

Artigo

Efeito do Nitrito de Sódio como Inibidor de Corrosão em Concreto Armado na Presença de CO_2 e Cloreto

Resende, C.;* da Silva, V. H. M.; Martelli, P. B.; Bueno, A. H. S.

Rev. Virtual Quim., 2018, 10 (5), 1546-1561. Data de publicação na Web: 10 de setembro de 2018

<http://rvq.sbq.org.br>

Effect of Sodium Nitrite as a Corrosion Inhibitor in Reinforced Concrete in the Presence of CO_2 and Chloride

Abstract: The emission of carbon dioxide (CO_2) and the marine environment have aggravated the corrosion in reinforced concrete structures. In this way, an alternative to reduce or prevent corrosion has been the use of inhibitors, because they are able to extend the period of initiation of the process that involves oxy-reduction reactions, reducing the general rate of corrosion. In this study, the objective was to evaluate, through electrochemical techniques (curves of potentiodynamic polarizations and electrochemical impedance tests), the behavior and the efficiency of corrosion inhibitor for concrete in marine environments and with pollution by carbon dioxide (CO_2). The synthetic inhibitor sodium nitrite ($NaNO_2$) was tested at concentrations of 3 and 4 % (m.v⁻¹). Samples of evidence of concrete with steel 1020 were used, adding the inhibitor $NaNO_2$ in the concrete mixing water. Then, they were immersed into solutions of 3.5 % (m.v⁻¹) sodium chloride ($NaCl$) and subsequently bubbling of (CO_2). Mechanical tests (compressive strength, porosity and water absorption) were carried out with the aim of assessing the influence of the inhibitor on the mechanical properties of concrete. The inhibitor $NaNO_2$ was effective in the presence of only $NaCl$. However, with the addition of (CO_2), for the tested concentrations of the inhibitor, it has not been possible the passive film formation. The mechanical tests carried out showed that the presence of the inhibitor $NaNO_2$ alters significantly the resistance to compression, reducing their values, though the values of porosity and water absorption showed little variation. restricting the applicability of the concrete with the inhibitor.

Keywords: Corrosion; reinforced concrete; corrosion inhibitor; carbonation; electrochemical tests.


Resumo

A emissão de dióxido de carbono (CO_2) e o ambiente marinho tem agravado a corrosão em estruturas de concreto armado. Desta forma, uma alternativa para reduzir ou evitar a corrosão tem sido a utilização de inibidores, pois são capazes de prolongar o período de iniciação do processo que envolve reações de oxi-redução, contribuindo para redução da taxa de corrosão. Neste estudo, o objetivo foi avaliar, através de técnicas eletroquímicas (curvas de polarizações potenciodinâmicas e testes de impedância eletroquímica), o comportamento e a eficiência do inibidor de corrosão para concreto em ambientes marinhos e com poluição por dióxido de carbono (CO_2). O inibidor sintético nitrito de sódio ($NaNO_2$) foi testado nas concentrações 3 e 4% (m.v⁻¹). Foram empregados corpos de prova de concreto com o aço 1020, adicionando o inibidor $NaNO_2$ na água de amassamento. Em seguida, foram imersos em solução aquosa de 3,5 % (m.v⁻¹) de cloreto de sódio ($NaCl$) e posteriormente borbulhamento de CO_2 . Ensaios mecânicos (resistência à compressão, porosidade e absorção de água) foram realizados com o intuito de avaliar a influência do inibidor nas propriedades mecânicas do concreto. O inibidor $NaNO_2$ mostrou-se eficiente na presença apenas do $NaCl$. Entretanto, com a adição do CO_2 , para as concentrações testadas do inibidor, não foi possível a formação do filme passivo. Os ensaios mecânicos realizados mostraram que a presença do inibidor $NaNO_2$ altera de forma significativa a resistência a compressão, reduzindo seus valores, porém os valores de porosidade e absorção de água apresentaram pequena variação, restringindo a aplicabilidade do concreto com o inibidor.

Palavras-chave: Corrosão; concreto armado; inibidor de corrosão; carbonatação; ensaios eletroquímicos.

* Universidade Federal de São João Del Rei, Departamento de Ciências Naturais, Praça Dom Helvécio, 74, Fábricas, CEP 36.301-180 - São João Del Rei, Minas Gerais, Brasil.

Centro Universitário Presidente Tancredo de Almeida Neves, Avenida Leite de Castro, 1101, Fábricas - CEP 36.301-182 - São João Del Rei - Minas Gerais, Brasil.

 crisresend@yahoo.com.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20180105](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180105)

Efeito do Nitrito de Sódio como Inibidor de Corrosão em Concreto Armado na Presença de CO_2 e Cloreto

Cristiane Resende,^{a,b*} Victor Hugo M. da Silva,^a Patrícia B. Martelli,^a
Alysson Helton S. Bueno^a

^a Universidade Federal de São João Del Rei, Departamento de Ciências Naturais, Praça Dom Helvécio, 74, Fábricas, CEP 36.301-160 - São João Del Rei, Minas Gerais, Brasil.

^b Centro Universitário Presidente Tancredo de Almeida Neves, Avenida Leite de Castro, 1101, Fábricas - CEP 36.301-182 - São João Del Rei - Minas Gerais, Brasil.

* crisresend@yahoo.com.br

Recebido em 19 de junho de 2018. Aceito para publicação em 10 de agosto de 2018

1. Introdução

2. Materiais e Métodos

2.1. Preparação dos corpos de prova

2.2. Procedimentos experimentais

3. Resultados e Discussões

3.1. Ensaio Eletroquímico

3.2. Ensaio mecânico

4. Conclusões

1. Introdução

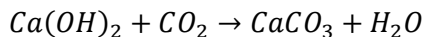
O aumento da emissão de dióxido de carbono (CO_2), anualmente, na atmosfera e também de outros poluentes (sulfetos, sulfatos, gás sulfídrico, amônio, entre outros) tem provocado o agravamento da corrosão em concreto armado. O processo de carbonatação do concreto, com a redução do pH, ocorre devido à reação entre o dióxido de carbono (CO_2) e os produtos da hidratação do cimento, na presença de umidade. O concreto, originalmente, apresenta valores de pH maiores que 12,5, porém com a

carbonatação ocorre a redução para valores menores que 8,5.¹

A umidade é um dos fatores mais importantes que influenciam na carbonatação do concreto, pois o ingresso do CO_2 é afetado pela quantidade de água presente nos poros.² Quando o concreto não apresenta água nos poros, o gás CO_2 se difunde e não reage com os compostos do cimento hidratado, permanecendo na forma de gás. Nos poros, totalmente saturados de água, ocorre a redução da taxa de difusão de CO_2 , desta forma a carbonatação praticamente não se desenvolve. Porém, quando os poros estão parcialmente saturados, ocorre maior difusibilidade do CO_2 , favorecendo o

desenvolvimento da carbonatação, agravando, portanto, a despassivação da armadura.

