

AVALIAÇÃO DO EFEITO DE INIBIDORES NA RESISTÊNCIA A CORROSÃO DE AÇO DE CONSTRUÇÃO CIVIL

Marina M. Mennucci, Fernando M. dos Reis, Lucia H. Higa, Isolda Costa

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP
Av. Lineu Prestes, 2242 / Cidade Universitária 05508-900 São Paulo -SP
marinam@uol.com.br

Abstract

The aim of this study was to evaluate various chemical compounds (additives) as potential corrosion inhibitors for reinforcement steel (carbon steel CA-50). The additives tested were sodium nitrite, sodium benzoate, hexametylenetetramine and inhibitor the base of polyethylene. The tests used in this investigation were electrochemical impedance spectroscopy, potentiodynamic polarization and open circuit potential at increasing times.

All compounds were used in the concentration of 1.5 wt. % and they were added to a solution that simulates the composition of the water inside the pores of concretes. To this solution was also added sodium chloride (3.5 wt%) to simulate the corrosive effects of seawater. The corrosion resistance of the carbon steel (CA-50) was evaluated in the solutions with and without additives. In the concentration used, only sodium nitrite showed a significant inhibiting effect, whereas the other two additives tested caused only a slight increase in the impedance of the carbon steel used.

Resumo

O objetivo deste trabalho foi avaliar a potencialidade de diversos aditivos como inibidores de corrosão para armaduras de aço de construção civil, especificamente o nitrito de sódio, o benzoato de sódio, a hexametilenotetramina e um inibidor a base de polietileno glicol. Os ensaios adotados neste estudo foram a espectroscopia de impedância eletroquímica, a polarização potenciodinâmica e medidas do potencial de eletrodo em função do tempo de ensaio.

Todos os aditivos testados foram utilizados na mesma concentração (1,5% em massa), sendo adicionados em solução cuja composição simula a da água de poro do concreto. A todas as soluções de ensaio foram também adicionados 3,5% (massa) de cloreto de sódio com a finalidade de simular a agressividade da água do mar. A resistência frente à corrosão dos corpos-de-prova de aço-carbono (CA-50), foi avaliada nas soluções com e sem os aditivos. Na concentração adotada, observou-se efeito inibidor significativo apenas do nitrito de sódio, enquanto os dois outros aditivos mostraram pouca influência no comportamento de corrosão, notando-se apenas um pequeno aumento na impedância do aço nestas.

Palavras-chave: corrosão, aços de construção civil, concreto, inibidores, durabilidade.

1. Introdução

Nos últimos anos, com a significativa melhora nas características do cimento, o concreto tem sido encomendado com base em sua resistência aos 28 dias. Os fornecedores de concreto se beneficiaram disso, reduzindo o consumo de cimento, o que resultou em uma enorme quantidade de estruturas feitas com concretos que atendem à resistência especificada, mas que não apresentam durabilidade adequada. Com consumos de até 180 kg/m^3 , como se chegou a usar indiscriminadamente, dificilmente se consegue uma vida útil maior do que 30 anos, obtendo-se um concreto com elevada quantidade de poros grandes (Vasconcelos, 2002). Esta situação de elevada porosidade é prejudicial para a resistência à corrosão do concreto armado e, conseqüentemente, agentes agressivos do meio ambiente penetram no concreto através de seus poros e microfissuras. Quando os agentes agressivos atingem a superfície metálica, as condições necessárias para a iniciação do processo corrosivo são criadas, tais como diminuição do pH do concreto e quebra da película passiva.

