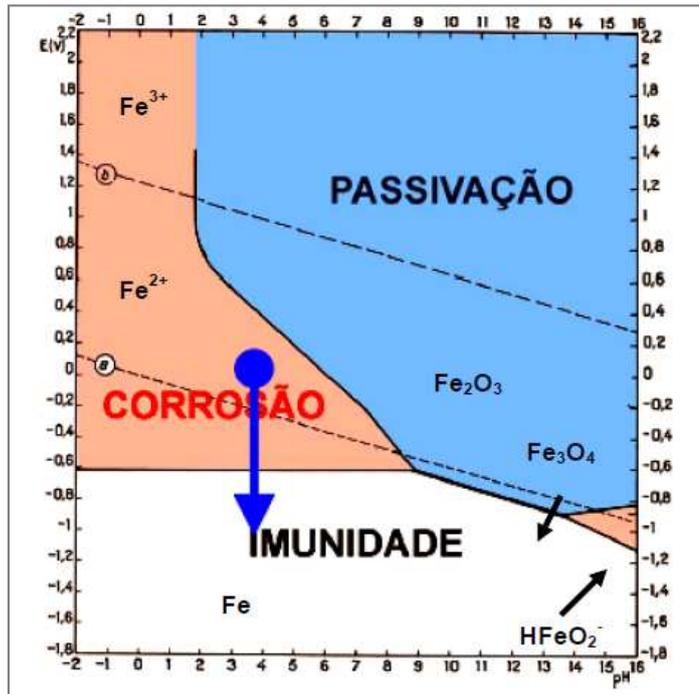


Figura 2.10 - Diagrama de equilíbrio termodinâmico. Potencial x pH do sistema Fe-H<sub>2</sub>O a 25°C, onde tem-se o diagrama simplificado

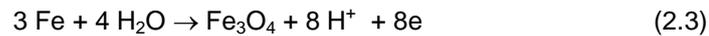
Fonte: POURBAIX, 1976; PAGE, 1988; OLIVEIRA, 2005.

As três regiões distintas do diagrama de Pourbaix podem ser assim explicadas (HELENE 1993):

- Imunidade: Região onde é impossível a ocorrência de corrosão. O potencial de eletrodo nesta região é menor que -0,600 V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio;
- Passivação: Região do diagrama que apresenta as condições em que são formadas as películas passivadoras. As duas retas tracejadas paralelas e oblíquas representam a região de estabilidade da água, sendo que acima delas é o domínio do oxigênio e abaixo o do hidrogênio;
- Corrosão: Região do diagrama que representa as condições para ocorrência da corrosão.

Sendo assim, atendendo as condições básicas, a corrosão desenvolve-se com a presença das seguintes reações (GENTIL,1996; LIMA, 1996; CASCUDO, 1997; HOPPE,2005):

- a) O processo anódico (regiões onde se estabelece a corrosão) ocorre na superfície do metal, onde há perda de elétrons devido às reações de dissolução do metal (oxidação). As reações principais são (Equações 2.3 e 2.4):



- b) O processo catódico ocorre na interface entre o metal e o eletrólito e depende da oferta de oxigênio dissolvido e do pH da interface metal-eletrólito. Nas regiões catódicas ocorrem as reações de redução do oxigênio (ganho de elétrons). A reação de maior interesse é (Equação 2.5):



A formação do filme de óxidos de ferro ocorre na superfície da barra ou no eletrólito, resultado de uma série de reações que podem ocorrer sucessivamente com formação de complexos intermediários e transitórios que dependem da temperatura, dos compostos presentes e das condições de exposição. A Equação 2.6 apresenta o primeiro composto de hidróxido de ferro formado, enquanto que a Equação 2.7 apresenta a simplificação da reação final (HELENE 1993).



Na Figura 2.11 apresenta-se o modelo simplificado da célula de corrosão das armaduras em estruturas de concreto armado.

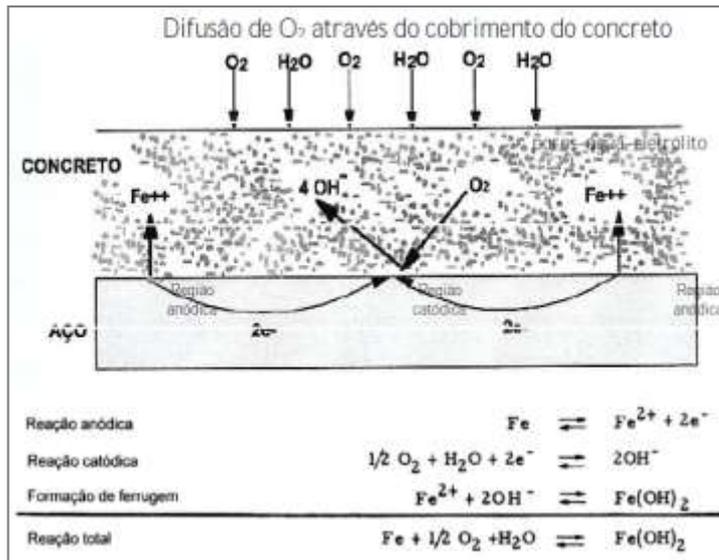


Figura 2.11 - Modelo simplificado célula de corrosão  
Fonte: Adaptado de HELENE, 1986

As possíveis reações desencadeadas durante o processo corrosivo em armaduras de concreto são apresentadas na Tabela 2.1 (POPOVICS, 1983).

Tabela 2.1 - Reações prováveis durante o processo corrosivo

Reações prováveis durante o processo corrosivo		
Região	Reação provável	Característica do produto formado
Zona anódica	$2Fe \rightarrow 2Fe^{2+} + 4e^-$	-
Zona catódica	$2H_2O + O_2 + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	-
Superfície da barra ou eletrólito	$2Fe^{2+} + 4OH^- \rightarrow 2Fe(OH)_2$	Hidróxido ferroso, fracamente solúvel, de cor marrom
	$2Fe^{2+} + 4OH^- \rightarrow 2FeO \cdot H_2O$	Óxido ferroso hidratado, expansivo de cor marrom
	$4Fe(OH)_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_3$	Hidróxido férrico, expansivo, avermelhado
	$3Fe + 8OH^- \rightarrow Fe_3O_4 + 8e^- + 4H_2O$	Óxido de característica mista - férrico e ferroso
	$4Fe(OH)_2 + 2H_2O + O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 \cdot 6H_2O$	Óxido férrico hidratado, expansivo

Fonte: POPOVICS, 1983

Tuutti (1982) desenvolveu um modelo de vida útil que representa o processo corrosivo das armaduras em estruturas de concreto armado. A Figura 2.12, a seguir, apresenta o processo corrosivo dividido em dois períodos: o de iniciação, que

corresponde ao intervalo de tempo entre a execução da estrutura e a despassivação da armadura e o de propagação, referente ao desenvolvimento da corrosão até o aparecimento de um processo corrosivo considerado grave (HELENE, 1993).



Figura 2.12 - Representação esquemática do modelo de vida útil  
Fonte: TUUTTI, 1982

Na fase de iniciação, os dois fatores desencadeantes são: a redução da alcalinidade e a presença de cloretos. Estes fatores são responsáveis pela determinação do tipo de corrosão que será desenvolvida, que pode ser generalizada (carbonatação), localizada por pite (cloretos) ou sob tensão fraturante (esta ocorre geralmente em concreto protendido e não possui uma causa direta bem conhecida). A duração da fase de iniciação é determinada principalmente pela difusibilidade, permeabilidade e sucção capilar de gases ou líquido. A fase de iniciação tem sua duração equivalente à estimativa da vida útil de projeto (período de tempo necessário para a despassivação da armadura da estrutura), quanto à corrosão (HELENE, 1993). A Figura 2.13 apresenta os tipos de corrosão e os principais fatores que as provocam (ANDRADE, 1992; CASCUDO, 1997).

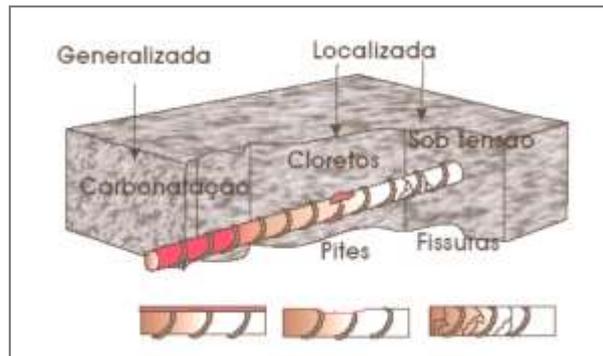


Figura 2.13 - Diferentes manifestações de corrosão  
 Fonte: CASCUDO, 1997; POLITO, 2006

A fase de propagação depende de fatores como: penetração de oxigênio até a superfície da armadura, teor de umidade e ainda temperatura e resistividade elétrica que além de influenciarem, controlam o processo corrosivo. A fase de propagação é acelerada principalmente pelo teor de umidade, pois é esta quem determina a resistividade elétrica e a disponibilidade de oxigênio (CASCUDO, 1997; ABREU, 1998; HOPPE, 2005). Neste período têm-se as seguintes situações (HELENE, 1993) e corroboradas com as Figuras 2.14 e 2.15:

- Vida útil de serviço ou de utilização: Período de tempo que vai até o momento em que aparecem as primeiras manchas na superfície do concreto, ou ocorrem fissuras no concreto de cobrimento, ou ainda quando há o destacamento do concreto de cobrimento. É muito variável de um caso para outro, pois depende das exigências associadas ao uso da estrutura;
- Vida útil total ou última: Período de tempo que vai até a ruína ou colapso parcial ou total da estrutura. Corresponde ao período de tempo no qual há uma redução significativa da seção transversal resistente da armadura ou uma perda importante da aderência armadura / concreto, podendo acarretar o colapso parcial ou total da estrutura;
- Vida útil residual: Período de tempo em que a estrutura ainda será capaz de desempenhar suas funções, contado nesse caso a partir de uma data qualquer, correspondente a uma vistoria. Essa vistoria e diagnóstico podem ser efetuados a qualquer instante da vida em uso da estrutura. O prazo final, nesse caso, tanto pode ser o limite de projeto, o limite das condições de

serviço, quanto o limite de ruptura, dando origem a três possíveis vidas úteis residuais.

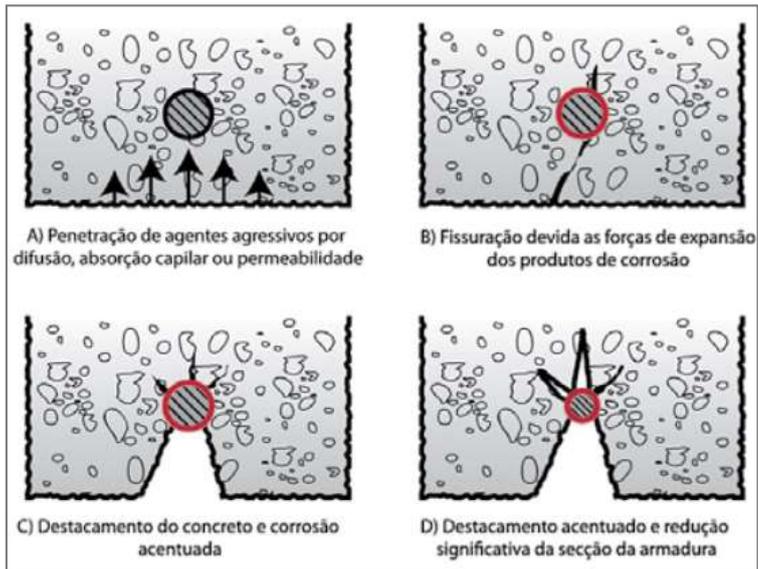


Figura 2.14 – Evolução esquemática da deterioração de estruturas de concreto por corrosão de armaduras  
Fonte: HELENE, 1986

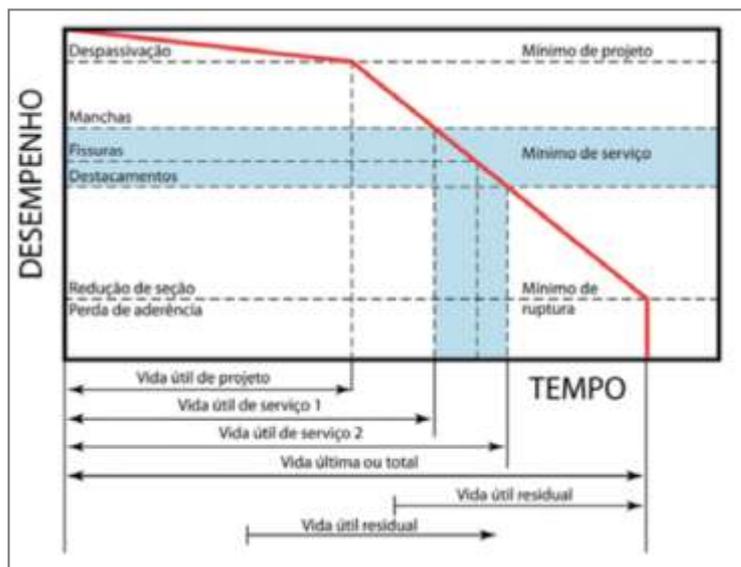


Figura 2.15 – Conceituação de vida útil das estruturas de concreto tomando por referência o fenômeno de corrosão de armaduras

Fonte: HELENE, 1997

### 2.3 MECANISMO DE DESPASSIVAÇÃO DAS ARMADURAS POR AÇÃO DE ÍONS CLORETO (CL<sup>-</sup>)

Os diversos estudos desenvolvidos no meio científico sobre a durabilidade das estruturas de concreto, evidenciam que a corrosão das armaduras provocada pela ação de íons cloreto é um dos danos mais graves que podem ocorrer em uma estrutura (HELENE, 1986; LIMA, 1996; FERREIRA, 2000; ANDRADE, 2001; CRIVELARO, 2002).

O meio científico ainda não conseguiu estabelecer o mecanismo de atuação dos íons cloreto, nem compreender seu comportamento dentro da estrutura de concreto. Este fato ocorre, devido às diversas formas que os íons cloreto podem alcançar o interior da massa de concreto: alcance por adição no ato do amassamento ou após endurecimento. No processo de amassamento, o uso de aditivos que possuem cloro em sua composição incorpora íons cloreto à massa de concreto, assim como agregados e a água de amassamento utilizada. São denominados de *incorporados*, os íons cloreto introduzidos no momento da mistura dos materiais.

Posteriormente ao processo de endurecimento, pelo fato da estrutura de concreto ser constituída de material poroso, permite que os íons cloreto originários do meio externo, como é o caso das áreas industriais, regiões marinhas, águas contaminadas, penetrem no concreto através da rede de poros capilares existente na estrutura, alcançando a armadura e desencadeando o processo corrosivo.

Posteriormente a incorporação dos íons cloreto nas estruturas de concreto armado, estes podem se apresentar no interior da estrutura de diferentes formas (BAKKER, 1988; LIMA, 1990; FERREIRA, 2000; ANDRADE, 2001; MORENO et al., 2001):

- Combinados quimicamente com os compostos presentes no cimento (C3A e C4AF), dando origem aos cloroaluminatos. O íon cloreto não está disponível para promover a despassivação das armaduras no concreto na forma combinada. Assim, quanto maior a concentração de C3A contido nos cimentos, melhor será fixação dos cloretos diminuindo a probabilidade de despassivação das armaduras;
- Adsorvidos fisicamente na superfície da estrutura de concreto;

- Livres na solução intersticial da estrutura de concreto. Desta forma, o cloreto pode penetrar através do cobrimento do concreto sem interagir com os componentes provenientes da hidratação do cimento. Esta forma de penetração dos íons cloreto é mais nociva à durabilidade de uma estrutura, uma vez que ao atingir a armadura pode ocasionar a sua despassivação.

