

Artigo

Avaliação da Eficiência de Inibidores de Corrosão para Concretos em Ambientes Contaminados com CO_2 e Íons Cloretos

Resende, C.;* Diniz, A. F.; Martelli, P. B.; Bueno, A. H. S.

Rev. Virtual Quim., 2017, 9 (2), 699-716. Data de publicação na Web: 4 de abril de 2017

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

Corrosion Inhibitor Efficiency Rating to Concrete in Environments Contaminated with CO_2 and Chloride Ions

Abstract: The objective of this study was to evaluate, through electrochemical techniques, the behavior and efficiency of three corrosion inhibitors for concrete in marine environments and contamination from carbon dioxide (CO_2). The synthetic inhibitor of sodium nitrite (SN) and the commercial inhibitors nitrite salts (NIS) and organic and inorganic compounds (OIC) were tested at the concentrations of 2, 3 and 4% ($m.V^{-1}$). Electrochemical tests were carried out to assess the effectiveness of inhibitors against corrosion caused by chloride ions along with the effect of carbon dioxide gas. In these tests, a simulated pore solution (SPS) was used, which represents the electrochemical characteristics of the concrete, adding chloride and bubbling the CO_2 gas until the achievement of a pH approximately 7. This procedure was used to simulate the carbonation of the concrete. In environments with CO_2 , where there was a drop in pH to around 7, the inhibitors NTS and SNI showed a small passivation domain. This occurred for the inhibitor SN in all tested concentrations and with the NIS inhibitor it occurred in concentrations above 2% ($m.V^{-1}$). For the OIC inhibitor, the 1020 steel showed active dissolution in all tested concentrations, ie. is a passivation domain was not observed in these conditions with CO_2 gas. Impedance tests showed less resistance to polarization for the solutions with CO_2 and $NaCl$, in the absence and in the presence of inhibitors.

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

Resumo

O objetivo deste trabalho foi avaliar, através de técnicas eletroquímicas, o comportamento e a eficiência de três inibidores de corrosão para concreto em ambientes marinhos e com contaminação por dióxido de carbono (CO_2) para simular a carbonatação do concreto. O inibidor sintético nitrito de sódio (NTS) e os inibidores comerciais sais de nitrito (SNI) e compostos orgânicos e inorgânicos (COI) foram testados nas concentrações 2, 3 e 4% ($m.V^{-1}$). Ensaios eletroquímicos foram realizados para avaliar a eficácia dos inibidores contra a corrosão causada por íons cloreto juntamente com o efeito de gás carbônico. Nestes testes, empregou-se uma solução simuladora de poros (SSP) que apresenta as características eletroquímicas do concreto, adicionando o cloreto e borbulhando o gás CO_2 até a obtenção de pH próximo de 7. Este procedimento foi utilizado para simular a carbonatação do concreto. Em ambientes com CO_2 , onde ocorreu a queda do pH para aproximadamente 7, os inibidores NTS e SNI apresentaram um pequeno domínio de passivação. Para o inibidor NTS isto ocorreu em todas as concentrações testadas e com o inibidor SNI ocorreu em concentrações acima de 2% ($m.V^{-1}$). Para o inibidor COI, o aço 1020 apresentou dissolução ativa em todas as concentrações testadas, ou seja, não foi observado domínio de passivação nestas condições com o gás CO_2 . Os ensaios de impedância apresentaram menor resistência à polarização para as soluções com CO_2 e $NaCl$, na ausência e na presença de inibidores.

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

* Universidade Federal de São João Del Rei, Departamento de Ciências Naturais, Praça Dom Helvécio, 74, Fábricas, CEP 36301-160, São João Del Rei-MG, Brasil.

 crisresend@yahoo.com.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20170042](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170042)

Avaliação da Eficiência de Inibidores de Corrosão para Concretos em Ambientes Contaminados com CO_2 e Íons Cloretos

Cristiane Resende,* Adriano Fernando Diniz, Patrícia B. Martelli, Alysso Helton S. Bueno

Universidade Federal de São João Del Rei, Departamento de Ciências Naturais, Praça Dom Helvécio, 74, Fábricas, CEP 36301-160, São João Del Rei-MG, Brasil.