A película passiva é a grande defesa da armadura e a garantia de que esta não sofrerá corrosão. Entretanto, ela pode ser atacada frente a duas condições básicas: primeiramente, devido à presença de uma quantidade suficiente de íons cloretos; os quais podem advir tanto do meio externo e atingir a armadura por difusão, quanto podem já estar no interior do concreto devido à água de amassamento e/ou a agregados contaminados, e em segundo lugar, pela diminuição da alcalinidade do concreto, que pode ocorrer devido principalmente às reações de carbonatação ou mesmo à penetração de substâncias ácidas no concreto (Casudo, 1997). Visando retardar o processo corrosivo, medidas preventivas podem ser adotadas. Entre estas, tem-se o uso de inibidores de corrosão. Todavia, o uso dos inibidores só se justifica se a economia a longo prazo compensar o investimento inicial com a prevenção da corrosão. A literatura (Andrade, 1992) indica que o uso de inibidores diminui em muito a manutenção e dependendo da agressividade do ambiente, pode mesmo vir a eliminar a necessidade desta. Aditivos inibidores, como qualquer outro aditivo, não devem mudar as características do cimento, como resistência, tempo de pega, aderência, retração, ou mesmo, provocar expansões (Callister Jr, 2000). Assim, terão que ser compatíveis com o concreto e, como são adicionados à água de amassamento, não precisam de mão de obra especializada, facilitando sua utilização (Lima, 1996). Estes produtos não necessitam de manutenção, porém no caso de corrosão por penetração de cloretos, vindos do exterior, pode ser que eventualmente a quantidade de inibidor não seja suficiente para conter a ação dos cloretos, e então a corrosão pode começar (Andrade, 1992).

2. Materiais e Métodos

O material utilizado neste estudo foi o aço CA-50. Eletrodos de trabalho deste aço foram preparados a partir de barra com aproximadamente 20 mm de diâmetro. Após corte, as amostras deste aço foram embutidas em resina epóxi de cura a frio, deixando uma área de cerca de 0,63 cm² para exposição ao meio de ensaio. A outra face foi conectada eletricamente a fio de cobre. A superfície de exposição ao meio de ensaio foi lixada com lixas d'água nas seqüências, 320, 400 e 600, e em seguida lavada com água destilada.

Os meios de ensaio usados neste trabalho foram as seguintes soluções: (1) solução que simula a composição química da água de poro do concreto (0,01N de NaOH, 0,05N de KOH (Andrade,1992 e Cascudo, 1997)); (2) solução descrita em (1) mais cloreto de sódio (3,5% NaCl); (3) solução descrita em (2) com adição de 1,5% em massa de nitrito de sódio; (4) solução (2) com adição de 1,5% em massa de benzoato de sódio; (5) solução (2) com adição de 1,5% em massa de hexametilenotetramina e (6) solução (2) com adição de 1,5% de inibidor a base de polietileno glicol.

Para os ensaios eletroquímicos adotou-se um sistema de três eletrodos com eletrodo de Ag/AgCl e fio de platina como eletrodos de referência e contra-eletrodos, respectivamente. Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados utilizando-se interface eletroquímica (Solartron SI 1287) acoplada a analisador de resposta em frequências (Solartron SI 1260), ambos acoplados a um computador e controlados pelo software Zplot. As medidas de EIE foram realizadas potenciostaticamente no potencial de corrosão (E_{corr}) na faixa de frequências de 10⁴ Hz a 10⁻² Hz, aplicando-se tensão com amplitude de 10 mV e obtendo-se 8 pontos por década. Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados por meio de potenciostato (Solartron SI 1287) na faixa de -0,5 V a 1 V em relação ao potencial de circuito aberto a uma taxa de varredura de 0,5 mV/s. Os ensaios foram conduzidos à temperatura de 20 °C e a solução manteve-se naturalmente aerada durante todo o ensaio. Os reagentes utilizados eram todos de grau analítico.

Após preparação da superfície os eletrodos foram imersos nos meios de ensaio, permanecendo imersos durante 4 dias antes da realização dos ensaios de EIE e polarização. Neste período o potencial de circuito aberto tornou-se estável, permitindo a validação dos resultados obtidos do ensaio de EIE.

3 - Resultados e Discussão

A figura 1 mostra as curvas de polarização para o aço CA-50 após 4 dias de imersão na solução que simula a água de poro e água de poro com adição de 3,5 % (massa) de NaCl. A curva de polarização em água de poro revela que o aço encontra-se passivo neste meio, e mantém-se passivo até potenciais da ordem de 0,7 V, quando então ocorre a quebra da película passiva. Apesar da indicação do comportamento passivo, nota-se um pequeno aumento na taxa de corrosão com a sobretensão, sugerindo a dissolução parcial do aço substrato, o que deve ocorrer através dos defeitos da película passiva. A adição de cloreto de sódio a este meio causou um aumento de cerca de 10 vezes na taxa de corrosão (i_{corr}) e a diminuição do potencial de corrosão (E_{corr}) de aproximadamente $-0,40$ V para cerca de $-0,7$ V. A curva de polarização para o aço no meio com cloreto sugere obediência à lei de Tafel (Wolynec, 2003). A quebra da película passiva pelo cloreto é indicada no comportamento ativo deste aço desde E_{corr} . Esta última solução foi utilizada como referência para avaliação do efeito dos aditivos na resistência à corrosão.