A Figura 2.16, a seguir, representa esquematicamente as três possibilidades de ocorrência de  $\text{Cl}^-$  nas estruturas de concreto.

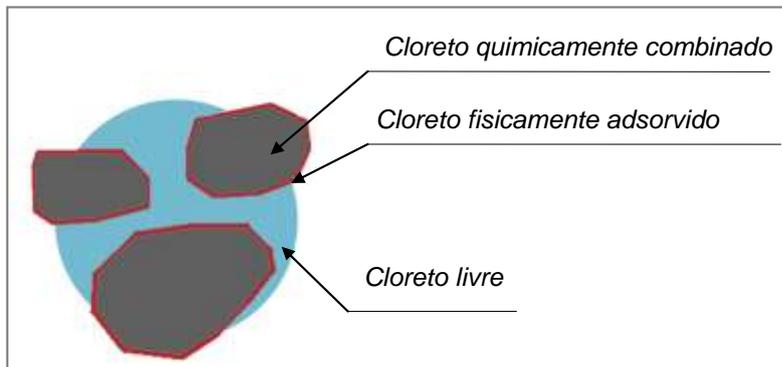


Figura 2.16- Formas de ocorrência de íons cloretos na estrutura do concreto  
Fonte: Adaptado de CASCUDO, 1997; FERREIRA, 2003

Existem, segundo o relatório do ACI222(1985), três teorias aceitas que visam explicar qual o efeito dos íons cloreto no mecanismo de despassivação das armaduras de estruturas de concreto:

- Teoria do filme de óxidos: Através dos poros ou fissuras existentes no concreto, os íons cloreto penetram no filme de óxido passivante formado na superfície na barra de aço e podem dispersar-se coloidalmente neste filme, promovendo o ataque do aço;
- Teoria da adsorção: Na superfície do aço, os íons cloreto são adsorvidos juntamente com o oxigênio dissolvido no eletrólito ou com íons hidroxilas. Os íons cloreto hidratados propiciam a hidratação do ferro, promovendo sua dissolução;
- Teoria do complexo transitório: Os íons cloretos ( $\text{Cl}^-$ ) competem com os ânions hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) para a produção de compostos ferrosos de corrosão, denominados complexos transitórios. O complexo solúvel de cloreto de ferro formado, pode se difundir a partir do ânodo em direção ao cátodo, danificando

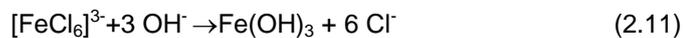
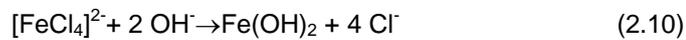
a camada protetora de hidróxido ferroso  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , promovendo a manutenção do processo corrosivo;

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 2.8 e 2.9 indicam os íons cloretos que migram em direção ao anodo:



Posteriormente, ocorrem reações de hidrólise, equações 2.10 e 2.11, com formação de outros produtos de corrosão mais estáveis:



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 é consumida 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.

## 2.4 INIBIDORES DE CORROSÃO

Os inibidores são classificados de vários modos sob o ponto de vista dos mais variados pesquisadores: quanto a sua constituição química, mecanismo de polarização ou ação, teor crítico, comportamento, métodos de aplicação e sistemas

de proteção (Figura 2.17). Na sequência deste item, são tecidas considerações sobre os inibidores à luz dessas diversas formas de classificação.



Figura 2.17- Classificação dos inibidores

Fonte: A partir de informações de ANDRADE, 1992; VILORIA; VERA, 1994; NMAI, 1994; GENTIL, 1996).

### 2.4.1 Composição Química

A classificação dos inibidores de corrosão com base na composição química é realizada através da identificação da natureza do inibidor: orgânica ou inorgânica. Grande parte dos inibidores disponíveis no mercado foi desenvolvida de forma empírica, e muitos são produzidos sob patente, não sendo possível conhecer sua composição química (MEDEIROS et al., 2002; GONÇALVES et al., 2003, ARAÚJO, 2004). Diversos compostos orgânicos e inorgânicos têm sido utilizados para controle do processo corrosivo em diferentes meios agressivos (RIVERA et al., 2002).

#### 2.4.1.1 Inibidores orgânicos

As indústrias de óleo e gás costumam utilizar os inibidores orgânicos para controle da corrosão. Para uso na construção civil, mais precisamente em estruturas de concreto armado, os inibidores orgânicos só foram desenvolvidos a partir da década de 90 (NMAI et al., 1992).

Aminas e ésteres são os principais inibidores orgânicos existentes no mercado. Eles conferem proteção pela adsorção e formação de um filme monomolecular na superfície da armadura e podem até retardar a chegada de íons cloretos na armadura. (KEPLER et al., 2000; SMITH; VIRMANI, 2000; MORRIS; VÁSQUEZ, 2001; ARAÚJO, 2004; NMAI, 2004; FREIRE, 2005).

Como exemplos de inibidores orgânicos podem ser citados as aminas, os ésteres solúveis em água, o benzoato de sódio, o benzotriazol, o formaldeído e os ácidos carboxílicos solúveis em água (GONÇALVES et al., 2003; NMAI, 2004).

#### 2.4.1.2 Inibidores Inorgânicos

Os inibidores inorgânicos mais comuns no mercado são os nitritos. Estes inibidores são estudados desde a década de 50. Como inibidores inorgânicos podem ser citados o nitrito de sódio e cálcio, o cloreto estânico, o cromato de potássio, o molibdato de sódio e o fluorofosfato de sódio (SMITH; VIRMANI, 2000; ARAÚJO, 2004).

### **2.4.2 Mecanismos de ação dos inibidores de corrosão**

Os inibidores podem ser agrupados de acordo com os seguintes mecanismos de atuação: (a) formação de camadas de barreira; (b) oxidação por passivação da superfície; e (c) influenciando o ambiente em contato com o metal (MAILVAGANAM; 1984).

#### 2.4.2.1 Inibidores anódicos

Os inibidores anódicos são definidos como os que atuam na repressão das reações anódicas, ou seja, retardam ou impedem a reação do ânodo. De uma forma geral, este tipo de inibidor atua reagindo com o produto de corrosão inicialmente formado, dando origem a um filme aderente e extremamente insolúvel na superfície do metal, ocorrendo à polarização anódica (GENTIL, 1996; BENTUR et al., 1997; BATIS; PANTAZOPOULOU, 2000; KEPLER et al., 2000; MEDEIROS et al., 2002; SALVADOR, 2002; BALLEZ, 2004; DOUCHE-PORTANGUEN et al., 2005; FREIRE, 2005).

Os inibidores anódicos são os mais eficazes que os catódicos, sendo esta a principal razão pela maior utilização deste tipo de inibidor (ALONSO, 1986).

Como exemplos de inibidores anódicos podem ser citados os nitritos que são os mais utilizados, uma vez, que apresentam uma maior eficácia para inibir a ação corrosiva dos íons cloretos sobre as armaduras (ALONSO, 1986; LIMA, 1996; GU; BEAUDOIN, 1998; KEPLER et al., 2000; RIBEIRO, 2001; MEDEIROS et al., 2002; FREIRE, 2005).

#### 2.4.2.2 Inibidores catódicos

Os inibidores catódicos são definidos como os que atuam na repressão das reações catódicas. Os íons metálicos fornecidos por essas substâncias são capazes de reagir com a alcalinidade catódica, originando compostos insolúveis. Esses compostos insolúveis envolvem a área catódica e dificultam a difusão do oxigênio e a condução de elétrons, inibindo dessa forma o processo catódico.

O mecanismo utilizado pelos inibidores catódicos para controle do processo corrosivo é obtido através do deslocamento do potencial de corrosão para valores mais negativos, além de aumentar o pH do meio e atenuar a solubilidade do íon ferro (GU; BEAUDOIN, 1998). Dentre os inibidores catódicos comumente utilizados, os mais eficientes são os sulfitos, as hidracinas, os sais de cálcio e magnésio, o óxido de alumínio, os hidróxidos de sódio e os carbonatos de sódio (BENTUR et al., 1997; LIMA, 1996; RIBEIRO, 2001).

Os sulfatos de zinco, magnésio e níquel são utilizados como inibidores catódicos, uma vez que os íons  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  formam com as hidroxilas,  $OH^-$ , na área catódica, os respectivos hidróxidos insolúveis:  $Zn(OH)_2$ ,  $Mg(OH)_2$  e  $Ni(OH)_2$ , interrompendo ou dificultando o processo corrosivo (GENTIL, 1996; FREIRE, 2005; RIBEIRO, 2001).

Apesar das vantagens apresentadas para utilização dos inibidores catódicos, estes não são comumente utilizados. Uma das possíveis explicações para este fato é que os produtos de reação dos inibidores catódicos não possuem boa aderência na superfície do metal quando comparados com os inibidores anódicos (GRIFFIN, 1978).

### 2.4.2.3 Inibidores mistos

Os inibidores de adsorção, como também são conhecidos os inibidores mistos, atuam através do mecanismo de películas protetoras podendo ser adsorvidos tanto na superfície do metal quanto na película passivadora, formando assim uma camada contínua e protetora tornando possível a proteção tanto nas áreas catódicas quanto nas anódicas. Desta forma, tem-se um efeito de proteção maior do que a soma dos efeitos individuais proporcionados pelas substâncias anódicas e catódicas (GENTIL, 1996; BATIS; PANTAZOPOULOU, 2000; CARDOSO et al., 2005; DOUCHE-PORTANGUEN, 2005; FREIRE, 2005; RIBEIRO, 2001).

Os inibidores mistos atuam reprimindo tanto as reações anódicas quanto as catódicas, possibilitando o deslocamento do potencial de corrosão em ambas as direções, ou seja, o potencial de corrosão pode ser alterado para direção negativa ou positiva (GU et al;1998).

Existem algumas substâncias que têm a capacidade de formar películas protetoras, interferindo na atividade eletroquímica. Nessa classificação estão substâncias orgânicas com grupos fortemente polares, que dão lugar à formação de películas por adsorção. Dentre elas podem ser citadas os colóides, aldeídos, aminas, compostos heterocíclicos nitrogenados, polifosfatos e uréia (GENTIL, 1996; KEPLER et al.,2000;CARDOSO et al., 2005).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será apresentada a descrição dos materiais utilizados, assim como os métodos utilizados para o desenvolvimento da parte experimental:

- Ensaios gravimétricos (perda de massa) - para determinação da taxa de corrosão e eficiência do inibidor testado (inibidor de corrosão em solução de NaCl 3,5%);
- Ensaios eletroquímicos - determinação das curvas de polarização para a obtenção dos parâmetros eletroquímicos (Inibidor de corrosão em solução de NaCl 3,5%)
- Ensaios estáticos acelerados - análise visual de pasta inibidora através de corpos de prova, barras de aço e estruturas de concreto armado, após intervalo de tempo em meio salino (inibidor aderido à superfície do aço e incorporado a massa de concreto).

#### 3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados como corpos de prova (CP) nos ensaios de perda de massa e ensaios eletroquímicos são discos de aço carbono ABNT 1020, cuja composição química é apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Composição química do aço carbono ABNT 1020

Composição Química (%)			
C	Mn	P	S
0,18 - 0,23	0,30 - 0,60	0,04	0,05

Os corpos de prova utilizados nos ensaios de perda de massa apresentaram dimensões aproximadas de 0,19cm de espessura, 2,60 cm de diâmetro externo, 0,80 cm de diâmetro interno e área superficial de 2,17 cm<sup>2</sup>, como mostra, a seguir, a Figura 3.1.



Figura 3.1 - Corpo de prova de aço carbono 1020

Fonte: O Autor

O meio corrosivo utilizado nos ensaios gravimétricos e eletroquímicos foi uma solução de cloreto de sódio (NaCl) 3,5% (% em massa) e pH entre 7,2 – 8,0. Foi utilizado o cloreto de sódio bruto, evaporado naturalmente das salinas do Rio Grande do Norte, visando representar água do mar sintética com a presença de cloreto de magnésio (MgCl<sub>2</sub>) e cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>).

A substância utilizada como inibidor de corrosão foi o silicato de sódio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) em pó com as seguintes características típicas apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Características técnicas do silicato de sódio em pó – FISPQ UNICAMP

<b>Teor de Na<sub>2</sub>O (%)</b>	<b>25,30 – 28,30</b>
<b>Teor de SiO<sub>2</sub>(%)</b>	50,90 – 54,70
<b>Relação % SiO<sub>2</sub> / % Na<sub>2</sub>O</b>	1,95 – 2,15
<b>Teor de Sólidos (%)</b>	76,20 – 83,00
<b>Perda por Ignição (%)</b>	20,00 – 22,00
<b>pH</b>	>11.00

A solução de silicato de sódio também foi adicionado sulfato de zinco em pó (ZnSO<sub>4</sub>) com as seguintes características típicas apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Características técnicas do sulfato de zinco em pó – FISPQ UNICAMP

<b>Forma</b>	<b>Pó cristalino</b>
<b>Cor</b>	Branco
<b>pH</b>	4,0 – 5,2
<b>Solubilidade em água</b>	350 g/L
<b>Decomposição térmica</b>	~ 600°C
<b>Densidade</b>	3,54(anidro); 1,97(hidratado)

Na decapagem dos corpos de prova, após os ensaios gravimétricos, foi utilizada uma solução de ácido clorídrico 5 % (em volume) com adição de álcool propargílico 1% como inibidor de corrosão, com base na norma ASTM G31-72 (ASTM, 2004).

Nas composições dos corpos de prova de concreto armado, os materiais utilizados foram: cimento + agregado graúdo (de massa específica convencional e leve) + agregado miúdo (areia) + água e barras de aço nervuradas GERDAU de 8mm de diâmetro.

Para execução dos ensaios, foram confeccionados corpos-de-prova de concreto com materiais comumente utilizados em obras da região de Niterói. A seguir, são apresentadas as características típicas dos materiais utilizados na dosagem do concreto estrutural.

- Cimento: Foram confeccionados três corpos de prova de concreto utilizando-se o cimento Portland comum tipo CPI - 40 RS.
- Agregado graúdo: Foram empregadas britas de gnaisse, com dimensão máxima característica de aproximadamente 19 mm. (NBR 7217/ ABNT 1987, NBR 7251/ ABNT, 2005).
- Agregado miúdo: A areia de dimensão máxima característica de 2,80 mm e módulo de finura de 2,70 aproximadamente.
- Água: Foi utilizada água potável disponível na rede de abastecimento da UFF.
- Inibidor de corrosão: O inibidor de corrosão utilizado nas barras de aço foi uma pasta selante a base de silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) da marca Soudal, utilizada para vedações. As características técnicas do produto encontram-se na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Características técnicas da pasta SOUDAL CALOFER utilizada como inibidor de corrosão – Ficha técnica SOUDAL

<b>Base</b>	<b>Silicato de sódio</b>
<b>Consistência</b>	Pasta estável
<b>Cor</b>	Preta
<b>Sistema de Cura</b>	Secagem física
<b>Densidade</b>	1,82 g/mL
<b>Temperatura de serviço</b>	Máximo 1500° C
<b>Movimento máximo admissível</b>	Insignificante

Na dosagem de um dos corpos de prova, foi utilizada a pasta de silicato de sódio e o sulfato de zinco, correspondendo a 3% da massa.