O CO_2 ,³ existente no ar ou em águas agressivas, pode se combinar com o hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$), formando o carbonato de cálcio, $CaCO_3$, insolúvel:



Equação 1

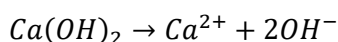
diminuindo o valor do pH para 7,5 - 8, e consequentemente diminuindo a passivação do aço.

O principal composto carbonatado pelo dióxido de carbono (CO_2) é o hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$). Esta reação consome o hidróxido de cálcio, que vai sendo dissolvido, à medida que a carbonatação avança. Papadakis e colaboradores definem,⁴

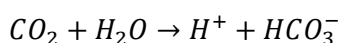
detalhadamente, esse processo físico-químico em três principais etapas:

1) O hidróxido de cálcio, formado nas reações de hidratação do cimento, é dissolvido pela água presente na solução dos poros.

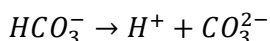
2) O gás carbônico penetra no concreto por difusão através da fase gasosa do poro da matriz e se dissolve na solução aquosa.



Equação 2



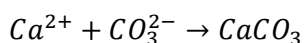
Equação 3



Equação 4

3) O gás carbônico dissolvido reage com o $Ca(OH)_2$ dissolvido, bem como com os outros

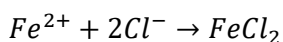
produtos carbonatáveis da pasta de cimento, formando carbonatos.



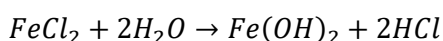
Equação 5

O início da corrosão em estruturas de concreto armado também pode ser devido à penetração de íons cloreto (Cl^-), através dos poros do concreto. De acordo com

Ramezaniapour e colaboradores,⁵ tais íons ao atingir as armaduras do concreto podem provocar a corrosão de acordo com as seguintes reações:



Equação 6



Equação 7

Ao penetrar no concreto, os íons Cl^- reagem com o Fe^{2+} , formando $FeCl_2$. A área anódica tem seu pH reduzido devido à liberação de H^+ e seu potencial mais negativo, enquanto que na região catódica, há a formação de OH^- e elevação do pH. Os íons OH^- reagem em meio areado com os íons

Fe^{2+} , formando hidróxido ferroso ($Fe(OH)_2$) que se depositam na superfície do aço.⁶

Os íons cloreto causam a destruição pontual da camada passiva, que conduz à corrosão localizada, enquanto o dióxido de carbono reage com a matriz de cimento hidratado para reduzir o pH, que conduz à

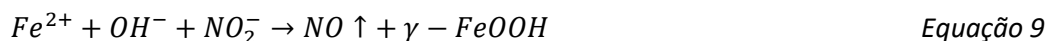
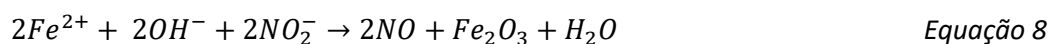
perda de passividade do aço e ataque mais generalizado da corrosão.^{7,8} A carbonatação influencia significativamente o transporte de íons cloreto no concreto.

Carbonatação e ataques de íons cloreto são mais prováveis, especialmente em áreas urbanas, e no ambiente marinho, como nos grandes portos, onde a taxa de carbonatação e a penetração de cloretos é alta devido à poluição do ar e a água do mar, respectivamente.⁵ Neste sentido o estudo de inibidores de corrosão na produção de concreto, com alto desempenho, tem despertado grande interesse nas pesquisas de corrosão.

O uso de inibidores tem sido uma possível solução para diminuir ou evitar a corrosão da armadura em concretos expostos a ambientes agressivos.¹⁰ Várias pesquisas têm sido

publicadas relatando a eficácia dos mesmos quando misturados no concreto.^{7, 11-16} A eficiência de proteção oferecida pelos inibidores depende dos metais e ligas, bem como da severidade do meio, pois formam uma barreira ou filme na superfície do material, impedindo ou retardando as reações de corrosão.¹⁷

Os inibidores anódicos, que agem sobre a dissolução do aço e reduzem a taxa de corrosão pelo aumento do potencial de corrosão do aço, são em sua maioria baseados em nitrito, exibem proteção por meio de um processo de interface parcial. Os íons nitrito competem contra os íons cloretos para que os íons ferrosos possam formar uma película de óxido férrico, Fe_2O_3 , tal como indicado nas equações abaixo:



Os inibidores à base de nitrito (NO_2^-) são considerados os produtos mais eficazes no mercado.¹⁷

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência do inibidor de corrosão à base de nitrito em estruturas de concreto armado, contaminados por cloreto e dióxido de carbono, empregando técnicas eletroquímicas (curvas de polarizações potenciodinâmicas e testes de impedância eletroquímica) e avaliando as propriedades mecânicas do concreto.

2. Materiais e Métodos

2.1. Preparação dos corpos de prova

Com o intuito de simular estruturas reais de concreto armado, foram elaborados moldes de aço com capacidade para 6 corpos de prova no formato prismático de dimensões 100 mm x 90 mm x 50 mm. Esses corpos de prova foram baseados na norma ABNT NBR 5738.¹⁸ No interior dos corpos de prova foram colocadas três armaduras de aço carbono convencionais de diâmetro 1 cm e comprimento 13 cm, para realização dos experimentos em triplicata, conforme a Figura 1.