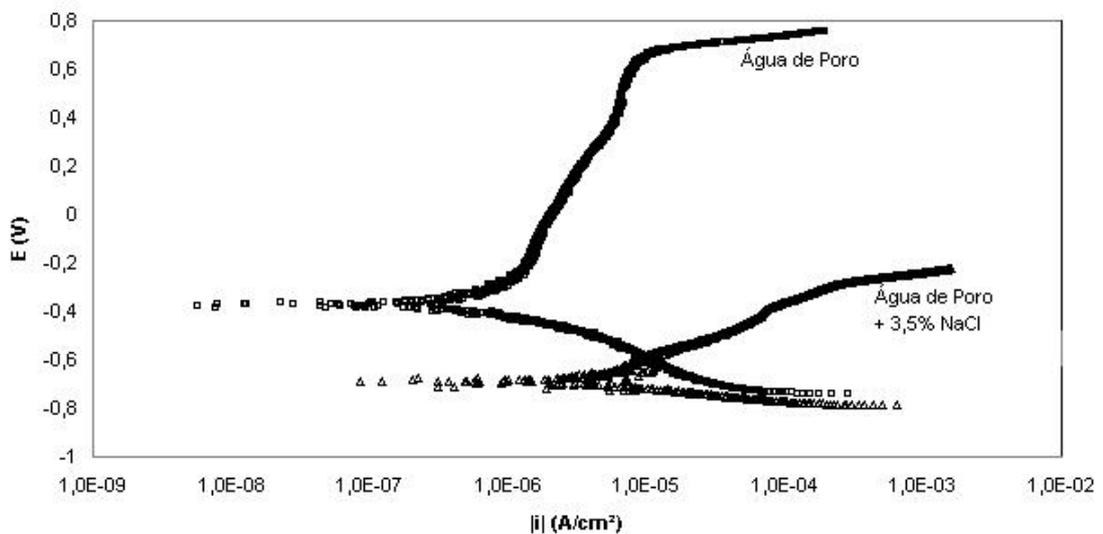


Fig 1. Curvas de polarização potenciodinâmica para aço CA50 em solução de água de poro e água de poro com adição de 3,5% de cloreto de sódio. Meios naturalmente aerados e a 20 °C.

Os resultados de EIE nas duas soluções, água de poro e água de poro com adição de cloreto, são mostrados na figura 2. Os diagramas de Nyquist e de Bode (módulo de Z vs log f) mostram uma grande diminuição da impedância (da ordem de 10 vezes) do aço no meio com adição de cloreto em comparação ao meio de água de poro. O diagrama de Bode para o meio com cloreto indica a presença de duas constantes de tempo bem distintas, enquanto apenas uma é observada no meio de água de poro. Estes resultados sugerem a quebra da película passiva pelo cloreto adicionado em altas concentrações, causando uma diminuição da capacitância desta película e a exposição do substrato. A constante de tempo a altas frequências deve estar relacionada à película remanescente na superfície do aço, enquanto aquela a baixas frequências deve-se provavelmente à resposta do substrato metálico. Estes resultados apóiam os obtidos pelo método de polarização potenciodinâmica, que também indicaram a quebra do filme protetor pelo cloreto adicionado ao meio.