## 3.2 MÉTODOS

### 3.2.1 Ensaios gravimétricos (Perda de massa)

Os corpos de prova foram previamente tratados através do polimento com três lixas de diferentes granulações sendo estas 150, 320 e 400, a fim de garantir a homogeneidade da superfície do metal. Em seguida foram lavados com água corrente, desengordurados com álcool etílico e acetona, secados em corrente de ar quente. Após atingirem a temperatura ambiente, os corpos de prova foram pesados com precisão de quatro casas decimais.

Os ensaios gravimétricos foram realizados em trinta recipientes de vidro com tampa rosqueada de plástico com capacidade de 80 mL cada. Para cada solução foram utilizados três frascos contendo três corpos de prova cada.

Os corpos de prova foram fixados em arames revestidos de plástico no interior do recipiente por ganchos localizados nas extremidades do bocal conforme mostram, a seguir, as Figuras 3.2 e 3.3.

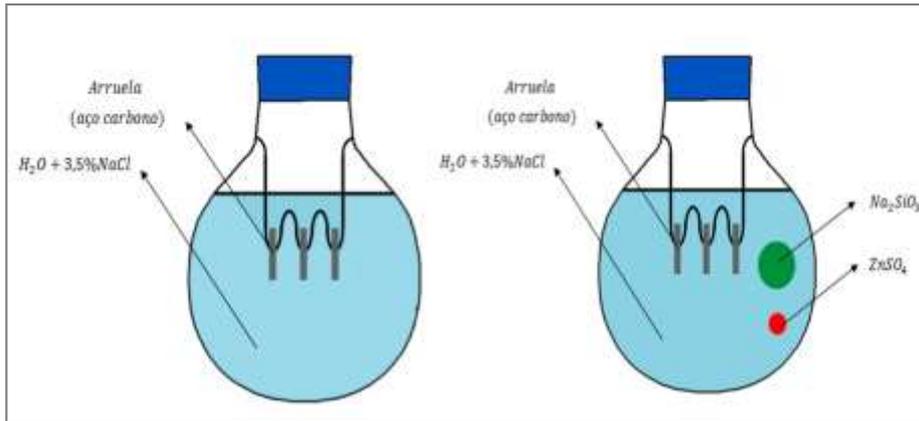


Figura 3.2 - Esquema do ensaio gravimétrico em solução salina não aerada

Fonte: O Autor



Figura 3.3 - Sistema utilizado para o ensaio gravimétrico em solução salina não aerada

Fonte: O Autor

O ensaios foram realizados em solução de NaCl 3,5% a um volume de 80mL, na ausência e na presença do inibidor de corrosão. As concentrações do silicato de sódio testadas foram de 250, 1000, 2000 mg/L. Para cada concentração do inibidor base silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) foram realizadas adições de 50, 100 e 150 mg/L de sulfato de zinco ( $\text{ZnSO}_4$ ). Os tempos de imersão foram de 2 dias, 15 dias, 40 dias e 60 dias e a temperatura mantida a 25°C.

Ao final de cada ensaio gravimétrico os corpos de prova foram fotografados para uma posterior análise. Em seguida, os corpos de prova foram limpos com ajuda de uma escova de cerdas macias e lavados com água corrente. Posteriormente, os corpos de prova foram submetidos à decapagem química, sendo estes imersos na solução de ácido clorídrico 5% com álcool propargílico 1% por 1 minuto, a fim de remover os óxidos depositados na superfície metálica, bem como o filme protetor formado pelo inibidor. Após a decapagem, os corpos de prova foram lavados novamente com água corrente, seguido de álcool etílico e acetona, secos em corrente de ar quente. Por fim, os corpos de prova foram pesados e as taxas de corrosão e as eficiências foram calculadas de acordo com as Equações 3.1 e 3.2, respectivamente. Como resultado utilizou-se a média aritmética das taxas de corrosão obtidas para dois corpos de prova.

$$TC = \frac{K.W}{At.\rho} \quad (3.1)$$

Onde:

$TC$  = Taxa de corrosão, em mm/ano;

$K$  = constante (para mm/ano =  $8,76 \times 10^4$ );

$W$  = perda de massa, em g;

$A$  = área, em  $\text{cm}^2$ ;

$t$  = tempo de exposição, em horas;

$\rho$  = massa específica, em  $\text{g/cm}^3$  (para o aço carbono o valor é de  $7,86\text{g/cm}^3$ ).

$$Ef = \left( \frac{T_s - T_c}{T_s} \right) \times 100 \quad (3.2)$$

Onde:

$E_f$  = eficiência em porcentagem;

$T_s$  = taxa de corrosão sem inibidor (branco);

$T_c$  = taxa de corrosão com inibidor.

A avaliação das taxas de corrosão dos corpos de prova de aço carbono submetidos ao meio corrosivo salino com e sem adição de inibidor é feita com base na norma NACE- RP-07-75 (NACE, 2005), que classifica a corrosividade dos meios em relação às taxas de corrosão, sendo representada, a seguir, pela Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Classificação da corrosividade do meio através da taxa de corrosão

Taxa de corrosão uniforme (mm/ano)	Corrosividade
< 0,025	Baixa
0,025 a 0,12	Moderada
0,13 a 0,25	Alta
> 0,25	Severa

Fonte: NACE RP 07-75, 2005

### 3.2.2 Ensaios eletroquímicos – Curvas de polarização

Para obtenção das curvas de polarização anódica e catódica foi utilizado um Potenciostato – Galvanostato,  $\mu$ AutolabType III, por meio da técnica potencioestática. Os ensaios foram realizados em uma célula de vidro com capacidade de 300 mL contendo o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), o contra-eletrodo de platina, o eletrodo de trabalho e a solução de NaCl 3,5% na ausência e na presença do inibidor de corrosão em diferentes concentrações (Figuras 3.4 e 3.5).

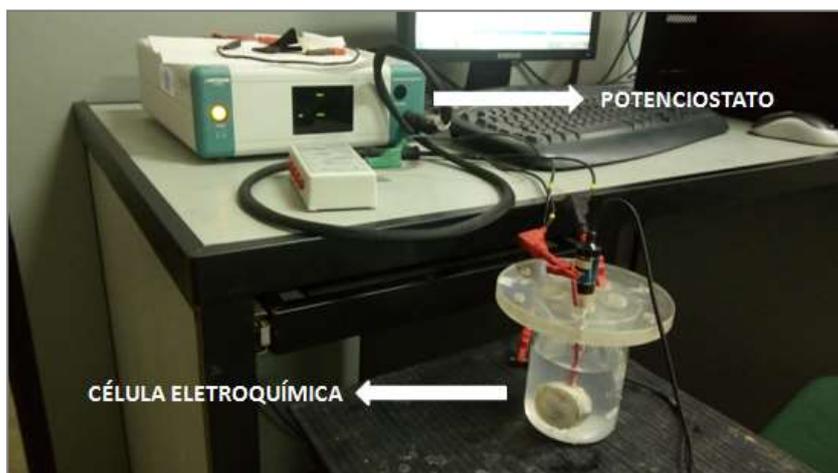


Figura 3.4 – Equipamentos utilizados nos ensaios eletroquímicos

Fonte: O Autor

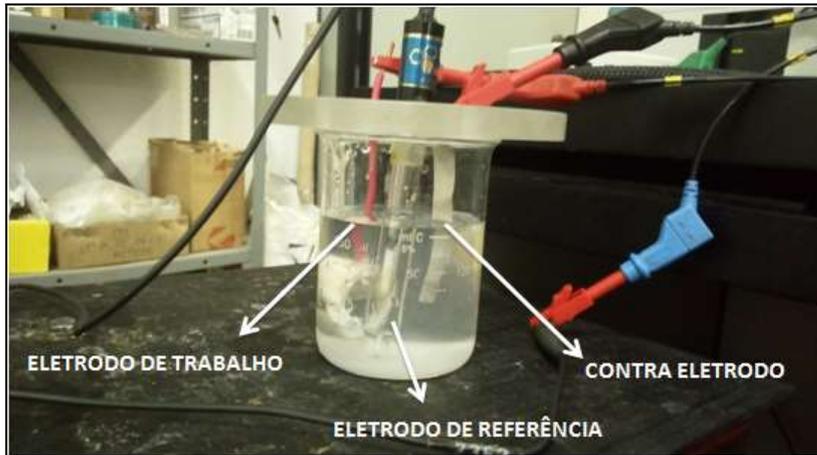


Figura 3.5 – Célula eletroquímica

Fonte: O Autor

O eletrodo de trabalho utilizado nestes ensaios foi confeccionado com corpo de prova de aço carbono 1020 (Figura 3.6). A cada utilização deste eletrodo de trabalho nos ensaios eletroquímicos foi necessário realizar um tratamento superficial com lixas d'água de granulometria 100, 220, 320, 400, 500 e 600 nessa ordem. Este procedimento foi realizado para retirar a camada oxidada e efetuar o polimento do aço carbono. Os corpos de prova tiveram também suas bordas impermeabilizadas com esmalte, e depois de secos suas áreas foram medidas com auxílio de um paquímetro, apresentando área exposta de  $0,40 \text{ cm}^2$ .



Figura 3.6 – Eletrodo de trabalho utilizado nos ensaios eletroquímicos

Fonte: O Autor

As soluções ensaiadas de NaCl 3,5% com diferentes concentrações dos inibidores silicato de sódio e sulfato de zinco foram: 250 mg/L de silicato de sódio para 50 mg/L de sulfato de zinco, 1000 mg/L de silicato de sódio para 150 mg/L de sulfato de zinco e 2000mg/L de silicato de sódio para 150 mg/L de sulfato de zinco.

Para obtenção das curvas de polarização anódica e catódica foi necessário à estabilização do potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) do eletrodo de trabalho em cada ensaio, cujo tempo foi de 1 hora. A faixa de potencial aplicada foi de -300 mV a +300 mV em relação ao potencial de corrosão. A velocidade de varredura utilizada neste ensaio foi de 10 mV/min. Todos os ensaios eletroquímicos foram desenvolvidos em meio sem agitação e a temperatura fixada em torno de 25°C.

As curvas de polarização são definidas como a representação gráfica da função potencial – intensidade de corrente. Essas curvas são obtidas através da variação do potencial em função da variação da intensidade de corrente imposta ao eletrodo de trabalho, baseando-se na aplicação de um estímulo externo, sobretensão ou sobrecorrente (HELENE, 1993), a um sistema de corrosão, com o auxílio de um potenciostato, que é responsável pela aplicação de potencial ao sistema, conforme a polarização desejada: anódica ou catódica (ALMEIDA, 1996). Para cada valor de potencial aplicado, o sistema necessita de determinada intensidade de corrente, que é fornecida pelo próprio potenciostato (NOBREGA, 2004).

A resistência de polarização ( $R_p$ ) consiste na resistência elétrica devida à reação eletroquímica, e é também denominada de resistência faradáica ou resistência de reação. O método de resistência de polarização (método potenciostático ou potenciodinâmico) é baseado na aplicação de pequenas variações de potencial ( $\Delta E$ ) em torno do potencial de corrosão (polarização), obtendo-se assim a variação da corrente ( $\Delta I$ ). O valor de  $R_p$  é obtido através do quociente entre as variações de potencial e corrente, desde que estas sejam suficientemente pequenas, como mostra a Equação 3.3, a seguir (CABRAL, 2000; TÁVORA, 2007).

$$R_p = \lim_{\Delta E, \Delta I \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (3.3)$$

A partir da obtenção do valor da resistência de polarização ( $R_p$ ), torna-se possível calcular a intensidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ), através do coeficiente de Stern-Geary ( $B$ ). Este coeficiente está relacionado com as tangentes de Tafel das semi-reações anódicas ( $b_a$ ) e catódicas ( $b_c$ ), obtidas pela extrapolação das retas de Tafel, sendo estas consideradas como constantes para um dado sistema, como mostra, a seguir, a Figura 3.7(CABRAL, 2000). As fórmulas referentes às curvas de Tafel são resumidas nas Equações 3.4 e 3.5.

$$i_{corr} = B \cdot \frac{\Delta I}{\Delta E} = \frac{B}{R_p} \quad (3.4)$$

$$B = \frac{b_a \cdot b_c}{2,3 \cdot (b_a + b_c)} \quad (3.5)$$

Onde:

$R_p$  = resistência de polarização ( $\Omega$ );

$i_{corr}$  = intensidade de corrente de corrosão ( $\mu A$ );

$\Delta E$  = variação de potencial (mV);

$\Delta I$  = variação de corrente ( $\mu A$ );

$b_a$  = constante de Tafel anódica (mV/dec);

$b_c$  = constante de Tafel catódica (mV/dec).

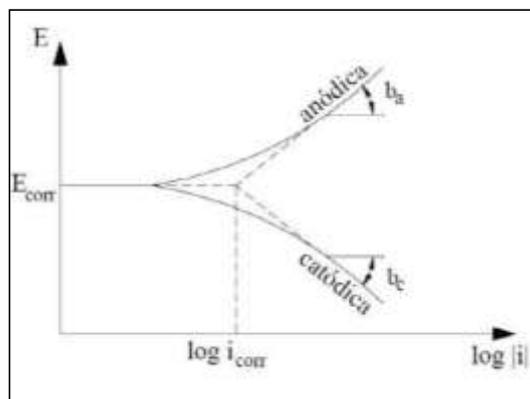


Figura 3.7 - Curva de Tafel, polarização anódica e catódica.

Fonte: CABRAL, 2000

Dispondo dos valores de  $R_p$  e  $B$ , torna-se possível obter a taxa ou velocidade de corrosão do metal ( $i_{corr}$ ), dividindo o valor de  $i_{corr}$  pela área do metal previamente determinada a ser corroída. A taxa de corrosão obtida através das curvas de polarização são expressas em  $A/cm^2$ ,  $mA/cm^2$  e  $\mu A/cm^2$ . Para converter essas unidades em mm/ano ou mdd ( $mg/dm^2.dia$ ), basta utilizar a lei de Faraday e dados como, massa atômica e densidade do metal.

### 3.2.3 Ensaios estáticos acelerados - Análise visual

Foram utilizadas barras de aço carbono fabricadas pela GERDAU, da classe CA 50 com diâmetro nominal de 8 mm contendo nervuras ao longo do comprimento. As barras foram cortadas com serra elétrica em comprimentos de aproximadamente 10,5 cm.

Em seguida foi efetuada a limpeza das barras com palha de aço grossa nº2, 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. Posteriormente, as barras foram desengorduradas com álcool 90% e secadas em corrente de ar quente. A Figura 3.8, a seguir, apresenta as barras de aço após a limpeza.



Figura 3.8 – Barras de aço utilizadas nos experimento após limpeza

Fonte: O Autor

Após atingirem a temperatura ambiente, iniciou-se o processo de aplicação da pasta a base de silicato de sódio nas barras. A aplicação foi realizada através de pincel médio da marca TIGRE 815-14 CERDA-BRASIL. A camada de pasta aplicada nas superfícies das barras possui espessura média de 0,5mm. Após a aplicação do produto, esperou-se 12 horas até a secagem, sendo realizada periodicamente a

verificação ao toque. A Figura 3.9, a seguir, apresenta as barras de aço após o processo de aplicação do produto inibidor (pasta inibidora constituída de silicato de sódio).