* crisresend@yahoo.com.br

Recebido em 11 de julho de 2016. Aceito para publicação em 27 de março de 2017

1. Introdução

2. Metodologia

2.1. Ensaio eletroquímicos

3. Resultados e discussão

3.1. Ensaio de polarização eletroquímica

3.2. Ensaio de potencial em função do tempo

3.3. Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica

4. Conclusões

1. Introdução

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

Para os autores Helene e Cascudo,^{9,10} a corrosão das armaduras lidera a incidência das manifestações patológicas que ocorrem

em estruturas de concreto. O fenômeno da corrosão, além de diminuir a seção dos vergalhões de aço, ainda causa a fissuração e deformações na estrutura devido à formação de óxidos e hidróxidos de ferro ao redor da barra.¹¹

A armadura é protegida da corrosão quando se mantém o pH do concreto alcalino, possibilitando assim a formação do filme passivo, que é muito aderente ao aço, compacto e contínuo. De acordo com o Diagrama de Pourbaix,¹² para um amplo intervalo de pH e altos potenciais localiza-se o que se conhece como zona de passividade que é caracterizada pela formação, sobre a superfície do metal, de óxidos estáveis nesta faixa de pH. No caso de Fe, para menores

potenciais temos Fe_3O_4 e para potenciais maiores, o Fe_2O_3 . Para o início da corrosão, esta película protetora deve ser destruída e isso pode ser feito, principalmente, pelo do aço por cloretos que são provenientes água do mar, degelo, areia, aditivos, entre outros; por carbonatação do concreto devido à reação com o dióxido de carbono, o que provoca redução da alcalinidade do concreto; e por contaminação de ácido sulfídrico que ataca o ferro da armação.⁸

Um agravante para a deterioração de estruturas de concreto é o efeito combinado de cloretos e carbonatação. O dióxido de carbono (CO_2) presente na atmosfera reage, na presença de umidade, com os produtos de hidratação do cimento, formando produtos de menor alcalinidade que os compostos originais do concreto, desencadeando o fenômeno conhecido como carbonatação, reduzindo o pH do concreto, o que conduz à perda de passividade do aço e ataque de corrosão mais generalizada.¹¹ Os íons cloreto quando penetram no concreto se concentram ao redor da armadura, rompem o filme passivo, desencadeando o processo corrosivo. Esses íons atacam pontualmente a armadura, formando cavidades na superfície (pite).

Quando se tem o desencadeamento do fenômeno corrosivo, em algum momento da vida útil da estrutura, é necessário uma intervenção, de modo a recriar as condições iniciais, protetoras da seção concreto/armadura.¹³ O uso de inibidores de corrosão tem sido uma possível solução para diminuir ou evitar a corrosão da armadura em concreto exposto a ambientes agressivos.¹⁴ Os inibidores de corrosão formam uma barreira ou filme na superfície do material, impedindo ou retardando as reações de corrosão.¹⁵ Inúmeras pesquisas têm sido publicadas relatando a eficácia dos inibidores quando misturados no concreto.^{1-4, 7,8,14, 16}

Durante os últimos 20 anos, os inibidores de corrosão têm sido cada vez mais utilizados, com sucesso, em todo o mundo, para proteção de longo prazo de estruturas

de concreto armado em muitas aplicações, tais como: estacionamentos, pontes rodoviárias e estruturas navais, etc.¹ Por isso, diferentes tipos de inibidores de corrosão têm sido utilizados em técnicas de reabilitação aplicadas às estruturas de concreto que sofrem corrosão.⁷ Esses inibidores podem ser adicionados ao concreto fresco, para novas estruturas, ou migrar através do concreto após a cura. Os primeiros estudos estão focados na utilização de inibidores de corrosão como aditivos para o concreto, que mostram maior eficiência para aqueles à base de nitrito, devido às suas propriedades oxidantes e à sua capacidade de eliminar defeitos na camada passiva sobre o aço.²