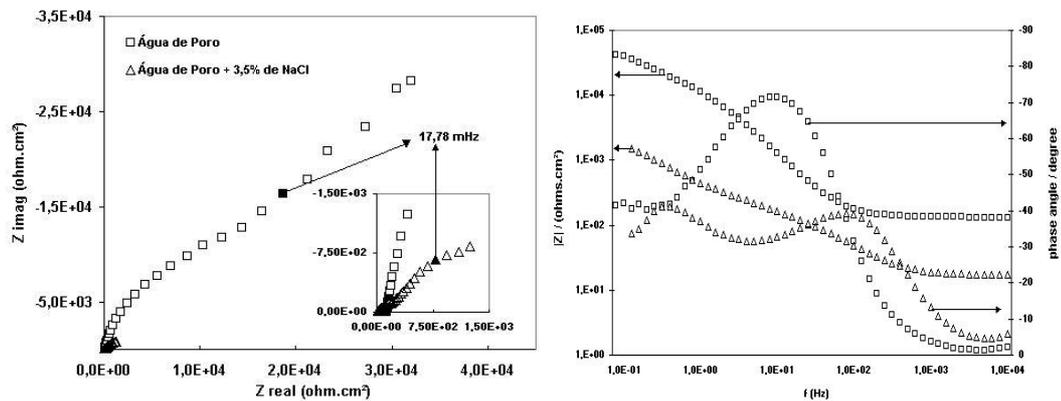


Fig 2. Diagramas de Nyquist (esquerda) e de Bode (direita) para aço CA50 em solução de água de poro e água de poro com 3,5% (massa) de cloreto sódio. Meios naturalmente aerados e a 20 °C.

O efeito da adição de 1,5% (massa) dos aditivos benzoato e hexametilenotetramina na resposta de polarização do aço é apresentado na figura 3. Observa-se que estes aditivos, na quantidade adotada, não tiveram efeito significativo no comportamento de corrosão do aço em comparação ao meio sem aditivos. Não ocorreram variações representativas, seja no E_{corr} ou na taxa de corrosão (i_{corr}) em relação ao meio de referência.

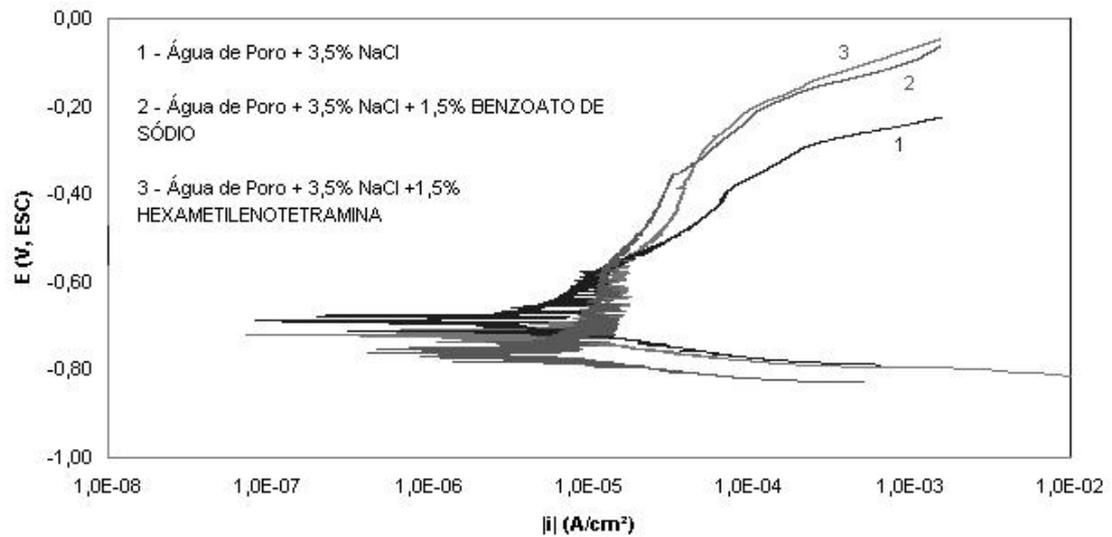


Fig 3. Curvas de polarização potenciodinâmica para aço CA50 em solução de água de poro com 3,5% de NaCl e com adições de 1,5% (massa) de benzoato de sódio ou de 1,5% (massa) de hexametilenotetramina. Soluções naturalmente aeradas e a 20 °C. Eletrodo de referência Ag/AgCl

A figura 4 compara os resultados de EIE para o aço nos meios com benzoato, com hexametilenotetramina e sem aditivos. Os diagramas de Bode (ângulo de fase) indicam mecanismos similares para o aço nestes três últimos meios. Nota-se, todavia, respostas ligeiramente mais capacitivas para o aço nos meios com aditivos, principalmente no meio com hexametilenotetramina. Os diagramas de Bode (módulo de Z) confirmam o aumento da impedância nas baixas frequências associado a este último meio, sugerindo maior resistência à corrosão do aço em presença da hexametilenotetramina.