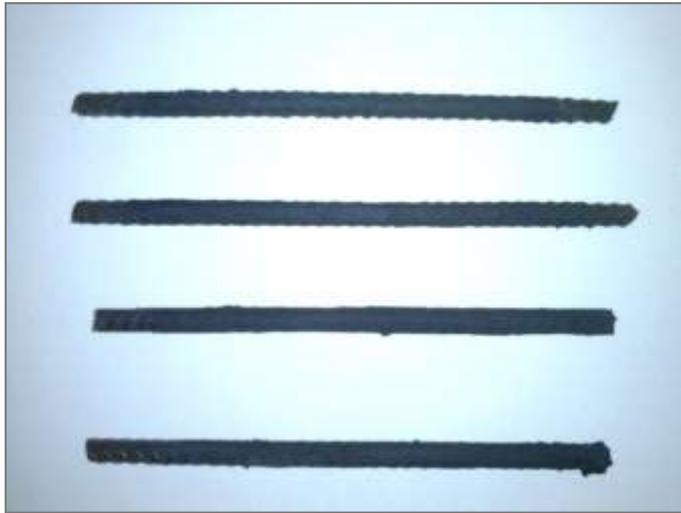


Figura 3.9 - Barras de aço após a aplicação da pasta a base de silicato de sódio.

Fonte: O Autor

A fim de simular estruturas com falhas executivas ou em processo avançado de desgaste, foram elaboradas três formas de plástico com capacidade para um corpo de prova cada, no formato prismático de dimensões 145 mm x 85mmx55mm. Para o lançamento das barras de aço foram realizados dois furos nas faces de menores dimensões da fôrma (frontal e posterior) com 10 mm de diâmetro cada, com os mesmos tangenciando uma linha de referência traçada a 10 mm da superfície, ou seja, foi previsto um cobrimento da estrutura de 10 mm a fim de tornar a penetração do agente corrosivo mais acelerada.

Seguindo neste objetivo, foram feitas aberturas de 10 mm de profundidade cada, a partir da superfície da forma, perpendicularmente a linha de referência traçada e acima de cada furo destinado a introdução das barras de aço no molde. Nessas aberturas de aproximadamente 1 mm de largura, foram encaixadas réguas de plástico de mesma espessura, com o objetivo de no momento da concretagem manter uma abertura que simularia uma fissura do elemento estrutural. Em cada corpo de prova foram confeccionadas duas fissuras: uma ao longo do comprimento

total de uma das barras e outra até a metade do comprimento conforme mostra o esquema apresentado na Figura 3.10.

Antes da realização da dosagem do concreto realizou-se a preparação da forma, que compreendeu inicialmente a introdução das duas barras de aço nos furos a elas destinados e posteriormente a introdução das régua de plástico sobre as barras de aço, que posteriormente foram travadas com outra régua de plástico introduzida perpendicularmente as outras duas, a fim de manter o conjunto firme para as operações de concretagem.

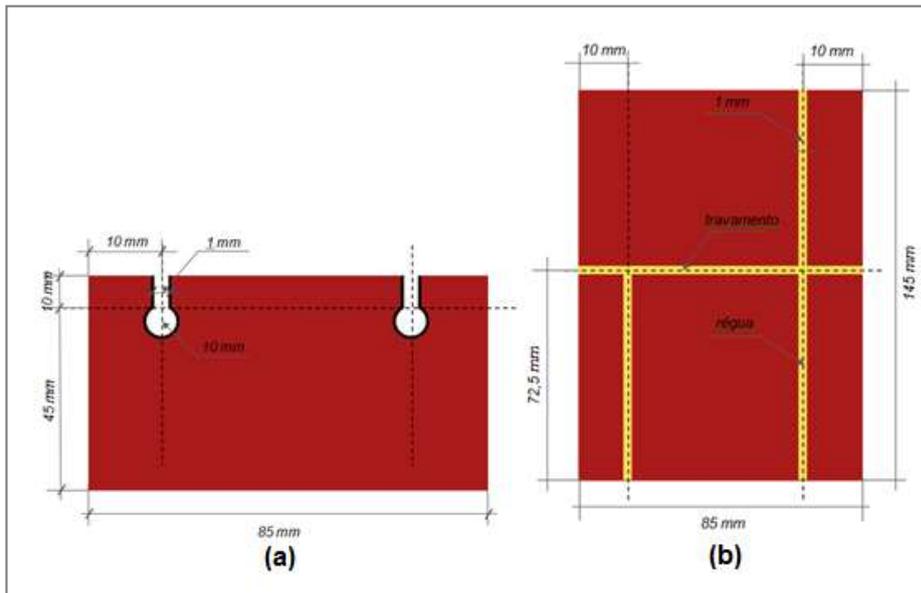


Figura 3.10 - Esquema visão frontal (a) e superior (b) da forma utilizada para o ensaio

Fonte: O Autor

O traço utilizado para a dosagem do concreto foi 1:1:2 com fator água cimento de 0,44. A mistura dos componentes ocorreu de forma manual com a utilização de colher de pedreiro. Após o término da mistura, o concreto foi lançado nas formas conforme mostra a Figura 3.11.



Figura 3.11 - Sistema de forma utilizado na moldagem dos corpos de prova de concreto armado com a régua de plástico que visa simular uma fissura contínua.

Fonte: O Autor

O ensaio visa realizar algumas considerações, com base em uma análise visual, em relação à eficiência da pasta a base de silicato de sódio utilizada como inibidor de corrosão para armaduras de concreto armado após um período de 45 dias em meio salino não aerado.

O ensaio é composto por três corpos de prova: um corpo de prova com armaduras sem inibidor (Branco), um corpo de prova com armaduras com o produto inibidor de corrosão a base de silicato de sódio e um corpo de prova com 3% de um aditivo composto de silicato de sódio e sulfato de zinco em pó incorporado a massa de concreto e armaduras sem o produto inibidor. O meio salino foi reproduzido com a utilização de esponjas de poliestireno de 3,0 cm de espessura sobre a superfície do concreto que eram constantemente embebidas em solução de 3,5% de NaCl (água do mar sintética) e colocadas sobre as formas dos corpos de prova conforme mostra o esquema apresentado na Figura 3.12.

Para fins comparativos e de análise visual da eficiência, foram realizados paralelamente ensaios estáticos com as armaduras em meio corrosivo mais agressivo, ou seja, as barras de aço foram imersas diretamente em meio salino. Neste ensaio foram utilizados três tubos do tipo Falcon de 50 mL cada. Os três tubos continham solução de 3,5% de NaCl. Em dois deles foram introduzidas barras de aço com o produto inibidor de corrosão a base de silicato de sódio aderido a superfície e

no tubo restante introduziu-se uma barra sem o produto inibidor(Branco). A Figura 3.13, a seguir, apresenta as barras de aço-carbono no corpo de prova de concreto e as barras de aço na solução salina.

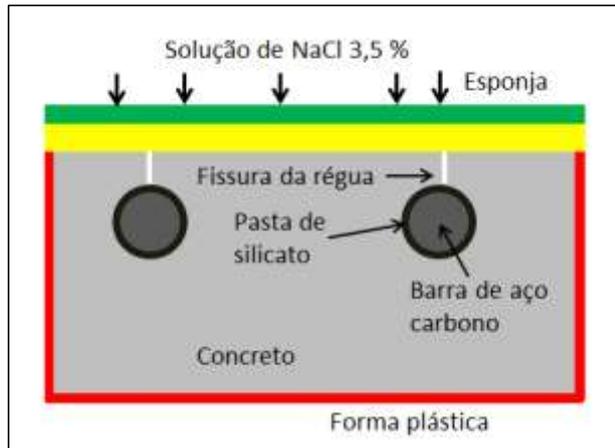


Figura 3.12 – Esquema do ensaio com concreto e as barras de aço com pasta a base de silicato  
Fonte: O Autor



Figura 3.13 - Sistema utilizado nos ensaios estáticos  
Fonte: O Autor

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 ENSAIOS GRAVIMÉTRICOS - PERDA DE MASSA

As Figuras 4.1 a 4.10 mostradas, a seguir, apresentam as fotografias dos corpos de prova (CP) de aço carbono 1020 após os ensaios gravimétricos em meio corrosivo constituído de uma solução não aerada de NaCl 3,5%, na ausência e na presença dos inibidores de corrosão (silicato de sódio e sulfato de zinco), nos diferentes tempos de imersão.

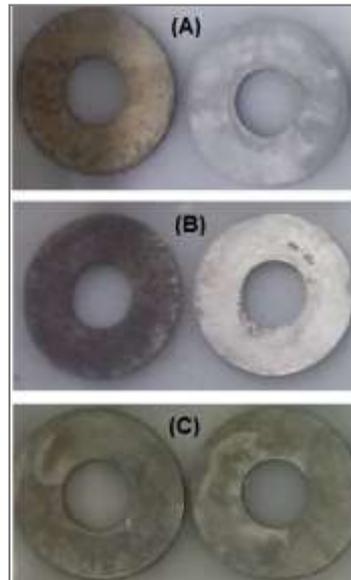


Figura 4.1 - Corpos de prova do ensaio gravimétricos sem inibidor (Branco), no tempo de imersão (A) 2 dias, (B) 15 dias e (C) 40 dias.

Fonte: O Autor

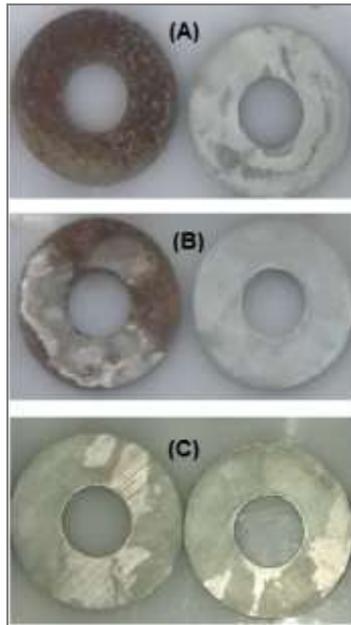


Figura 4.2 - Corpos de prova do ensaio gravimétrico com inibidor silicato de sódio na concentração de 250 mg/L e sulfato de zinco na concentração 50 mg/L, no tempo de imersão (A) 2 dias, (B) 15 dias e (C) 40 dias.  
Fonte: O Autor

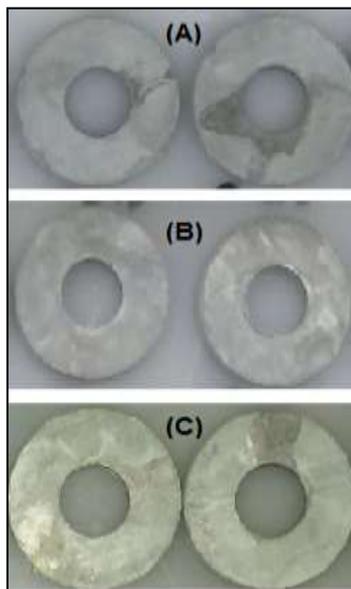


Figura 4.3 - Corpos de prova do ensaio gravimétrico com inibidor silicato de sódio na concentração de 250 mg/L e sulfato de zinco na concentração 100 mg/L, no tempo de imersão (A) 2 dias, (B) 15 dias e (C) 40 dias.  
Fonte: O Autor

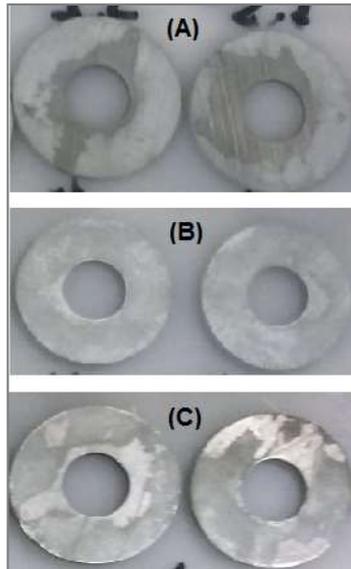


Figura 4.4 - Corpos de prova do ensaio gravimétrico com inibidor silicato de sódio na concentração de 250 mg/L e sulfato de zinco na concentração 150 mg/L, no tempo de imersão (A) 2 dias, (B) 15 dias e (C) 40 dias

Fonte: O Autor

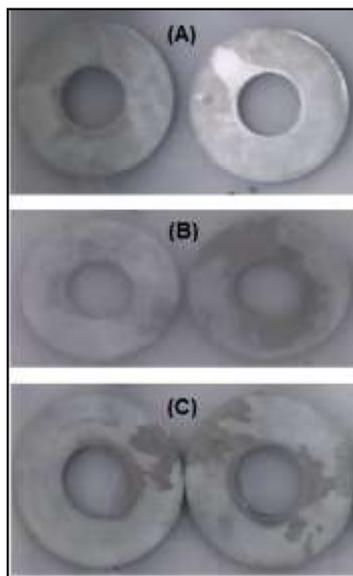


Figura 4.5 - Corpos de prova do ensaio gravimétrico com inibidor silicato de sódio na concentração de 1000 mg/L e sulfato de zinco na concentração 50 mg/L, no tempo de imersão (A) 2 dias, (B) 15 dias e (C) 40 dias

Fonte: O Autor

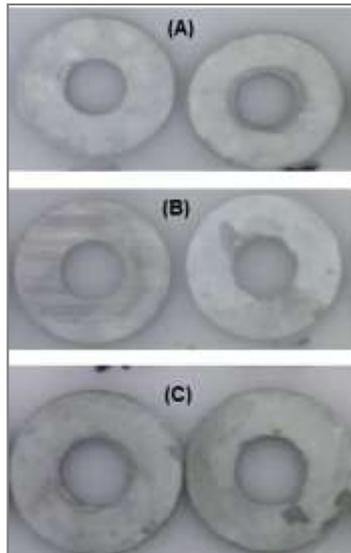


Figura 4.6 - Corpos de prova do ensaio gravimétrico com inibidor silicato de sódio na concentração de 1000 mg/L e sulfato de zinco na concentração 100 mg/L, no tempo de imersão (A) 2 dias, (B) 15 dias e (C) 40 dias.

Fonte: O Autor

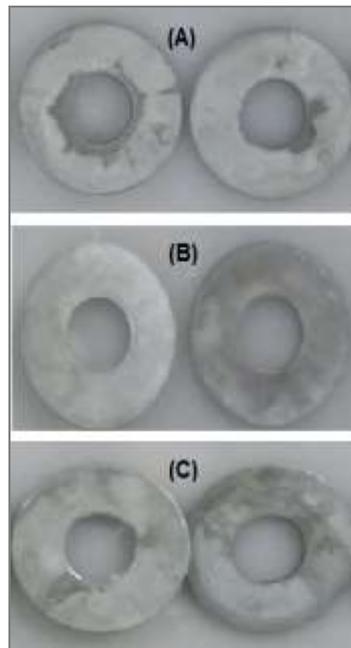


Figura 4.7 - Corpos de prova do ensaio gravimétrico com inibidor silicato de sódio na concentração de 1000 mg/L e sulfato de zinco na concentração 150 mg/L, no tempo de imersão (A) 2 dias, (B) 15 dias e (C) 40 dias.