Figura 1. Molde de aço para os corpos de prova utilizados nos ensaios eletroquímicos

As barras de aço AISI (American Iron and Steel Institute) 1020 (20 % C, 17 % Si, 1 % P, 3 % S e 58 % Mn) passaram por limpeza com escova de aço, retirando as oxidações superficiais, além de uma limpeza com álcool comercial para remoção de sujeiras. As armaduras de aço foram pintadas com tinta anticorrosiva, à base de alcatrão de hulha epóxi, apresentando um espaço de 3 cm de comprimento sem a tinta, de forma a delimitar a região da barra a ser estudada.

O concreto foi produzido com o Cimento Portland CII-E 32 e água destilada. O agregado miúdo utilizado foi a areia produzida a partir do quartzo moído em vários tamanhos de partícula com alto teor de sílica e baixo teor de ferro. O agregado graúdo utilizado foi a brita 0, com dimensões variando de 4,8 mm a 12 mm e a relação água/cimento foi de 0,63, que é utilizada em obras expostas a meios com agressividade moderada. O adensamento no momento da moldagem foi feito por golpes, através de uma haste, como especificado na norma ABNT NBR 5738.¹⁸ O inibidor empregado foi o nitrito de sódio, da marca Dinâmica, (neste trabalho utiliza-se NTS como sigla), nas concentrações de 3 e 4 % m.V⁻¹ do cimento, misturado na água de amassamento. Os corpos de prova ficaram imersos em água durante 28 dias para a cura.

Depois de curados (28 dias), os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de penetração acelerada de cloretos, que foi constituído por semi-ciclos de secagem e imersão parcial em solução de 3,5 % de NaCl,

durante 20 dias. A condição de secagem consistiu em manter os corpos-de-prova em estufa, à temperatura de 50 °C, por 5 dias. Na condição de umectação em solução com 3,5 % NaCl manteve-se o nível da solução do recipiente em uma posição que correspondia à metade da altura da área de exposição da barra, durante 5 dias. A medição das variáveis eletroquímicas foi feita ao final de 4 semi-ciclos. Para o processo de carbonatação, os corpos de prova foram introduzidos numa câmara de umidade, onde foi borbulhado o gás CO₂ até que o concreto apresentasse pH próximo de 9,5.

Desta forma, para os ensaios eletroquímicos, foram testadas as seguintes condições:

- Concreto sem inibidor, contaminado com 3,5 % (m.V⁻¹) NaCl;
- Concreto acrescido de 3 e 4 % (m.V⁻¹) de nitrito de sódio, contaminado com 3,5 % (m.V⁻¹) NaCl;
- Concreto sem inibidor, contaminado com 3,5 % (m.V⁻¹) NaCl e CO₂;
- Concreto acrescido de 3 e 4 % (m.V⁻¹) de nitrito de sódio, contaminado com 3,5 % (m.V⁻¹) NaCl e CO₂.

O inibidor foi introduzido com a finalidade de verificar o desempenho da função do mesmo, quando exposto aos contaminantes (NaCl e CO₂), sem que as propriedades mecânicas do concreto fossem alteradas.

Antes da realização dos ensaios eletroquímicos, com a utilização do pHmetro de bancada Metrohm - modelo 827, o valor do pH dos corpos de prova foi registrado, com o objetivo de avaliar o comportamento dos

componentes presentes na superfície do aço, A Figura 2 apresenta os corpos de prova de concreto utilizados nos ensaios eletroquímicos.

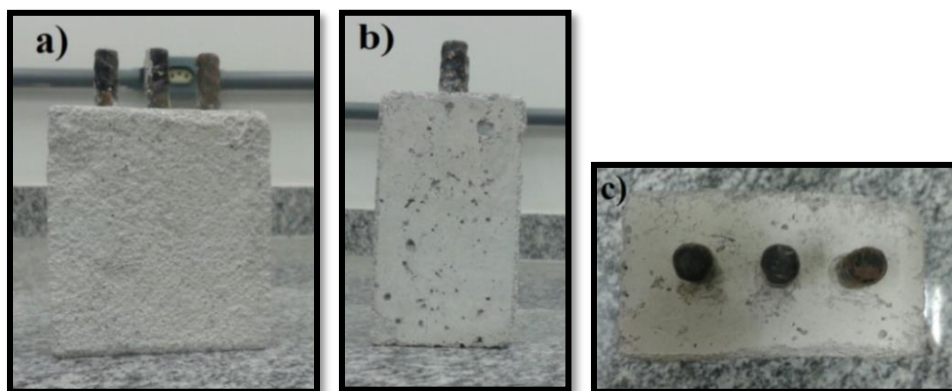


Figura 2. Corpos de prova para ensaios eletroquímicos. a) Vista frontal; b) Vista lateral; c) Vista superior

Os corpos de prova cilíndricos, com dimensões 50 x 100 mm (Figura 3), utilizados na realização dos ensaios mecânicos foram confeccionados com base na norma ASTM

C39.¹⁹ Os corpos de prova ficaram em condições de cura em ambiente com 100 % de umidade durante 28 dias (Figura 3).



Figura 3. Corpos de prova para os ensaios de compressão

Após o tempo de cura, os corpos de prova passaram pelos processos de penetração acelerada de cloretos e pela câmara de umidade com borbulhamento de CO_2 , assim como os corpos de prova para os ensaios eletroquímicos.

2.2. Procedimentos experimentais

Ensaio eletroquímico

Após a preparação dos corpos de prova, as medidas eletroquímicas foram realizadas com um sistema de três eletrodos, conforme Figura 4: as barras de aço embutidas foram utilizadas como eletrodo de trabalho (1), o eletrodo de calomelano saturado como referência (2) e uma chapa de aço inox como contra-eletrodo (3).