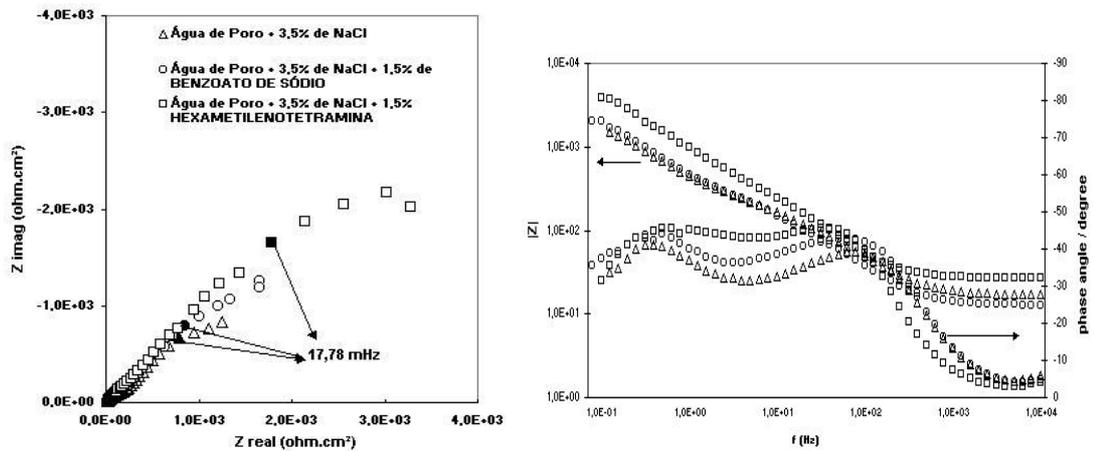


Fig 4. Diagramas de Nyquist (esquerda) e de Bode (direita) para aço CA50 em solução de água de poro com 3,5% (massa) de cloreto sódio (meio de referência) e meio de referência com adição de 1,5% (massa) de benzoato de sódio e com adição de 1,5% (massa) de hexametilenotetramina.

A figura 5 aponta o efeito da adição de 1,5% do inibidor de base de polietileno glicol e nesta concentração adotada percebe-se que não houve um efeito inibidor já que houve uma queda no potencial de corrosão (E_{corr}) e não houve uma mudança significativa na taxa de corrosão (i_{corr}), porém a curva anódica demonstra características típicas passivas.

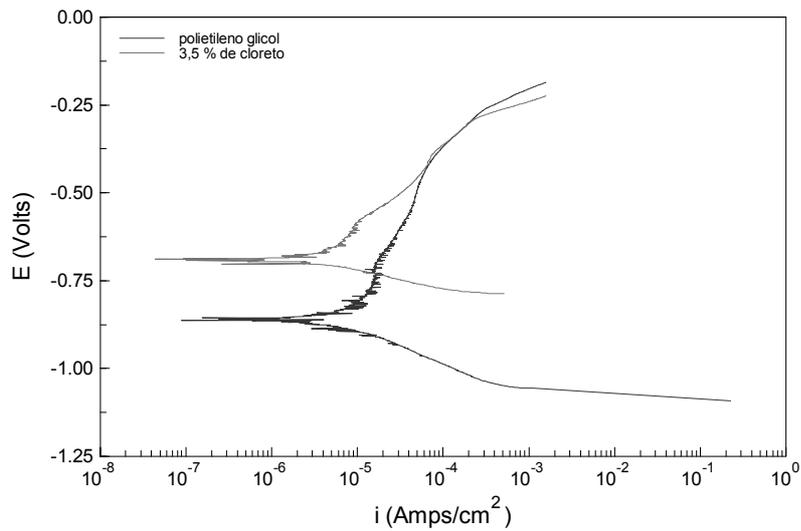


Figura 5 - Curvas de polarização potenciodinâmica para aço CA-50 em solução de água de poro com 3,5% de NaCl e com adições de 1,5% (massa) de inibidor a base de polietileno glicol. Soluções naturalmente aeradas e a 20 °C. Eletrodo de referência Ag/AgCl.

A figura 6 confere os resultados de EIE para o aço nos meios com inibidor a base de polietileno glicol e sem aditivos. Os diagramas de Bode (ângulo de fase) indicam mecanismos similares para o aço nestes dois meios. Nota-se, todavia, respostas ligeiramente mais capacitivas para o aço no meio com aditivo. Os diagramas de Bode (módulo de Z) confirmam o aumento da impedância nas baixas frequências associado a este último meio, sugerindo maior resistência à corrosão do aço em presença do aditivo.