Fonte: O Autor

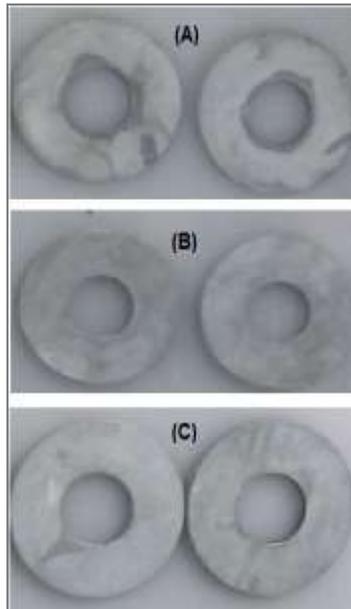


Figura 4.8 - Corpos de prova do ensaio gravimétrico com inibidor silicato de sódio na concentração de 2000 mg/L e sulfato de zinco na concentração 50mg / L, no tempo de imersão (A) 2 dias, (B) 15 dias e (C) 40 dias.  
Fonte: O Autor

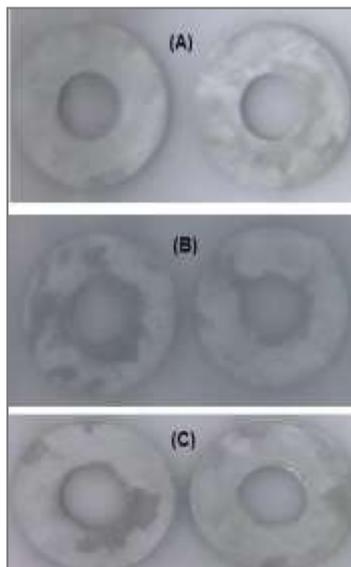


Figura 4.9- Corpos de prova do ensaio gravimétrico com inibidor silicato de sódio na concentração de 2000 mg/L e sulfato de zinco na concentração 100mg / L, no tempo de imersão (A) 2 dias, (B) 15 dias e (C) 40 dias.  
Fonte: O Autor

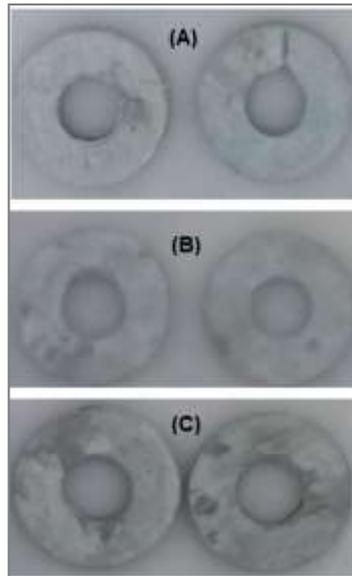


Figura 4.10 - Corpos de prova do ensaio gravimétrico com inibidor silicato de sódio na concentração de 2000 mg/L e sulfato de zinco na concentração 150mg / L, no tempo de imersão (A) 2 dias, (B) 15 dias e (C) 40 dias  
Fonte: O Autor

As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam uma fotografia frontal dos CP's retirados do ensaio gravimétrico com solução não aerada de NaCl 3,5% (Branco) e solução de NaCl 3,5% com adição de silicato de sódio 250 mg/L e sulfato de zinco 50 mg/L. Observou-se nos CP's imersos na solução salina sem inibidor de corrosão uma deposição de óxidos de ferro, com coloração castanho-avermelhada. Após a remoção dos óxidos com solução de ácido clorídrico (HCl) 5% e álcool propargílico 1%, pode-se observar na superfície metálica uma leve corrosão uniforme e alguns pites superficiais.

As documentações fotográficas referentes aos outros CP's retirados dos ensaios com solução de NaCl 3,5% e as demais adições dos inibidores de corrosão (silicato de sódio e sulfato de zinco), mostraram uma massa gelatinosa esbranquiçada resultante da reação dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  com o silicato ( $\text{SiO}_3^{2-}$ ), formando, respectivamente, silicato de cálcio ( $\text{CaSiO}_3$ ) e silicato de magnésio ( $\text{MgSiO}_3$ ).

Após a limpeza química com ácido clorídrico inibido, nos referentes à adição de 250mg/L de silicato de sódio com 100 mg/L de sulfato de zinco e 250mg/L de

silicato de sódio com 150mg/L de sulfato de zinco, observaram-se alguns poucos pontos de corrosão, entretanto, não se notou nenhum pite.

Nos ensaios referentes à adição de silicato de sódio nas concentrações de 1000 mg/L com adições de 50, 100 e 150 mg/L de sulfato de zinco e 2000 mg/L com adições de 50, 100 e 150mg/L de sulfato de zinco, respectivamente, não se observou nenhum ataque corrosivo após a limpeza química com ácido clorídrico inibido.

Em seguida, os corpos de prova foram pesados com aproximação de 0,0001g. Com base na perda de massa, calculou-se a taxa de corrosão e a eficiência do inibidor de corrosão. A Tabela 4.1 e as Figura 4.11 a 4.14 apresentam os resultados obtidos nos ensaios gravimétricos.

Tabela 4.1 - Resultados obtidos nos ensaios gravimétricos

Concentração de inibidor (mg/L)		Taxa de corrosão (mm/ano)				Eficiência (%)			
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (mg/L)	ZnSO <sub>4</sub> (mg/L)	2 dias	15 dias	40 dias	60 dias	2 dias	15 dias	40 dias	60 dias
0	0	0,394	0,113	0,062	0,096	-	-	-	-
250	50	0,197	0,053	0,018	-	50,0	53,33	70,45	-
250	100	0,253	0,045	0,015	-	35,71	60,00	75,00	-
250	150	0,338	0,045	0,020	-	14,29	60,00	68,18	-
1000	50	0,282	0,038	0,017	-	28,57	66,67	72,73	-
1000	100	0,225	0,045	0,014	0,015	42,86	60,00	77,27	84,31
1000	150	0,225	0,045	0,013	0,009	42,86	60,00	79,55	90,20
2000	50	0,282	0,053	0,010	0,015	28,57	53,33	84,09	84,31
2000	100	0,282	0,053	0,011	-	28,57	53,33	81,82	-
2000	150	0,225	0,038	0,014	-	42,86	66,67	77,27	-

Fonte: O Autor



Figura 4.11- Taxa de corrosão do aço carbono na presença e ausência do inibidor de corrosão, em solução não aerada de NaCl 3,5% para o tempo de imersão de 40 dias.  
Fonte: O Autor

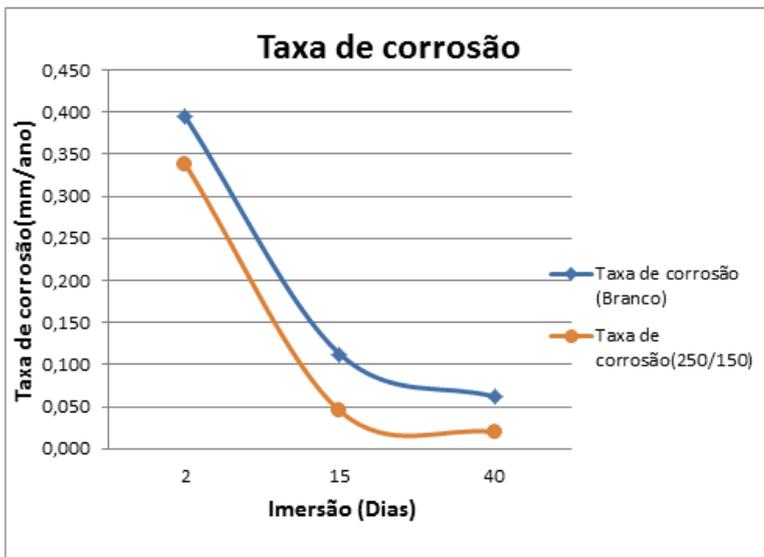


Figura 4.12 - Taxa de corrosão x Imersão – comparativo entre a solução branca e a concentração de 250mg/L de silicato de sódio com adição de 150 mg/L de sulfato de zinco.  
Fonte: O Autor

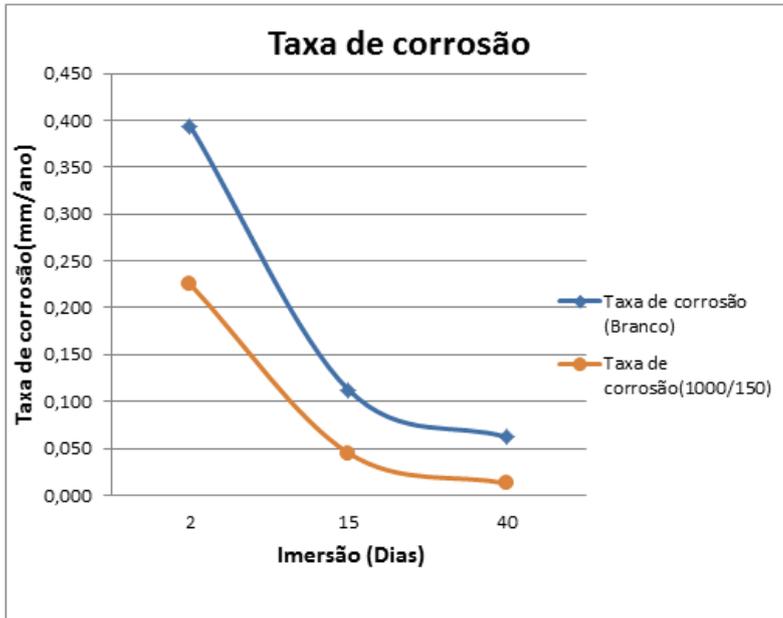


Figura 4.13- Taxa de corrosão x Imersão – comparativo entre solução branca e na concentração de 1000mg/L de silicato de sódio com adição de 150 mg/L de sulfato de zinco.  
Fonte: O Autor

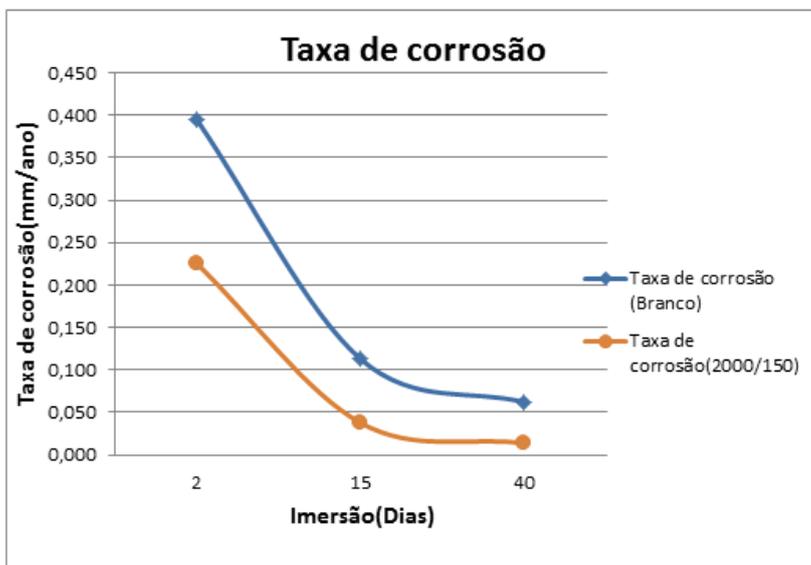


Figura 4.14- Taxa de corrosão x Imersão – comparativo entre solução branca e na concentração de 2000mg/L de silicato de sódio com adição de 150 mg/L de sulfato de zinco.  
Fonte: O Autor

Com os resultados obtidos através dos ensaios foi possível verificar que ao longo do tempo de imersão, a taxa de corrosão do aço carbono é decrescente até atingir um valor constante.

Os ensaios também revelaram que a adição de silicato de sódio associado ao sulfato de zinco obtiveram bons resultados, entretanto, as concentrações de 1000 mg/L de silicato de sódio com adições de 100 e 150mg/L de sulfato de zinco e a concentração de 2000mg/L de silicato de sódio com adição de 50mg/L de sulfato de zinco obtiveram as maiores eficiências.

Outro ponto, que merece destaque é o tempo de ensaio, pois, quanto maior o tempo de imersão maior é a proteção anticorrosiva propiciada pela adição da mistura de inibidores de corrosão.

Dentre as concentrações do inibidor que foram testadas, a concentração de 1000mg/L de silicato de sódio com adição de 150mg/L de sulfato de zinco foi identificada como a concentração ótima, promovendo resistência à corrosão dos corpos de prova com valores de taxas de corrosão 0,225 mm/ano, 0,045 mm/ano, 0,013 mm/ano e 0,009 mm/ano e eficiência de 42,86%, 60,00%, 79,55% e 90,20% para os tempos de imersão de 2 dias, 15 dias, 40 dias e 60 dias, respectivamente. Acima da concentração de 1000 mg/L de silicato de sódio com adição de 150mg/L de sulfato de zinco não houve alteração significativa dos resultados. Portanto, para maiores concentrações é considerado um gasto desnecessário com o produto químico utilizado como inibidor de corrosão.

Os resultados obtidos a partir dos ensaios gravimétricos foram coerentes com as literaturas (MAINIER et al., 1992; MEHR et al., 2014), uma vez que para diferentes concentrações de silicato de sódio com adições de sulfato de zinco testadas, obteve-se a concentração ótima de inibição e, acima desta não houve redução satisfatória da taxa de corrosão.

No tempo de imersão de 40 dias, para a concentração de 250mg/L de silicato de sódio com adição de 50mg/L de sulfato de zinco e demais concentrações acima desta, pode-se considerar a corrosividade do meio como baixa, segundo a Norma NACE RP 07-75 (NACE, 2005). Já para o ensaio realizado na ausência do inibidor (ensaio em branco), a corrosividade do meio é considerada moderada.

O cloreto de sódio atua no processo corrosivo do aço, devido ao fato deste sal ser um eletrólito forte, o que ocasiona um aumento de condutividade, sendo de fundamental importância no mecanismo eletroquímico de corrosão. Os íons cloreto,  $\text{Cl}^-$ , agem prejudicando a formação da camada de passivação, favorecendo assim o processo corrosivo. A camada de passivação é uma película (filme) constituída de óxido e hidróxido do próprio metal, que é formada sobre a superfície metálica e que atua impedindo o contato direto do metal com o meio corrosivo, e conseqüentemente retardando o processo de corrosão. Outra consideração importante é devido ao fato de que em solução onde a condutividade é grande, os íons que são formados se movem com maior facilidade, logo os íons  $\text{OH}^-$  formados nos catodos não reagem imediatamente com os íons  $\text{Fe}^{2+}$  formados nos anodos, os íons se difundem para a solução, formando o hidróxido ferroso,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , fora da superfície metálica, o que acarreta um efeito não protetor (GENTIL, 2011; MERÇON et al., 2011; ROBERGE, 2000).

A ausência de oxigênio dissolvido torna o processo corrosivo do metal mais lento devido sua ação polarizante. Verifica-se que, em soluções não aeradas, a reação catódica se processa com velocidade muito pequena, sendo conseqüentemente o processo anódico também lento. No meio não aerado, o hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) pode ficar adsorvido na superfície do catodo, polarizando a pilha formada com conseqüente redução do processo corrosivo (GENTIL, 1996).

A partir da concentração de 1000 mg/L do inibidor de corrosão silicato de sódio com adição de 50 mg/L do inibidor sulfato de zinco, observou-se a redução significativa da taxa de corrosão, devido à formação de um filme protetor sobre os CP's.

#### 4.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS – CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Após a realização do ensaio, foi possível obter os gráficos das curvas de polarização anódicas e catódicas do aço carbono 1020 em solução salina de NaCl 3,5%, antes e após a adição do inibidor silicato de sódio e sulfato de zinco em diferentes concentrações, sendo estas representadas na Figura 4.15, a seguir.