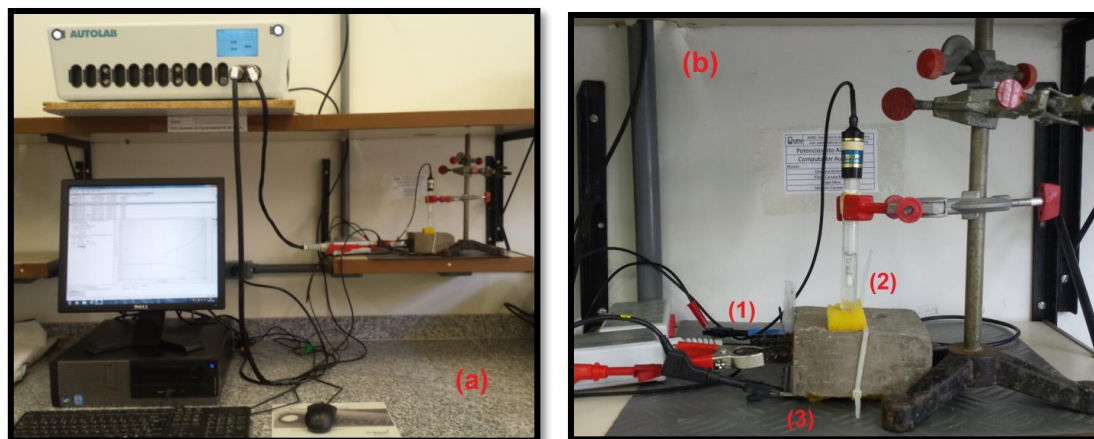


Figura 4. (a) Sistema empregado nos ensaios eletroquímicos. **(b)** Modelo de célula eletroquímica utilizada nos experimentos: (1) eletrodo de aço 1020 (eletrodo de trabalho); (2) eletrodo de calomelano saturado (eletrodo de referência); (3) chapa de aço inox (contra eletrodo)

Para as medidas das curvas de polarização potenciodinâmica utilizou-se o potenciostato da marca AUTOLAB, modelo PGSTAT 100. A faixa de potencial aplicado foi de -0,9 V a +2,0 V e as medidas iniciaram-se no potencial de circuito aberto (OCP). A velocidade de varredura adotada foi de $0,001 \text{ V.s}^{-1}$. Os dados foram adquiridos através do software NOVA 1.11. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente e o tempo de ensaio para aquisição completa das curvas de polarização foi de aproximadamente 40 minutos.

As medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram realizadas potenciostaticamente no potencial de corrosão (E_{corr}) na faixa de frequências de 100 kHz a 10 mHz, aplicando-se tensão com amplitude de 5 mV e obtendo-se 6 medidas por década de frequência. O modelo de célula eletroquímica e o equipamento utilizado foram os mesmos adotados nos ensaios de curvas de polarização potenciodinâmica. Os circuitos elétricos das curvas experimentais foram realizados por meio do software NOVA 1.11.

Ensaio mecânicos

Com a finalidade de verificar o impacto da adição dos inibidores nas propriedades

mecânicas do concreto, ensaios de resistência à compressão, de absorção de água e de porosidade aparente foram realizados adicionando-se 3 e 4 % m.V^{-1} do inibidor NTS no concreto sem inibidor.

O ensaio de resistência a compressão foi realizado após 28 dias de cura e de acordo com a NBR 5739.²⁰ A velocidade de ensaio foi de $0,45 \text{ (MPa.s}^{-1})$. Para a realização dos ensaios de resistência à compressão em concreto, empregou-se o equipamento Shimadzu agx-plus, com célula de carga de 100 kN.

A determinação de absorção de água e porosidade aparente foi realizada com base na norma britânica BS EN ISO 10545-3.²¹ Os corpos de prova foram deixados em estufa para secagem a aproximadamente $(105 \pm 5) ^\circ\text{C}$ por 24h e depois resfriado em dessecador a vácuo, até atingir temperatura ambiente. Foram pesados secos (m_1) e colocados em um dessecador com bomba a vácuo para saturação das amostras com água por 1h e deixados por 23h sob vácuo. Após saturação completa, os corpos de prova foram pesados submersos (m_3), retirados da água, enxugados com papel absorvente e em seguida pesados novamente (m_2).

- Absorção de água (A_b) expressa como uma porcentagem da massa seca e foi calculada usando a Equação 1.

- Porosidade aparente: O volume externo, V , expresso em centímetros cúbicos, é calculado usando a Equação 2.

$$A_b = \left(\frac{m_2 - m_1}{m_1} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 1}$$

$$V = m_2 - m_3 \quad \text{Equação 2}$$

- O volume de poros abertos, V_0 , expresso em centímetros cúbicos, é dado pela Equação 3.

$$V_0 = m_2 - m_1 \quad \text{Equação 3}$$

$$P = \left(\frac{V_0}{V} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 4}$$

- A porosidade aparente, P , expressa em porcentagem, é a relação do volume dos poros abertos do corpo de prova e o seu volume externo. A porosidade aparente é calculada usando a Equação 4

3. Resultados e Discussão

3.1. Ensaios Eletroquímicos

Ensaios de polarização eletroquímica

A Figura 5 apresenta as curvas de polarização anódica (acima do potencial de

corrosão - E_{corr}) e catódicas (abaixo do potencial de corrosão - E_{corr}) obtidas para o aço AISI 1020 coberto com concreto sem inibidor e com concreto acrescido de 3 e 4 % ($m.V^{-1}$) de nitrito de sódio, contaminado com 3,5 % ($m.V^{-1}$) $NaCl$ e CO_2 . Os parâmetros eletroquímicos como potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) e as constantes anódica (β_a) e catódica (β_c) obtidas pela extrapolação das curvas de Tafel encontram-se na Tabela 1.