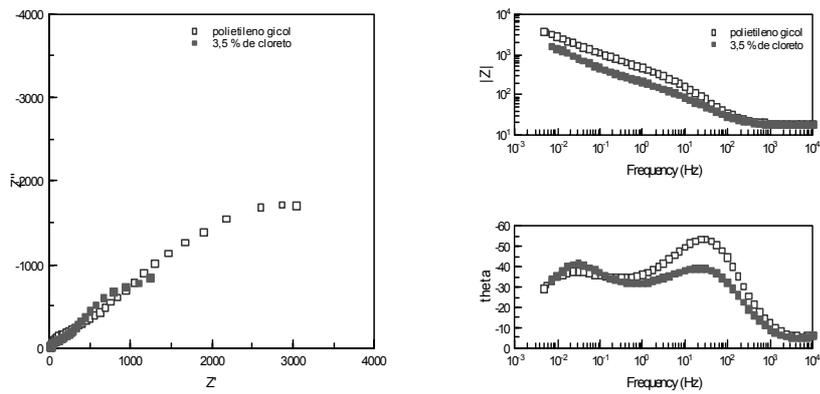


Figura 6 - Diagramas de Nyquist (esquerda) e de Bode (direita) para aço CA-50 em solução de água de poro com 3,5% (massa) de cloreto sódio (meio de referência) e meio de referência com adição de 1,5% (massa) de inibidor a base de polietileno glicol.

A figura 7 mostra o efeito da adição de 1,5% de nitrito de sódio à solução de água de poro com cloreto. Nesta figura observa-se a redução em i_{corr} , de quase 10 vezes, e o aumento em E_{corr} para o aço na solução com nitrito, notando-se também a polarização da reação anódica, como seria esperado, uma vez que o nitrito é um inibidor do tipo anódico.

Os resultados de EIE apoiaram os de polarização, conforme pode ser visto na figura 8. Nesta figura nota-se apenas uma constante de tempo no meio contendo cloreto e inibidor, além da indicação de fenômenos difusivos na baixa frequência, o que pode estar relacionado com difusão através dos defeitos da camada passiva que é favorecida em presença do nitrito. Na figura 7 é também apresentada a curva de polarização em meio de água de poro, para efeito de comparação. Os maiores valores de i_{corr} para o meio com nitrito em comparação ao meio de água de poro, sugere que o filme passivo formado em presença de nitrito não foi suficiente para cobrir toda a superfície, existindo áreas expostas do substrato metálico, resultando em maiores taxas de corrosão em comparação às obtidas em meio sem cloretos.

O efeito da adição do nitrito ao meio contendo cloreto na resposta de EIE é mostrada na figura 8. Embora apenas uma constante de tempo seja indicada no diagrama de Bode (ângulo de fase) para o meio com nitrito e o meio de água de poro, nota-se um pequeno ombro na faixa de frequências entre 10 e 1 Hz, sugerindo a interação de duas constantes de tempo. Para o meio de água de poro com cloreto (meio de referência) duas constantes de tempo bem distintas são claramente indicadas no diagrama de Bode. A regeneração parcial do filme passivo que ocorre em presença de nitrito é a provável causa deste resultado. Apesar de os resultados haverem indicado que o filme formado no meio contendo nitrito não seja suficiente para cobrir toda a superfície do aço, este predomina na maior fração da área exposta ao meio de ensaio, ocorrendo a interação das duas respostas, a referente ao filme e aquela relacionada com o substrato metálico exposto nos defeitos da película passivante.