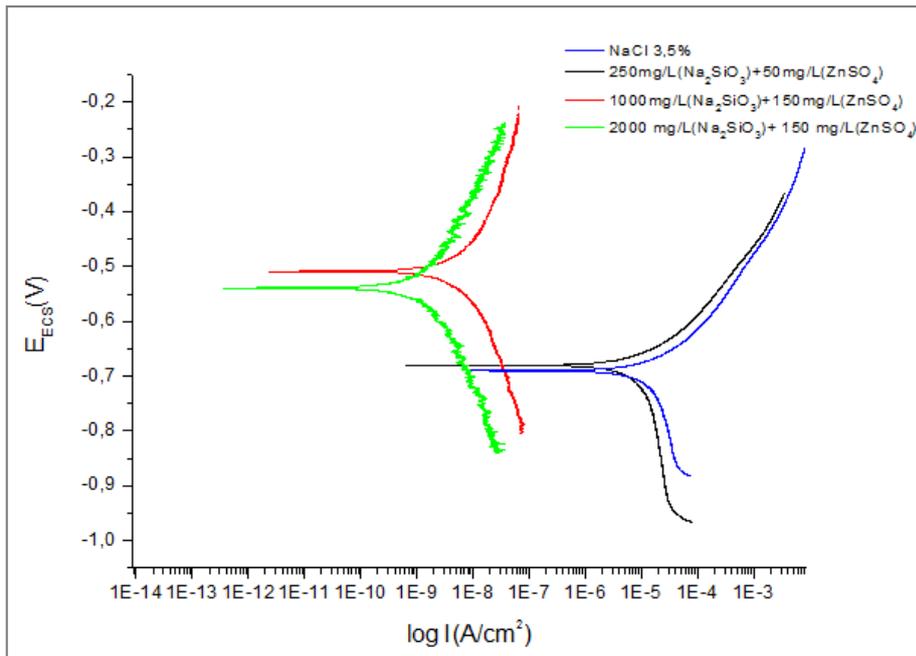


Figura 4.15 - Curvas de polarização para o aço carbono 1020, em solução de cloreto de sódio 3,5%, na ausência (Branco) e na presença do inibidor silicato de sódio e sulfato de zinco em três diferentes concentrações.  
Fonte: O Autor

A Tabela 4.2, a seguir, apresenta os valores dos parâmetros eletroquímicos ( $E_{corr}$  e  $I_{corr}$ ) obtidos a partir da extrapolação da reta de Tafel dos gráficos das curvas de polarização enquanto a Eficiência do inibidor de corrosão foi calculada a partir da Equação 4.1, utilizando os valores de  $I_{corr}$ :

$$Efic \% = 100 \times \left( \frac{I_{corr,0} - I_{corr}}{I_{corr,0}} \right) \quad (4.1)$$

Em que  $I_{corr,0}$  e  $I_{corr}$ , representam a densidade de corrente de corrosão em  $A/cm^2$  na ausência e na presença do inibidor de corrosão, respectivamente.

Tabela 4.2 – Parâmetros eletroquímicos da solução de NaCl 3,5%, na ausência (Branco) e na presença do inibidor em diferentes concentrações

Concentrações do Inibidor (mg/L)		Ecorr(V)	Icorr(A/cm <sup>2</sup> )	Eficiência (%)
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (mg/L)	ZnSO <sub>4</sub> (mg/L)			
0	0	-0,690	2,0 x 10 <sup>-5</sup>	-
250	50	-0,680	1,0 x 10 <sup>-5</sup>	50,00
1000	150	-0,509	8,0 x 10 <sup>-9</sup>	99,96
2000	150	-0,539	2,0 x 10 <sup>-9</sup>	99,99

Fonte: O Autor

Com base nos resultados dos ensaios de polarização são feitas as seguintes considerações:

- As curvas anódicas e catódicas apresentadas nos ensaios de polarização mostram certo paralelismo entre elas, quanto maior é a proteção anticorrosiva, mais elas se deslocam da direita para esquerda em função da redução da intensidade de corrente gerada;
- A resistência à polarização é inversamente proporcional ao *Icorr*. No caso da adição de 2000 mg/L de silicato de sódio e 150 mg/L de sulfato de zinco é muito alta, onde o valor da densidade de corrente é de 2,0x10<sup>-9</sup> A/cm<sup>2</sup>, enquanto sem adição do inibidor o *Icorr* é de 2,0x10<sup>-5</sup> A/cm<sup>2</sup>;
- O silicato de sódio tem característica de um inibidor anódico enquanto o sulfato de zinco, os íons Zn<sup>2+</sup> funcionam como um inibidor catódico.

De acordo com Elachouri et al. (1996), para que um inibidor seja considerado eficiente é necessário que a corrente elétrica que percorre um determinado sistema deva ser significativamente reduzida. Diante desta afirmação, pode-se verificar através da Tabela 4.2, que as concentrações do inibidor que apresentaram melhores eficiências foram as de 1000 mg/L e 2000 mg/L de silicato de sódio, com adição de 150 mg/L de sulfato de zinco, sendo estas 99,96% e 99,99 %, respectivamente. Este resultado é coerente pelo fato de apresentarem menores correntes de corrosão frente ao ensaio realizado na ausência do inibidor (branco) e na menor concentração do inibidor base (250mg/L de silicato de sódio para 50 mg/L de sulfato de zinco).

O aspecto da superfície dos corpos de prova eletroquímicos após os ensaios de polarização são apresentados, a seguir, na Figura 4.16.

Foram observados vários pites na superfície dos corpos de prova nos ensaios com NaCl sem inibidor de corrosão e com inibidor em concentração baixa, onde a eficiência foi da ordem de 50 %. Não foram observados pites nas concentrações de silicato de sódio superior a 1000 mg/L onde a eficiência foi de praticamente 100%.

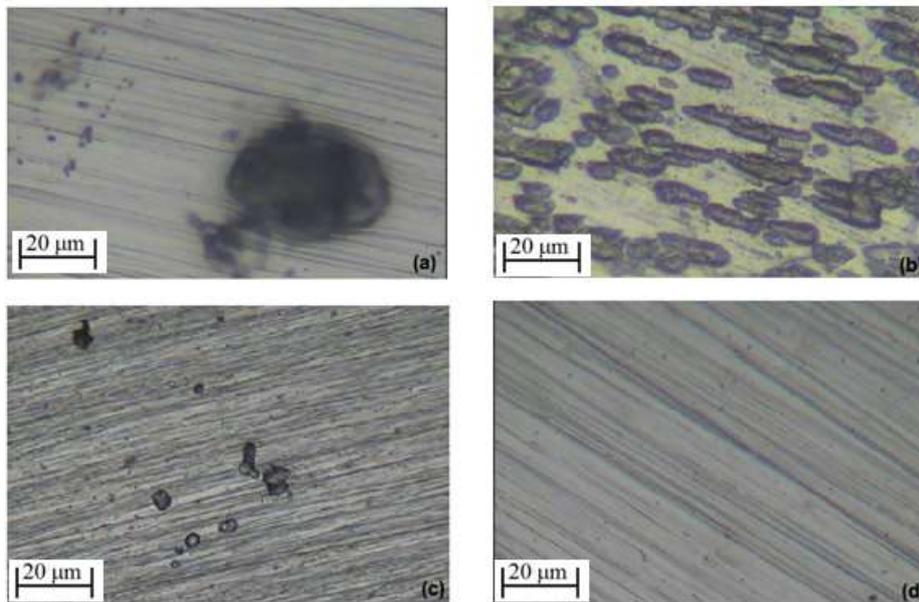


Figura 4.16 – Micrografias da superfície da amostra obtidas em microscópio ótico, referentes à formação de pites, solução de 250mg/L de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  para 50 mg/L de  $\text{ZnSO}_4$ (b), solução de 1000mg/L de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  para 150 mg/L de  $\text{ZnSO}_4$  (c) e 2000mg/L de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  para 150 mg/L de  $\text{ZnSO}_4$ (d).

Fonte: O Autor

#### 4.3 PROPOSTA DE MECANISMO DE PROTEÇÃO EXERCIDA PELA ADIÇÃO DE INIBIDOR DE CORROSÃO NA SOLUÇÃO SALINA

A proposta de mecanismo foi elaborada a partir dos resultados obtidos dos ensaios gravimétricos e dos ensaios eletroquímicos, a fim de explicar a formação da proteção anticorrosiva no aço carbono 1020, efetuada pela mistura de silicato de sódio e sulfato de zinco.

Estudos realizados por Gaggiano et al. (2011) e Gao et al. (2011), relatam que o mecanismo e a natureza da camada protetora que inibe o processo de corrosão dos metais ou ligas quando em contato com soluções de silicato dependem de alguns fatores como, razão molar de  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  e adição de  $\text{Zn}^{2+}$  sob a forma de  $\text{ZnSO}_4$ , o pH, a temperatura, as condições experimentais do sistema no qual são

submetidos (dinâmico ou estático) e o teor de oxigênio dissolvido no sistema. Diante disso, o mecanismo e a natureza da camada protetora apresentam certa complexidade.

Os ensaios gravimétricos mostraram que a adição de silicato de sódio em concentrações superiores a 1000 mg/L, com adição de 50mg/L de sulfato de zinco proporcionaram uma excelente proteção anticorrosiva para o aço carbono 1020 presente no fluido à base de NaCl 3,5%, contendo cloreto de magnésio e cloreto de cálcio em quantidades de 800 mg/L e 600 mg/L, respectivamente. Esta proteção anticorrosiva ocorreu em virtude da formação de um filme protetor uniforme na superfície do aço.

O silicato de sódio apresenta forte inibição anódica em meio altamente alcalino, o que significa que os íons  $\text{SiO}_3^{2-}$  migram para a região anódica do metal reagindo com os íons  $\text{Fe}^{2+}$ , formando um filme protetor de silicato de ferro ( $\text{FeSiO}_3$ ), já os íons  $\text{Zn}^{2+}$  migram para a região catódica formando o filme protetor de hidróxido de zinco ( $\text{Zn(OH)}_2$ ), conforme pode ser observado através da Figura 4.17.

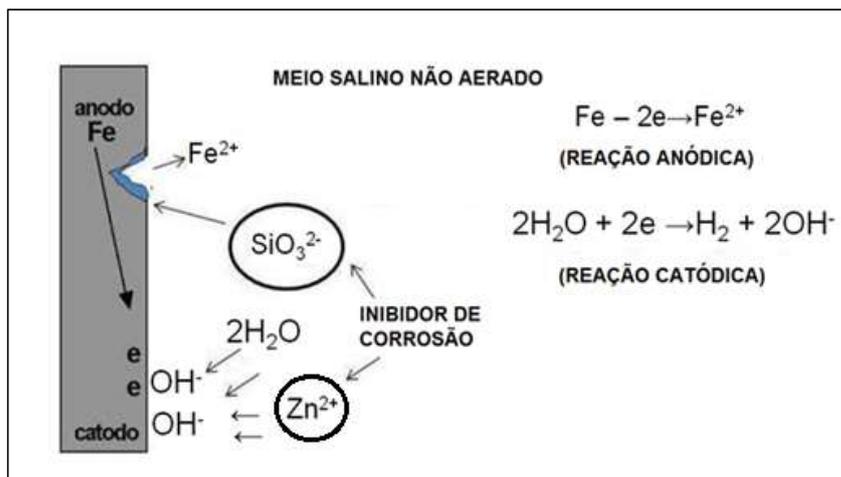


Figura 4.17 - Deposição de íons silicato ( $\text{SiO}_3^{2-}$ ) e íons zinco ( $\text{Zn}^{2+}$ ) na superfície metálica em meio salino não aerado  
Fonte: O Autor

Considerando que os íons  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  presentes no meio salino migram para a área catódica e ao encontrar os íons  $\text{OH}^-$  formam um filme protetor de  $\text{Mg(OH)}_2$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  e  $\text{Zn(OH)}_2$ .

Com o tempo é possível obter a formação de um filme protetor uniforme sobre a superfície do metal por adsorção, em meio alcalino, inibindo as reações anódicas e catódicas, o que de fato proporcionou uma excelente proteção ao aço carbono contra a corrosão no meio em estudo. Esse filme uniforme constituiu-se basicamente de silicato de ferro ( $\text{FeSiO}_3$ ), silicato de cálcio ( $\text{CaSiO}_3$ ), silicato de magnésio ( $\text{MgSiO}_3$ ), sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e silicato de zinco ( $\text{ZnSiO}_3$ ) sendo estes associados ao hidróxido de cálcio, hidróxido de magnésio e hidróxido de zinco, conforme mostra a Figura 4.18.

Foi possível observar através dos ensaios gravimétricos que o filme formado era esbranquiçado e com aspecto gelatinoso.

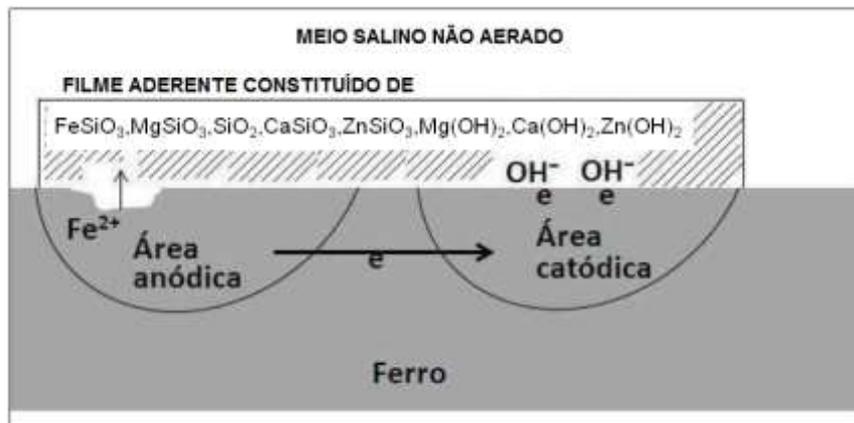


Figura 4.18 - Formação do filme por adsorção na superfície metálica em meio salino não aerado e alcalino

Fonte: O Autor

A proposta de mecanismo apresentada é coerente com os estudos realizados por Yuan et al. (2010) e Mohammadi et al. (2004). No estudo realizado por Yuan et al. (2010) foi formado um filme esbranquiçado sobre a superfície do aço galvanizado quando este foi imerso em uma solução de NaCl 5% contendo silicato de sódio em diferentes razões molares de  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ . O filme formado era constituído basicamente de hidróxido/óxido de zinco, silicato de zinco e  $\text{SiO}_2$ . Já no estudo realizado por Mohammadi et al. (2004) foi investigada a inibição de corrosão do aço carbono pelo silicato de sódio em água industrial contendo íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ . Neste estudo observou-se que o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  também atuaram na formação da camada protetora adsorvida na superfície do aço, em pH alcalino.

#### 4.4 ENSAIOS ESTÁTICOS ACELERADOS – ANÁLISE VISUAL

Após os resultados dos ensaios gravimétrico e eletroquímicos, realizou-se uma pesquisa de mercado a fim de identificar um produto a base de silicato de sódio que pudesse ser aplicado a superfície de barras de aço utilizadas em estruturas de concreto armado. Na pesquisa, foi identificada uma pasta a base de silicato de sódio utilizada para vedações e esta foi escolhida para a realização do ensaio.

As Figuras 4.19 a 4.23, a seguir, referem-se às fotografias dos corpos de prova (barras de aço CA50) imersos em tubos plásticos contendo solução de NaCl 3,5%, estáticos, onde as barras de aço carbono foram revestidas com uma pasta a base de silicato de sódio. Nos recipientes de plástico as barras de aço (a) e (c) estão revestidas, enquanto, a barra (b) não foi revestida para comparação.