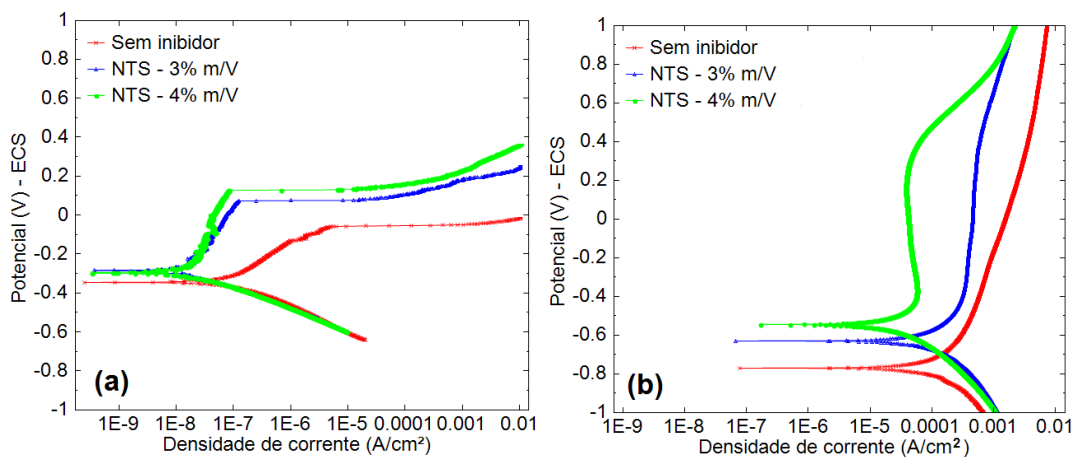


Figura 5. Curvas de polarização anódica e catódica do aço AISI 1020 no concreto: (a) Ausência de CO_2 ; (b) Presença de CO_2

Observa-se nas curvas de polarização da Figura 5a que a presença e o aumento da concentração do inibidor nitrito de sódio causaram o deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos, confirmando o efeito benéfico contra o processo corrosivo. O nitrito é um inibidor anódico, deslocando o potencial de corrosão para valores mais positivos e estabelecendo uma região passiva para as concentrações de inibidor utilizadas.¹⁷ A região passiva apresentou maior estabilidade de corrente até o potencial de quebra do filme passivo, indicando que a presença do nitrito contribuiu para a estabilização da película passiva. Porém, nota-se que o aumento da concentração do inibidor de 3 para 4 % (m.V⁻¹) não alterou significativamente os valores do domínio de passivação, que foi menor para a concentração de 3 % (m.V⁻¹) (Tabela 1).

A curva de polarização para o concreto sem inibidor (Figura 4a) encontra-se no estado passivo e mantém-se assim até potenciais da ordem de -60 mV, quando ocorre o rompimento da película passiva. Apesar da indicação do comportamento passivo, nota-se um pequeno aumento na corrente, sugerindo uma permeabilidade no filme, o que permite a passagem de corrente através dos defeitos da película protetora. Estes resultados estão de acordo com aqueles encontrados por Resende, *et al.* e Mennucci, *et al.*^{22,23} Dong, *et al.* relataram que os íons cloreto podem promover o crescimento de pites em aço carbono inserido em concreto.²⁴ Por outro lado, o nitrito pode acelerar o processo de reabilitação de pites, resultando em um aumento da resistência à corrosão por pite de aço carbono.

Os resultados apresentados na Figura 4b mostram que, após o borbulhamento do gás CO₂, o inibidor NTS foi ineficiente para todas as concentrações testadas. Os corpos de prova com inibidor nas concentrações de 3 e 4

% (m.V⁻¹) apresentaram comportamento semelhante ao concreto sem inibidor. Isso sugere que esse inibidor não é capaz de proteger o aço na presença de CO₂, juntamente com íons cloretos, em amostras de concreto.

A adição do contaminante CO₂ causou a diminuição no potencial de corrosão (E_{corr}) passando de -343 mV para -722 mV, em relação ao concreto sem inibidor. Este último potencial indica que neste meio a camada passiva não se forma (mesmo em condições de pH 9,7) e o substrato está exposto, gerando condições para a dissolução ativa do aço (Tabela 1).

Conforme mostra a Tabela 1, não ocorreu a formação do filme passivo nas condições testadas, entretanto, de acordo com Resende, *et al.*,²² na solução simuladora de poros, 3 % m.V⁻¹ de NTS foi o suficiente para esta formação. Possivelmente, esta diferença pode ser atribuída ao fato de que no concreto armado, o NTS apresenta dificuldades para atingir a armadura e formar a camada protetora.

As taxas de corrosão (Tabela 1), obtidas através das curvas de Tafel,¹⁷ mostraram a eficiência do inibidor reduzindo as taxas em mais de 80 %, para as condições na ausência de CO₂. Estes resultados confirmam a formação do filme passivo. Entretanto, na presença de CO₂, ocorreu a redução de aproximadamente 35 % no valor da taxa de corrosão, mesmo sem apresentar condições favoráveis para a formação do filme passivo.

Estes resultados mostram que no concreto armado, os contaminantes (NaCl e CO₂) utilizados prejudicam ainda mais a formação de uma camada passiva em relação às soluções sintéticas de poros (SSP), conforme apresentado na Tabela 2 por Resende e colaboradores.²²

Tabela 1. Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização e pela extrapolação das curvas de Tafel para o aço AISI 1020 coberto pelo concreto sem inibidor e contendo o inibidor NTS, nas concentrações 3 e 4 % (m.V^{-1}), na presença de CO_2 e Cl^-

Condições de ensaio	pH	E_{corr} (mV)	j_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Potencial de Pite (mV)	Domínio de Passivação (mV) $E_{pite} - E_{corr}$	β_a (mV)	β_c (mV)	Taxa de corrosão (mm/ano)
Sem inibidor	13,31	$-343,8 \pm 0,3$	$0,0767 \pm 0,0015$	-56,4	287,4	$189,0 \pm 4,2$	$101,8 \pm 1,3$	0,0009
3 % NTS	13,01	$-282,9 \pm 0,7$	$0,0133 \pm 0,0005$	74,3	357,2	$334,1 \pm 4,7$	$100,9 \pm 1,4$	0,0002
4 % NTS	13,18	$-296,5 \pm 0,1$	$0,0173 \pm 0,0011$	78,2	374,7	$672,6 \pm 98,0$	$95,7 \pm 4,0$	0,0002
Sem inibidor (CO_2)	9,70	$-722,4 \pm 0,2$	$122,3 \pm 22,8$	-	-	$496,9 \pm 79,9$	$295,1 \pm 41,5$	1,4797
3 % NTS (CO_2)	9,72	$-628,6 \pm 0,1$	$79,9 \pm 0,5$	-	-	$356,9 \pm 13,7$	$233,0 \pm 2,2$	0,9331
4 % NTS (CO_2)	9,83	$-543,5 \pm 0,5$	$31,2 \pm 2,4$	-	-	$630,4 \pm 55,4$	$265,1 \pm 16,5$	0,9642