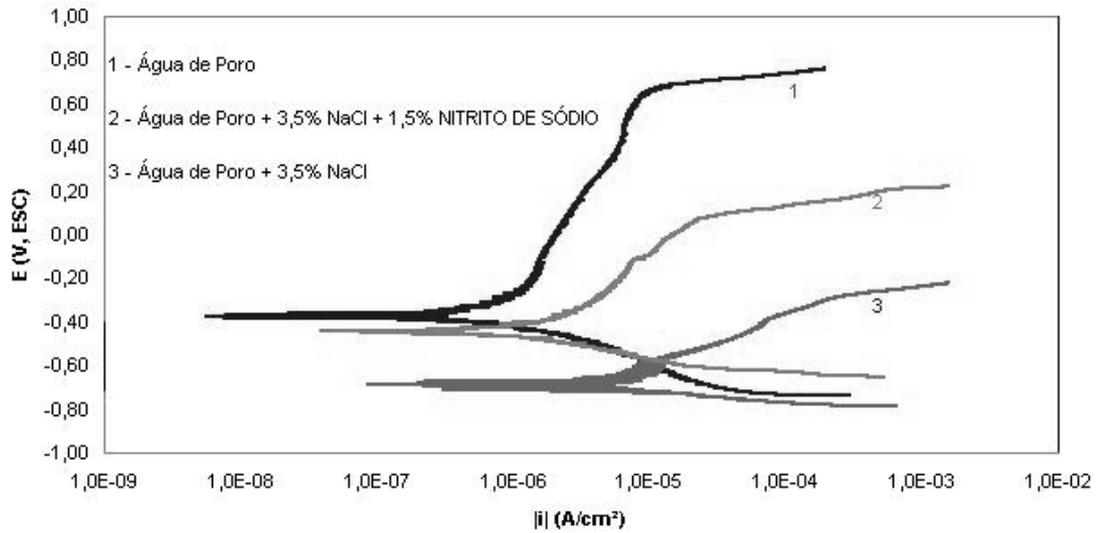


Fig.7 - Curvas de polarização potenciodinâmica para aço CA50 em solução de água de poro, água de poro com 3,5% de NaCl e esta última solução com adição de 1,5% (massa) de nitrito de sódio. Soluções naturalmente aeradas e a 20 °C. Eletrodo de referência Ag/AgCl

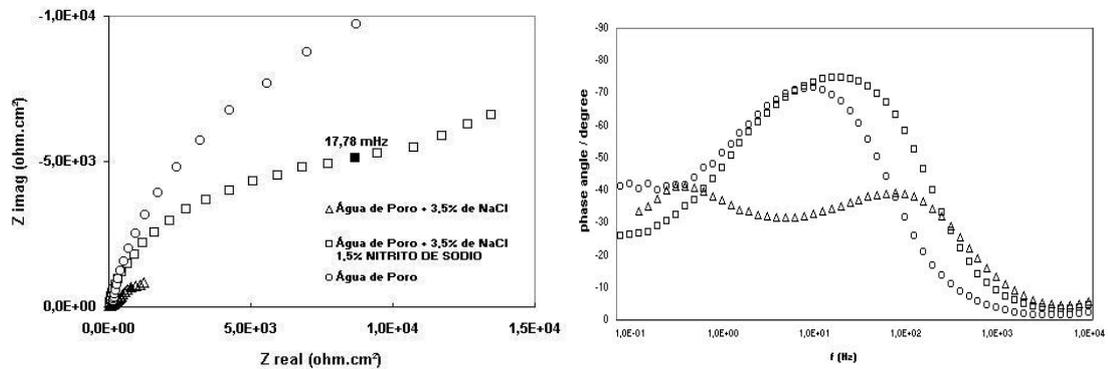


Fig 8 - Diagramas de Nyquist (esquerda) e de Bode (direita) para aço CA50 em meios de água de poro com 3,5% (massa) de cloreto sódio (meio de referência), meio de referência com adição de 1,5% (massa) de nitrito de sódio, e solução que simula a composição química da água de poro.

4 - Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho indicaram que para a concentração de aditivo adotada (1,5% em massa) apenas o nitrito de sódio teve efeito inibidor de corrosão significativo para o aço CA-50, enquanto os outros três aditivos testados, hexametileno tetramina, benzoato e o base de polietileno glicol, não se mostraram inibidores eficientes na concentração adotada. As técnicas eletroquímicas adotadas produziram resultados que se complementaram, auxiliando na confirmação dos resultados.

5 - Referências Bibliográficas

ANDRADE, C. **Manual para diagnóstico de obras deterioradas por corrosão de armaduras**. São Paulo: Pini. 1992. 104p.

CALLISTER Jr., W.D. **Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução**. São Paulo: LTC. 387-414p , 2000.

CASCUDO, O. **O controle da corrosão de armaduras em concreto**. São Paulo: Pini. 1997. 138-152p, 165-177p, 202-218p.

LIMA, M. G. **Inibidores de corrosão – Avaliação da eficiência frente à corrosão de armaduras provocadas por cloretos**. 1996. 174p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo.

VASCONCELOS, A. C. Inovações na engenharia do concreto. 2002. **Revista Ibracon**

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003. 73-143p.