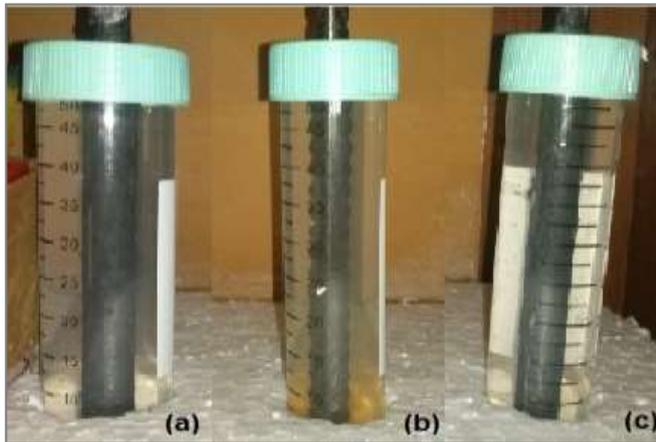


Figura 4.19—Aspecto visual das barras de aço carbono revestidas com a pasta a base de silicato de sódio (a e c) e da barra de aço carbono (b) sem aplicação do revestimento logo após a imersão.  
Fonte: O Autor

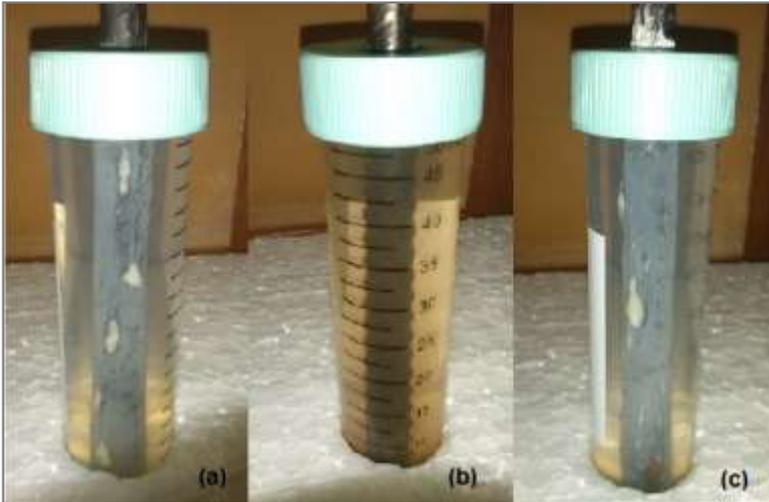


Figura 4.20—Aspecto visual das barras após um dia (24 h) de imersão. Barras revestidas (a e c); barra sem revestimento (b).  
Fonte: O Autor

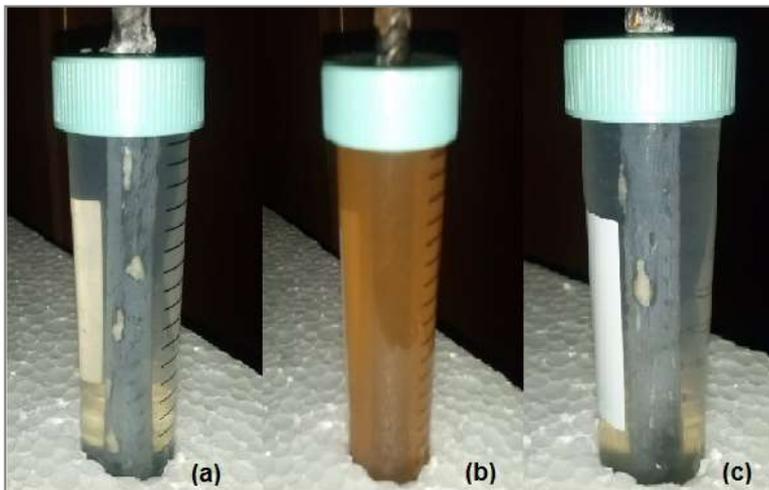


Figura 4.21—Aspecto visual das barras após 7 dias(168 h) de imersão. Barras revestidas (a e c); barra sem revestimento (b).  
Fonte: O Autor

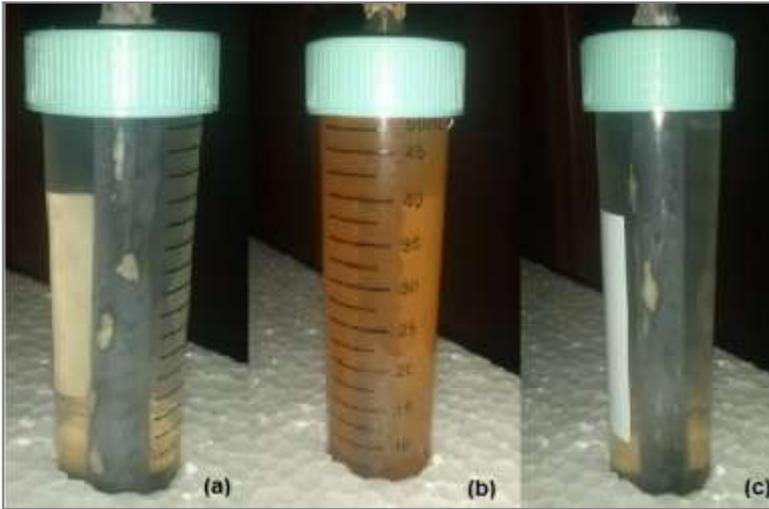


Figura 4.22–Aspecto visual das barras após 15 dias (360 h) de imersão. Barras revestidas (a e c); barra sem revestimento (b).

Fonte: O Autor

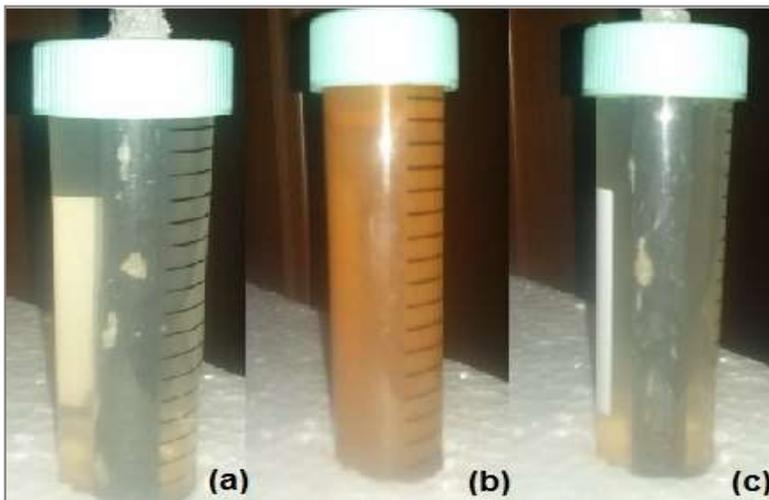


Figura 4.23 - Aspecto visual das barras após 45 dias (1080 h) de imersão. Barras revestidas (a e c); barra sem revestimento (b).

Fonte: O Autor

Nas Figuras de 4.19 a 4.23 foram registrados os monitoramentos fotográficos das imersões das barras de aço carbono na solução de NaCl 3,5% durante 1 dia (24 h), 7 dias (168 h), 15 dias (360 h) e 45 dias (1080 h). No tubo **b**

observa-se intensa corrosão das barras de aço carbono com formação de óxidos e hidróxidos férricos na solução salina.

Nos tubos **a** e **c** não foi observado nenhum ponto de corrosão nas barras revestidas com a pasta a base de silicato de sódio. Observaram-se pontos esbranquiçados e gelatinosos depositados na superfície das barras revestidas cuja análise revelou ser constituída de silicatos de cálcio ( $\text{CaSiO}_3$ ) e silicato de magnésio ( $\text{MgSiO}_3$ ), resultantes da reação do silicato com os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  presentes na solução salina. Não ocorreu nas barras de aço nenhum ponto de corrosão localizada.

Concomitantemente ao ensaio estático realizado com as barras de aço imersas diretamente no meio corrosivo, tornando o ensaio mais agressivo quando comparado a situação real, foi realizado um ensaio estático menos agressivo, simulando a situação real, com corpos de prova de concreto armado.

Após os 45 dias em meio salino, os corpos de prova foram abertos e em seguida realizados registros fotográficos do estado das barras de aço carbono para três diferentes situações analisadas no estudo: corpo de prova de concreto com as barras sem a pasta a base de silicato de sódio (Branco), corpo de prova de concreto com as barras de aço revestidas com a pasta a base de silicato de sódio e corpo de prova de concreto com incorporação da pasta a base de silicato de sódio com adição do sulfato de zinco, na proporção identificada na concentração ótima do ensaio gravimétrico, correspondendo a 3% da massa de concreto.

Nas Figuras 4.24 a 4.26 a seguir, são apresentadas as fotografias após 45 dias de ensaio.



Figura 4.24 - Corpo de prova de concreto sem inibidor de corrosão nas barras de aço carbono onde são observados pontos de corrosão  
Fonte: O Autor



Figura 4.25 - Corpo de prova de concreto com inibidor de corrosão nas barras de aço carbono onde não foram observados pontos de corrosão  
Fonte: O Autor



Figura 4.26 - Corpo de prova com aditivo inibidor incorporado na massa de concreto onde não foram observados pontos de corrosão na barra de aço carbono  
Fonte: O Autor

É possível observar por meio de análise comparativa entre os dois ensaios que apesar da tentativa de reprodução em laboratório de uma estrutura de concreto armado mal executada e apresentando fissuras, a penetração do agente agressivo no corpo de prova é bem mais lenta quando comparada ao primeiro ensaio estático descrito, em que as barras são imersas diretamente no meio corrosivo.

Apesar de a estrutura conter imperfeições executivas, o concreto ainda dificulta a penetração do agente agressor (íons cloreto) através da barreira física, formada pelo cobrimento da estrutura. Todavia, é possível observar que mesmo com a penetração lenta do agente agressor, o corpo de prova em que as barras não possuem inibidor de corrosão (Figura 4.24) apresenta maior quantidade de pontos de corrosão (aparentemente em estágios mais avançados), quando comparado com as outras duas situações analisadas no ensaio: corpo de prova de concreto com armaduras com produto a base de silicato de sódio aderido à superfície (Figura 4.25) e com o produto a base de silicato de sódio com adição de sulfato de zinco incorporado a massa de concreto (Figura 4.26).

## 5 CONCLUSÕES E PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

### 5.1 CONCLUSÕES

Através dos ensaios realizados com o aço carbono 1020, a fim de avaliar o comportamento e eficiência do inibidor de corrosão a base de silicato de sódio com adições de sulfato de zinco, em um meio corrosivo constituído de uma solução de NaCl 3,5% (% em massa), permitiram chegar as seguintes conclusões:

- Nos ensaios gravimétricos (perda de massa) a influência de alguns fatores como: a baixa concentração de oxigênio ( $O_2$ ) dissolvido no meio e a salinidade influenciaram na taxa de corrosão do aço carbono, visto que os ensaios gravimétricos sem adição de inibidor de corrosão apresentaram uma maior taxa de corrosão. Para as diferentes concentrações de silicato de sódio com adições de sulfato de zinco foi observada a formação de uma película passivadora na superfície do aço carbono, o que levou a uma redução acentuada na taxa de corrosão, de acordo com o aumento da concentração do inibidor e tempo de imersão. A concentração de inibidor que se apresentou mais eficiente foi de 1000 mg/L de silicato de sódio com adição de 150mg / L de sulfato de zinco, com valores de taxas de corrosão 0,225 mm/ano, 0,045 mm/ano, 0,013 mm/ano e 0,009 mm/ano e eficiência de 42,86%, 60,00%, 79,55% e 90,20% para os tempos de imersão de 2 dias, 15 dias, 40 dias e 60 dias, respectivamente. Com adição de inibidor acima da concentração ótima identificada, não foi observada alteração significativa na taxa de corrosão.
- Os ensaios eletroquímicos foram coerentes com os resultados obtidos nos ensaios gravimétricos. Observou-se o decréscimo dos valores da densidade de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ) e também o deslocamento do potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) para valores mais positivos, já que o silicato de sódio apresenta um comportamento anódico. Através dos resultados dos ensaios eletroquímicos, as concentrações de que apresentaram melhores eficiências foram 1000mg/L e 2000mg/L de silicato de sódio com adição de 150mg/L de sulfato de zinco cada. Assim, o aço carbono presente nesses meios estavam menos propícios à corrosão.
- Acredita-se que o filme uniforme e esbranquiçado, com aspecto gelatinoso formado na superfície do aço constitui-se basicamente de silicato de ferro

( $\text{FeSiO}_3$ ), silicato de cálcio ( $\text{CaSiO}_3$ ), silicato de magnésio ( $\text{MgSiO}_3$ ), sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e silicato de zinco ( $\text{ZnSiO}_3$ ) sendo estes associados ao hidróxido de cálcio, hidróxido de magnésio e hidróxido de zinco.

- Considerando os bons resultados de proteção anticorrosiva ao aço carbono obtidos com inibidor a base de silicato de sódio em meio salino, é possível sua aplicação em armaduras de estruturas de concreto imersas em água do mar, a fim de conferir maior durabilidade às armaduras, retardando consideravelmente a instalação do processo corrosivo.
- A pasta utilizada no ensaio estático a base de silicato de sódio se mostrou, em análise visual, uma boa alternativa para aumentar a proteção das armaduras de concreto, já que além de formar uma segunda barreira física, a primeira seria o próprio concreto (cobrimento), também proporciona a formação de um filme passivador uniforme em toda a superfície da barra, proporcionando uma proteção química.
- Foi observada no estudo a importância da limpeza adequada da superfície das barras de aço antes da aplicação do produto inibidor na superfície, a fim de se evitar pontos de fragilidade em que o inibidor será facilmente removido, desencadeando um processo corrosivo localizado comprometendo a proteção da estrutura.
- Apesar de no estudo ter sido realizado um ensaio com o inibidor de corrosão incorporado a massa de concreto (aditivo), acredita-se que a metodologia de proteção mais adequada seria a aplicação do inibidor na própria superfície da barra de aço, já que esta se encontra protegida pela camada de concreto (cobrimento).
- O inibidor a base de silicato de sódio é um excelente candidato a inibidor de corrosão para armaduras de estruturas de concreto, já que apresenta um bom desempenho anticorrosivo, além de ter baixa agressividade ao meio ambiente e apresentar um baixo custo.

## 5.2 PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

- A combinação do silicato de sódio com inibidores orgânicos para avaliação da eficiência da inibição como as aminas e o benzoato de sódio.
- Ensaios utilizando corpos de prova de concreto armado com maior tempo de imersão em meio corrosivo.
- A avaliação da influência do fator variação de temperatura nos resultados obtidos para taxa de corrosão.
- Realizar algumas análises aprofundadas para verificar a morfologia e a composição do filme adsorvido na superfície do aço carbono no meio em estudo, através das técnicas: Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), Espectroscopia Foto eletrônica por raios-X (XPS) e a Difração de raios-X (XRD).

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALONSO, M. C. **Estudio de la corrosión de armaduras en hormigón carbonatado.** Madrid, 1986. Tese (Doutorado) – Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias. Instituto de la construcción y del cemento - Eduardo Torroja.

ALONSO, C.; ANDRADE, C. Effect of nitrite as a corrosion inhibitor in contaminated and chloride-free carbonated mortars. **ACI Materials Journal**, v.87, n.2. p. 130-137. Mar./Apr., 1990.

ALONSO, C.; ANDRADE, C.; ARGIZ, C.; MALRIC, B. **Na<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>F as inhibitor of corroding reinforcement in carbonated concrete.** Cement and Concrete Research, vol. 26, nº 03, p.405-415, 1996.

ALONSO, C.; ANDRADE, C.; CASTELLOTE, M.; CASTRO, P. **Valores críticos de cloruros para despassivar aços de refuerzo embedidos em um mortero estandarizado de cimento Portland.** IV Congresso Iberoamericano de Patologia das Construções. Anais, v.2, 1997, p. 555-562.