Tabela 2. Valores de potencial de corrosão (E_{corr}), potencial de pite e densidades de corrente de corrosão (i_{corr}) das curvas de polarização das soluções SSP sem inibidor, e SSP contendo o inibidor NTS nas concentrações 3 e 4 % (m.V⁻¹), na presença de CO_2 e Cl^-

Condições de ensaio (presença de CO_2 e Cl^-)	pH	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Potencial de Pite (mV)	Domínio de Passivação (mV)
					$ E_{pite} - E_{corr} $
Sem inibidor	7,54	-761,5	$2,36 \times 10^{-1}$	-	0
NTS 3 % (m.V ⁻¹)	7,34	-209,9	$7,20 \times 10^{-3}$	-11,2	198,7
NTS 4 % (m.V ⁻¹)	7,34	-218,6	$2,16 \times 10^{-3}$	-26,2	192,4

Analisando as Tabelas 1 e 2, percebe-se que os valores de potenciais de corrosão, para as condições em SSP na presença de NTS, são mais positivos, além de apresentarem menores valores de corrente de corrosão, favorecendo a formação do filme passivo. No concreto, apesar de apresentar valores de pH próximo de 10, os corpos de prova se encontraram no estado de pré-carbonatação, dificultando a eficiência do inibidor testado.

Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica

Os resultados da EIE para obtidas para o aço AISI 1020 coberto com concreto sem inibidor e com concreto acrescido de 3 e 4 % (m.V⁻¹) de nitrito de sódio, contaminado com 3,5 % (m.V⁻¹) $NaCl$, na ausência e na presença de CO_2 estão mostrados na Figura 6.

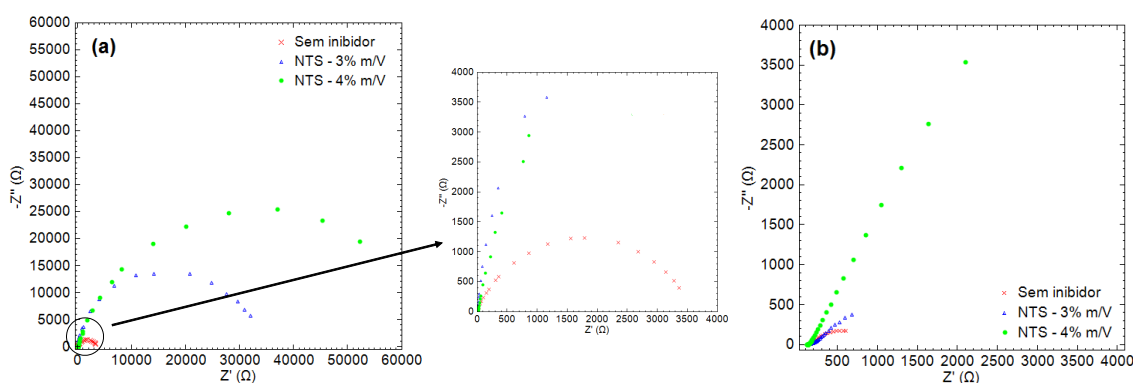


Figura 6. Diagramas de Nyquist aço AISI 1020 no concreto: (a) Ausência de CO_2 ; (b) Presença de CO_2

Os diagramas de Nyquist, na Figura 6, mostram um aumento da impedância no meio com adição do inibidor em comparação ao concreto sem inibidor. A Figura 6a mostra um grande aumento de impedância quando a concentração de nitrito aumenta de 3 % para 4 %. Isto ocorre, provavelmente, devido à tendência de formação do filme e ao maior cobrimento da superfície no meio com maior concentração de inibidor. De acordo com McKenzie,²⁵ uma das dificuldades da impedância, evidenciada no diagrama de

Nyquist, diz respeito à caracterização de uma armadura essencialmente passiva. Neste estado, a transferência de carga ao longo da armadura, que denota um processo de corrosão, é muito pequena, sendo assim, os semicírculos ou arcos capacitivos de transferência de carga na dupla camada elétrica são pobremente desenvolvidos, prejudicando a interpretação de dados.

Para uma melhor interpretação dos dados obtidos nos ensaios de impedância, a

utilização de circuitos equivalentes foi empregada. Considerando que a literatura propõe vários circuitos equivalentes para simular os resultados da impedância,^{7,23,26}

neste trabalho, a melhor correlação entre circuito equivalente e dados experimentais foi obtida para os circuitos mostrados na Figura 7.

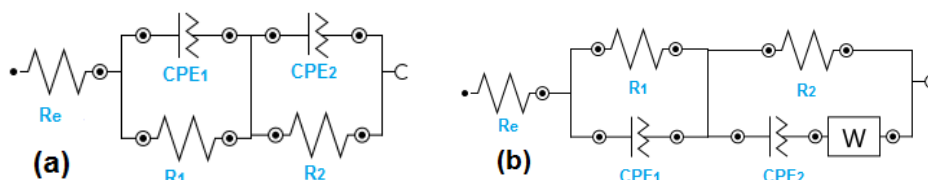


Figura 7: Circuitos elétricos equivalentes usados para ajustar os dados experimentais da EIE: (a) Concreto + 3,5 %NaCl + CO_2 ; (b) Concreto + 4 %NTS+ 3,5 % NaCl + CO_2

Na Figura 7a, a resistência do eletrólito é representada por R_e , os componentes CPE_1 e R_1 referem-se à capacitância do filme e resistência aos processos de transferência de carga através do filme formado na superfície, respectivamente. CPE_2 e R_2 (também contendo um elemento de impedância Warburg (W), no caso do concreto na presença de 4 % m.V⁻¹ do inibidor, Figura 7b) são associados com a capacitância e a resistência relativa aos fenômenos na interface metal/eletrólito na base dos defeitos do filme superficial.

Os valores dos circuitos equivalentes foram estimados, utilizando o programa NOVA 1.11, com o ajuste aos circuitos propostos. O comportamento não ideal demonstrado nos resultados obtidos por meio dos arcos achatados nos diagramas de Nyquist (Fig. 6b) se deve provavelmente à formação

de uma interface descontínua e com características heterogêneas, confirmando os resultados encontrado na Figura 5b, em que foi observado o processo corrosivo.

Os valores estimados para os componentes dos circuitos são mostrados na Tabela 3.

A partir dos dados da Tabela 3, pode-se verificar que o concreto contaminado com 3,5 % (m.V⁻¹) NaCl e CO_2 apresentou valores menores de R_2 e CPE_2 , sugerindo que a interface, camada porosa, expressa menor resistência ao contato com as espécies agressivas do eletrólito. Enquanto que na presença de inibidor 4 % (m.V⁻¹) NTS, o valor de R_2 aumentou e de CPE_2 reduziu em relação a concentração de 3 % (m.V⁻¹) NTS, indicando que houve menor penetração dos contaminantes nas irregularidades e poros do filme formado na superfície do aço.

Tabela 31. Valores estimados para os componentes do circuito equivalente proposto para ajuste com os dados experimentais, Figura 7

Condição	R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_1 ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{\alpha-1}$)	α_1	R_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_2 ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{\alpha-1}$)	α_2	R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	σ_w ($\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1/2}$)
Conc. sem inibidor + 3,5 %NaCl	157,00	$1,9 \times 10^{-3}$	0,79	$7,60 \times 10^3$	0,27	0,52	$5,4 \times 10^4$	$8,91 \times 10^{-7}$
Conc. + 3,5 %NaCl + CO_2	150,00	0,90	0,56	733,00	$5,46 \times 10^{-5}$	0,1	360,0	-
Conc. + 3 % NTS + 3,5 %NaCl + CO_2	139,00	0,01	0,24	$1,1 \times 10$	$3,5 \times 10^{-3}$	0,2	427,0	-
Conc.+ 4 % NTS + 3,5 %NaCl + CO_2	100,00	$1,34 \times 10^{-3}$	0,69	$1,70 \times 10^5$	$1,1 \times 10^5$	0,8	40,4	$2,37 \times 10^{-4}$

3.2 Ensaios mecânicos

Para a preparação de novos materiais para engenharia civil, dois parâmetros devem ser considerados: o desempenho estrutural e a durabilidade do material. Para averiguar o desempenho estrutural, utilizou-se a resistência mecânica. Para avaliar a

durabilidade, utilizou-se as propriedades físicas: porosidade aparente e absorção de água.²¹ A Tabela 4 apresenta as médias e os desvios-padrões encontrados para a resistência à compressão, porosidade aparente e absorção de água para as condições testadas.

Tabela 4. Valores de resistência à compressão, porosidade aparente, absorção de água

Condições de ensaio	Resistência a Compressão (MPa)	Porosidade Aparente (%)	Absorção de Água (%)
Concreto sem inibidor	9,9136 ± 1,7088	19,925 ± 0,8763	9,73 ± 0,59
Concreto - 3,5 % NaCl + CO ₂	8,6417 ± 0,4094	18,220 ± 0,6311	8,69 ± 0,34
3 % NTS - 3,5 % NaCl + CO ₂	4,7978 ± 0,3222	18,311 ± 0,6485	8,62 ± 0,38
4 % NTS - 3,5 % NaCl + CO ₂	5,1877 ± 1,7114	18,738 ± 0,8353	8,87 ± 0,49

Com base nos dados apresentados na Tabela 4, é possível observar que ocorreu uma queda na resistência à compressão de cerca de 12 % do concreto sem inibidor para o concreto contaminado com NaCl e CO₂. Também foi possível observar que na presença do inibidor NTS, a resistência reduziu em torno de 44 % em relação ao concreto na presença de NaCl e CO₂. Uma possível explicação para o decaimento da resistência a compressão com o uso do inibidor, é que eles retardaram o processo de hidratação, devido à complexidade das reações do concreto, estrutura dos poros e heterogeneidade da matriz, afetando diretamente na sua resistência.

Os valores das porosidades aparentes para os compósitos variam de 18,220 a 19,925 %, observando uma pequena diminuição com a introdução de nitrito de sódio, indicando que o inibidor não tem grande influência na porosidade do concreto. Este mesmo comportamento foi observado na presença de cloreto. Sendo que as amostras sem inibidor e na presença dos contaminantes (NaCl e CO₂) obtiveram uma diminuição de 10,68 %, enquanto que na presença do inibidor 4 % de nitrito afetou ainda mais, ocorrendo uma redução de 7,89 % na porosidade.

Os valores da absorção de água para os corpos de prova variam de 8,62 - 9,73 %. Observa-se que a presença do inibidor e dos contaminantes não alteram significativamente os valores de absorção de água. Provavelmente, isto pode ter ocorrido pela formação da mesma quantidade de vazios, absorvendo parte da água de amassamento, ou reagindo com os silicatos, deixando a quantidade de água suficiente para as reações de hidratação.

4. Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram as seguintes conclusões:

O inibidor NTS apresentou melhores resultados na presença apenas do NaCl. Entretanto, com a adição do CO₂, o inibidor testado não foi capaz de impedir o início do processo corrosivo, apresentando maiores valores de taxas de corrosão.

Os ensaios mecânicos realizados mostraram que a presença do inibidor NTS altera de forma significativa a resistência a compressão, reduzindo seus valores, porém

os valores de porosidade e absorção de água apresentaram pequena variação.

Uma possível solução, para que o inibidor fosse eficiente no concreto, seria o aumento da concentração de NTS na água de amassamento, porém os resultados de resistência a compressão permitem concluir que a presença do inibidor nas concentrações estudadas prejudica a qualidade do concreto. Desta forma, estudos mais detalhados devem ser realizados.