ANDRADE, C. **Calculation of Chloride Diffusion Coefficients in Concrete from Ionic Migration Measurements.** Cement and Concrete Research, v. 23, 1993. p. 724-742.

ANDRADE, C.; ALONSO, C. **Corrosion rate monitoring in the laboratory and on-site.** Construction and Building Materials, v.10, n. 5, p. 315-328, 1996.

ANDRADE, C. **Manual para diagnóstico de obras deterioradas por corrosão de armaduras.** Trad. De Antonio Carmona e Paulo Helene. São Paulo, Pini, 1992.

ANDRADE, C. **Manual para diagnóstico de obras deterioradas por corrosão de armaduras.** Trad. de Antonio Carmona e Paulo Helene. São Paulo, Pini, nov. 1992.

ANDRADE, J.J. O. **Contribuição à previsão da vida útil das estruturas de concreto armado atacadas pela corrosão de armaduras: iniciação por cloretos.** Tese de Doutorado. Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2001.

ANDRADE, C.; ALONSO, C. **On-site measurements of corrosion rate of reinforcements.** Construction and Building Materials. v.15, p. 141-145, (2001).

ANDRADE, C.; GONZÁLEZ, J.A. **Tendencias actuales en la investigación sobre corrosión de armaduras.** Informes de la construcción, n.398, v.40, p.7-14, nov./dic. 1988).

ARAÚJO, F.W.C. **Contribuição à viabilização da técnica de realcalinização do concreto carbonatado através da absorção/difusão de soluções alcalinas.** 2004. 204 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2004.

BALLES, A.C. **Nitreção a plasma como meio alternativo ou complementar à oxidação negra na proteção à corrosão do aço de baixo teor de carbono.** 2004.

76 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

BATIS, G.; Pantazopoulou, P.; **Advantages of the Simultaneous Use of Corrosion Inhibitors and Inorganic Coatings**. Cement and Concrete Technology in the 2000. Second International Symposium, 6-10 September 2000. Istanbul, Turkey.

BENTUR, A.; DIAMOND, S.; BERKE, N.S. **Steel Corrosion in Concrete**. Editora E and FNSPON, 1997, p. 94.

BRADFORD, S.I A.; BRINGAS, J. E. **Corrosion control**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1993.

BRADFORD, S.A., **Corrosion Control**, 1993, Van Nostrand Reinhold, (Intl), p.110

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.

CALEGARI, D.D. **Corrosão eletrolítica nas armaduras de aço dos concretos armado e protendido**. In: **Conferência Regional Sul-Americana sobre edifícios altos**. Anais. Porto Alegre, 1973. p. 298-305.

CÁNOVAS, M. F. **Patología y terapêutica del hormigón armado**. 2Edición ampliada y ajustada al CEB. Ed. Dossat, S. A. 1984.

CÁNOVAS, M. C. **Patologia e terapia do concreto armado**. Editora Pini, pp. 19-73, São Paulo, Brasil (1988).

CASCUDO, O. **O controle da corrosão de armaduras em concreto**. 1. ed. Goiânia: PINI e UFG, 1997.

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

CASCUDO, O. **Tópicos Avançados de Concreto e Argamassas**. Notas de aula. Goiânia, 2006.

CASCUDO, O. **Estrutura de concreto com problemas de corrosão da armadura**. Capítulo 35. pg. 1071-1108. São Paulo: IBRACON, 2005. 2v.ed. G.C. Isaia.

CRIVELARO, M. **Avaliação do comportamento frente à corrosão pelo ataque de cloreto de argamassa armada após vários tratamentos protetores**. 2002. 158 f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais). Autarquia Associada à Universidade de São Paulo (Ipen), São Paulo, 2002.

DOUCHE-PORTANGUEN, A.; PRINCE, W.; MALRIE, B.; ARLIGUIE, G. **Study of interactions between sodium monofluorophosphate and hardened cement**

**paste and their consequences on concrete transfer properties.** Cementand Concrete Research 35(2005) 1714-1723.

FERREIRA, R.M. **Avaliação de ensaios de durabilidade do betão.** Dissertação (Mestrado em Engenharia civil - Materiais e Reabilitação da construção). Escola de Engenharia, Universidade do Minho.Guimarães, 2000. 246 p.

FERREIRA, R.B. **Influência das adições minerais nas características do concreto de cobrimento e seu efeito na corrosão de armadura induzida por cloretos.** Goiânia, 2003.244p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás.

FERREIRA, R.B. **Avaliação da durabilidade de estruturas de concreto para geração de energia eólica em ambiente de elevada agressividade.** Formulário de projeto ANEEL. Goiânia, 2005. 17 p.

FIGUEIREDO.A.A.M. **Avaliação do silicato de sódio como inibidor de corrosão para aço carbono 1020 em meio salino.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2015.

FIGUEIREDO, A.A.M., FREITAS, A. E. R, ALENCAR JR, A.A.M. **The Use of Sodium Silicate as a Corrosion Inhibitor in a Saline DrillingFluid:A Nonaggressive Optionto the Environment.** Journal of Environmental Protection, 2016, 7.

FREIRE, K.R.R. **Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão em armaduras de concreto.** 2005. 211 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

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).

GENTIL, V. **Estado atual do emprego de cromatos como inibidores de corrosão.** Anais do I Encontro Nacional de Corrosão. Rio de Janeiro, Brasil, 1973. p. 15-18.

GENTIL, V. **Corrosão**, 3 ed., Rio de Janeiro, ED. LTC, 1996.

GENTIL Vicente. **Corrosão**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2003.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos, 2007.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos, 2011.

GONZÁLEZ, J.A.; RAMÍREZ, E.; BAUTISTA, A. **Protection of steel embedded in chloride containing concrete by jeans of inhibitors.**Cementand Concrete Research, Vol. 28, nº 4,p.577-589, 1998.

GONÇALVES, A.; ANDRADE, C.; CASTELLOTE, M. **Procedimientos de reparación de armaduras.** In: **Manual de rehabilitación de estructuras de hormigón: reparación, refuerzo y protección.** CYTED – XV-F. 2003, Cap. 7, p. 338-376.

GRIFFIN, D. F. **Corrosion inhibitors for reinforced concrete.** Corrosion of metals in concrete ACI, USA, 1978.

GROCHOSKI, M. **Inibidores de Corrosão.** 2006. p.19-42. Nota de aula.

GU, PING.; BEAUDOIN, J.J. **Use of Corrosion Inhibitors.** National Research Council of Canada. July, 1998.

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.

HELENE, P.R.L. **Corrosão em armaduras para concreto armado,** São Paulo, Ed. Pini, 1986.

HELENE, P.R.L. **Manual para reparo, reforço e proteção de estruturas de concreto.** 2.ed., São Paulo, Pini, 1992.

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

HELENE, P.R.L. **Pesquisa para normalização de materiais e sistemas de reparo de estruturas de concreto com corrosão de armaduras.** São Paulo, 1994 (Relatório parcial de atividades - Projeto temático FAPESP).

HOPPE, T.F. **Resistividade elétrica de concretos contendo diferentes teores de cinza de casca de arroz.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Maria. 147 p. Santa Maria, RS, 2005.

JOUKOSKI, A.; PORTELLA, K. F.; GARCIA, C. M.; SALES, A.; CANTÃO, M. P.; BARON, O.; AZEVEDO, V. A. L. **Desempenho elétrico de concreto armado com cimento Portland composto com pozolana, CII-Z 32, em função do envelhecimento por íons cloreto. Parte I, estudo da corrosão da armadura.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 43., 2001. Foz do Iguaçu. **Anais.** São Paulo: IBRACON, 2001. p. III-020. 1 CD-ROM.

KEPLER, J.L.; CARL E., D. D.; JR, LOCKE. **Evaluation of corrosion protection methods for reinforced concrete highway structures.** May, 2000.

LIMA, E.C.; HELENE, P.R.L.; LIMA, M.G. **Avaliação da eficiência de inibidores de corrosão em reparo de estruturas de concreto.** BT/PCC/282. São Paulo, 2001.

LIMA, M.G. **Influência dos componentes do concreto na corrosão das armaduras.** Porto Alegre, 1990. 133 p. Dissertação (Mestrado) - CPGEC, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

LIMA, M.G. **Inibidores de corrosão: avaliação da eficiência frente à corrosão de armaduras provocada por cloretos**. São Paulo, 1996. 174p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil.

MAINIER, F. B., ALMEIDA, P. C. F., NANI, B., FERNANDES, L. H., & REIS, M. F. **Corrosion Caused by Sulfur Dioxide in Reinforced Concrete**. OpenJournalof Civil Engineering, 5(04), 2015, 379-389.

MAINIER, F.B.; SILVA, R.R.C.M. **As formulações inibidoras de corrosão e o meio ambiente**. ENGEVISTA, v.6, n.3, p.106-112, dezembro de 2004.

MEDEIROS, M.H.F.; MONTEIRO, E.B.; CARNEIRO, F.P.; JR BARKOKÉBAS, B. **Utilização do nitrito de sódio como inibidor de corrosão em estruturas de concreto armado sujeitas a ação dos íons cloretos**. Revista Engenharia Civil, número 15. Pernambuco, 2002.

MEDEIROS, M.H.F.; MONTEIRO, E.B.; CARNEIRO, F.P.; JR BARKOKÉBAS, B. **Utilização do nitrito de sódio como inibidor de corrosão em estruturas de concreto armado sujeitas a ação dos íons cloretos**. Revista Engenharia Civil, número 15. Pernambuco, 2002.

MEHTA, P.K; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto, estrutura, propriedades e materiais**. Trad. de Paulo Helene (Coord.). São Paulo: PINI. 1994. 574p.

MERÇON, F.; MAINIER, F. B.; CANESSO GUIMARÃES, P. I. **Corrosão: um exemplo usual de fenômeno químico**. Química Nova na Escola, n.19, p. 11-14, 2004.

MERÇON, F.; MAINIER, F. B.; CANESSO GUIMARÃES, P. I. **Sistemas experimentais para o estudo da corrosão em metais**. Química Nova na Escola, n.1, v. 33, p. 57-60, 2011.

MODESTO, M. G. **Avaliação do molibdato de sódio, tungstato de sódio e um copolímero a base de silano como inibidores de corrosão para o aço-carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5%**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), USP, São Paulo, SP, 2008.

MOHAMMEDI, D.; BENMOUSSA, A.; FIAUD, C.; SUTTER, E. M. M. **Synergistic or additive corrosion inhibition of mild steel by a mixture of HEDP and metasilicate at pH 7 and 11**. Materials and Corrosion, n. 11, v. 55, p. 837-844, 2004.

MONTEIRO, E. C. B. **Estudo da capacidade de cimentos nacionais, em relação à corrosão de armaduras sob a ação conjunta de CO<sub>2</sub> e íons cloretos**. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia, Brasília, Brasil, jul. 1996, 132p.

MORENO, A.V.; LÓPEZ, T.P.; MADRID, M.M. **El fenomeno de la corrosion em estructuras de concreto reforzado**. Publicación Técnica, nº 182. Santandilla, Qro, 2001.

NACE RP 07-75, Preparation, Installation, **Analysis and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations**, National Association of Corrosion Engineers, April, 2005.

NMAI, C. K. **Corrosion-inhibiting admixtures: passive, passive-active versus active systems. Durability of concrete - Third international conference.**Nice, France, 1994. Ed.

NMAI, C.K. **Multi-functional organic corrosion inhibitor.**Master Builders, Inc., 23700 Chagrin Boulevard, Cleveland, OH 44122, USA.Cement and Concrete Composites. Vol. 26, Issue 3, April 2004, pages 199-207.

NMAI, C. K.; FARRINGTON, S. A.; BOBROWSKY, G. S. **Organic-based corrosion-inhibiting admixture for reinforced concrete.**Concrete International.Abril, 1992.Volume 14, número 4. pp. 45-51.

NORMA ASTM G1-72: **Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens**, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 2004.

NORMA ASTM G31-72: **Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals**, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 2004.

NORMA NBR 9880/88: **"Inibidores de corrosão para decapagem de aço com ácido clorídrico- Determinação da eficiência- Método de ensaio"**.UHLIG, H.H.; REVIE, R.; Winston.**Corrosion and Corrosion Control**; New Jersey and Canada; FOURTH EDITION, p. 92, 86, 2008.

ORMELLESE, M.; BERRA, M.; BOLZONI, F.; PASTORE, T. **Corrosion inhibitors for chlorides in reinforced concrete structures.**Cement and Concrete Research 36 (2006) 536-547.

POPOVICS, S. Durability of reinforced concrete in sea water. In: Alan P. Crane, ed.**Corrosión of reinforcement in concrete construction**. London, Society of Chemical Industry, Ellis Horwood, 1983.p.19-38.

POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution**. Pergamin Press NACE, Cebelcor, 1976.

RIBEIRO, F.H.M. **Desempenho de inibidores de corrosão como método de prevenção e reparo para estruturas de concreto armado**. 2001. 196 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2001.

RIVERA, L.S.; ESTRADA, A.; BENAVIDES, A.; BUENDIA-ESTRADA, A.; BENÍTEZ, J.L. **Control de la corrosión de acero al carbón en ambientes de ácido sulfhídrico por 1-(2-Hidroxietil)-2-Alquilimidazolinas y sus correspondientes precursores amídicos**. Revista de La Sociedad Química de México, Vol. 46, Número 4 (2002) 335-340.

ROBERGE, R. P. **Handbook of Corrosion Engineering**. United States of America: The McGraw-Hill Companies, 2000

SALVADOR, J. **Modificação do meio corrosivo**. IST, 2002.

SCHWEITZER. P. A. **Fundamentals of corrosion:Mechanisms,Causes and Preventative Methods**. New York: Taylor & Francis Group,LLC, 2010.

SCHWEITZER. P. A. **Fundamentals of Metallic Corrosion: Atmospheric and Media Corrosion of Metals**. 2. ed. New York: Taylor & Francis Group, LLC, 2007.

SILVA JR, J.Z.R.; HELENE, P.R.L. **Argamassa de Reparo**. BT/PCC/292.São Paulo, 2001.14 p.

SMITH, J.L.; VIRMANI, P. Y. **Performance of epoxy coated rebars in bridge decks**.Mclean Federal Higway Administration, 1996.

SMITH, J.L.; VIRMANI, P. Y. **Materials and Methods for corrosion control a reinforced and prestressed concrete structures in nea construction**. August, 2000.

TRUGILHO, P.F.; MORI, F.A.; LIMA, J.T.; CARDOSO, D.P.; **Determinação do teor de taninos na casca de *Eucalyptus spp***. Cerne, Lavras, v.9, n.2, p.246-254, 2003.

TUUTTI, K. **Corrosion of steel in concrete**.Stockholm, Swedis Cement and ConcreteReserch Institute, 1982.Tese (Doutorado). 469 p.

VILORIA, A., VERA, J. R. Inibidores de Corrosão - **Guia Prático da Corrosão**. In:RICCORR – Red. Ibero - Americana de Informações Tecnológicas sobre Corrosão, p. 40, Rio de Janeiro, Brasil (1994).

VIRMANI, P.Y. **Corrosion costs and preventive strategies in the United States**. 2002.157

VIRMANI, P. Y.; CLEAR, K.C.; PASCO, T.J. Time-to-corrosion of reinforcing steel in concrete slabs. vi. 5, **Calcium nitrite admixture and epoxy coated reinforcing bars as corrosion protection systems**. Report No. FHWA RD-83 012, Federal Highway Administration, Washington, DC, Sept. 1983, p. 71.

WINSTON, R. ,**Uhlig's corrosion handbook**., 2000.