Considerando o aumento da poluição ambiental, as estruturas de concreto armado têm se deteriorado com tempos menores de vida útil, necessitando de medidas preventivas, como a utilização de inibidores de corrosão, ainda na fabricação do concreto

Agradecimentos

Esta pesquisa foi financiada pela CAPES, CNPq, e FAPEMIG.

Referências Bibliográficas

¹ Mehta, P. K.; Monteiro, P. J. M. *Concreto: microestruturas, propriedades e materiais*. 4a. ed., IBRACON: São Paulo, 2014.

² Possan, E.; *Tese de doutorado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010. [[link](#)]

³ Gentil, V. *Corrosão*. 4a. ed, LTC: Rio de Janeiro, 2003.

⁴ Papadakis, V. G.; Vayenas, C. G.; Fardis, M. N. Fundamental concrete carbonation model and application to durability of reinforced concrete. *Aci Materials Journal* **1991**, *88*, 363.

⁵ Ramezani pour, A. A.; Ghahari, S. A.; Esmaili M.; Effect of combined carbonation and chloride ion ingress by an accelerated test method on microscopic and mechanical properties of concrete. *Construction and Building Materials* **2014**, *58*, 138. [[CrossRef](#)]

⁶ Figueiredo, E. J. P.; Meira, G. R.; *Corrosão das armaduras de concreto*. ALCONPAT: Intenacional, 2013.

⁷ Criado, M.; Monticelli, C.; Fajardo, S.; Gelli, D.; Grassi, V.; Bastidas, J. M. Organic corrosion inhibitor mixtures for reinforcing steel embedded in carbonated alkali-activated fly ash mortar. *Construction and Building Materials* **2012**, *35*, 30. [[CrossRef](#)]

⁸ Duprat, F., Vu, N. T., Sellier A. Accelerated carbonation tests for the probabilistic prediction of the durability of concrete structures. *Construction and Building Materials* **2014**, *66*, 597. [[CrossRef](#)]

⁹ Zhu, X.; Zi, G.; Cao, Z.; Cheng, X. Combined effect of carbonation and chloride ingress in concrete. *Construction and Building Materials* **2016**, *110*, 369. [[CrossRef](#)]

¹⁰ Tang, S. W.; Yao, Y.; Andrade, C.; Li, Z. J. Recent durability studies on concrete structure. *Cement and Concrete Research* **2015**, *78*, 143. [[CrossRef](#)]

¹¹ Diamanti, M.V.; Pérez, E.A.R.; Raffaini, G.; Ganazzoli, F.; Brenna, A.; Pedefferri, M.; Ormellese, M.; Molecular modelling and electrochemical evaluation of organic inhibitors in concrete. *Corrosion Science* **2015**, *100*, 231. [[CrossRef](#)]

¹² Kubo, J.; Tanaka, Y.; Page, C. L.; Page, M. M.; Application of electrochemical organic corrosion inhibitor injection to a carbonated reinforced concrete railway viaduct. *Construction and Building Materials* **2013**, *39*, 2. [[CrossRef](#)]

¹³ Okeniyi, J.O.; C₁₀H₁₈N₂Na₂O₁₀ inhibition and adsorption mechanism on concrete steel-reinforcement corrosion in corrosive environments. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences* **2016**, *20*, 39. [[CrossRef](#)]

¹⁴ Shubina, V.; Gaillet, L.; Chaussadent, T.; Meylheuc, T.; Creus, J.; Biomolecules as a sustainable protection against corrosion of reinforced carbon steel in concrete. *Journal of Cleaner Production* **2016**, *112*, 666. [[CrossRef](#)]

¹⁵ Wang, Y.; Zuo, Y.; Zhao, X.; Zha, S.; The adsorption and inhibition effect of calcium

- lignosulfonate on Q235 carbon steel in simulated concrete pore solution. *Applied Surface Science* **2016**, 379, 98. [CrossRef]
- ¹⁶ Yohai, L.; Schreiner, W.; Vázquez, M.; Valcarce, M. B.; Phosphate ions as effective inhibitors for carbon steel in carbonated solutions contaminated with chloride ions. *Electrochimica Acta* **2016**, 202, 231. [CrossRef]
- ¹⁷ Lee, H. S.; Ryu, H. S.; Park, W. J.; Ismail, M. A. Comparative Study on Corrosion Protection of Reinforcing Steel by Using Amino Alcohol and Lithium Nitrite Inhibitors. *Materials* **2015**, 8, 251. [CrossRef]
- ¹⁸ ABNT NBR 5738. Concreto – Procedimento para moldagem e cura de corpos-de-prova. NBR 5738, 2015.
- ¹⁹ ASTM C39:2007 - Standard Test Method for Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens. ASTM C39, 2007.
- ²⁰ ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 5739: Concreto: ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos. Rio de Janeiro. 2007. 4p.
- ²¹ British Standard EN ISO 10545-3 - Determination of water absorption, apparent porosity, apparent relative density and bulk density. 1997. 11p.
- ²² Resende, C.; Diniz, A. F.; Martelli, P. B.; Bueno, A. H. S. Avaliação da Eficiência de Inibidores de Corrosão para Concretos em Ambientes Contaminados com CO₂ e Íons Cloretos. *Revista Virtual de Química* **2017**, 9, 699. [CrossRef]
- ²³ Mennucci, M. M.; Banczek, E. P.; Rodrigues, P. R. P.; Costa, I. Evaluation of benzotriazole as corrosion inhibitor for carbon steel in simulated pore solution. *Cement & Concrete Composites* **2009**, 31, 418. [CrossRef]
- ²⁴ Dong, Z. H.; Shi, W.; Zhang, G. A.; Guo, X. P. The role of inhibitors on the repassivation of pitting corrosion of carbon steel in synthetic carbonated concrete pore solution. *Electrochimica Acta* **2011**, 56, 5890. [CrossRef]
- ²⁵ McKenzie, S. G.; Techniques for monitoring corrosion of steel in concrete. *Corrosion Prevention & Control* **1987**, 1, 11.
- ²⁶ Ribeiro, D. V.; Abrantes, J. C. C. Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to monitor the corrosion of reinforced concrete: A new approach. *Construction and Building Materials* **2016**, 111, 98. [CrossRef]