A avaliação da influência da concentração do inibidor de corrosão, em meios contaminados com Cl^- e CO_2 , é fundamental para o processo de passivação do aço carbono inseridos no concreto. Desta forma, pretendeu-se avaliar neste trabalho as condições de alta agressividade utilizando CO_2 , em solução marinha, avaliando as concentrações ideais dos inibidores (sintéticos e comerciais) para a formação e estabilidade do filme passivo nestas condições.

2. Metodologia

Foram testados um inibidor laboratorial e dois comerciais. A identificação e a composição destes são apresentadas na Tabela 1.

De forma a reproduzir características similares às da fase líquida presente nos poros do concreto, uma solução sintética de poros (SSP) foi preparada, baseada na literatura.^{2,11,17-20} Esta é composta por uma solução saturada de hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$), em que se adicionou ainda $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de hidróxido de sódio (NaOH) e $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de hidróxido de potássio (KOH), resultando em uma solução final com pH 12,7.

Tabela 1. Relação de aditivos inibidores de corrosão

Identificação	Composição	Tipo de inibidor
NTS	Nitrito de Sódio	Laboratorial
SNI	Sais de Nitrito	Comercial
COI	Compostos Orgânicos e Inorgânicos	Comercial

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

2.1. Ensaio eletroquímico

As medidas das curvas de polarização potenciodinâmica foram realizadas com um sistema de três eletrodos: eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência, platina como contra eletrodo e o eletrodo de aço carbono 1020 (20% C, 17% Si, 1% P, 3% S e 58% Mn) previamente preparado como eletrodo de trabalho, com 1cm^2 de área exposta.

Os corpos de prova foram cortados, a partir de uma chapa de aço 1020, em formato cúbico de aproximadamente 1cm^3 de volume. Em seguida, os corpos de prova de aço foram embutidos em resina epóxi tipo SR100 e catalisador tipo 252. Após 24 horas de secagem, os eletrodos passaram por uma etapa de lixamento em lixas d'água de granulometria de 80 a 600 em uma politriz modelo Panambra DP 9ª, com utilização constante de água destilada. Para delimitar a região de interesse e exposição do aço contido nos eletrodos, foi realizada a pintura destes com tinta anticorrosiva à base de

alcatrão de hulha epóxi especial, curada com poliamina, da marca Renner, deixando desta forma uma área de aproximadamente $0,90\text{cm}^2$ exposta para a realização dos ensaios eletroquímicos. A pintura dos corpos de prova foi feita com a tinta anticorrosiva para evitar que ocorresse corrosão por frestas. Os eletrodos foram mantidos no dessecador até o momento da imersão destes nas soluções de teste.

O princípio da técnica de curvas de polarização potenciodinâmica é a aplicação de sobrepotenciais em relação ao potencial de corrosão (E_{corr}), tanto no sentido anódico como no sentido catódico, exercendo assim uma polarização no metal. As curvas de polarização permitem, pela observação da magnitude dos valores numéricos medidos e das formas que descrevem após plotadas, que se façam análises preliminares confiáveis sobre o tipo de processo corrosivo em andamento.

Para as medidas das curvas de polarização potenciodinâmica utilizou-se o potenciostato da marca AUTOLAB modelo AUTOLAB type III. As medidas foram realizadas para todas as soluções de testes. A velocidade de varredura adotada foi de $0,001\text{V.s}^{-1}$. A faixa de potencial aplicada foi de $-0,3\text{V}$ a $+1,0\text{V}$ e as medidas iniciaram-se no potencial de circuito aberto (OCP), após 60 minutos de estabilização. Os dados foram adquiridos através do software NOVA 1.10. A Figura 1 apresenta o esquema utilizado nas polarizações, assim como nas impedâncias.

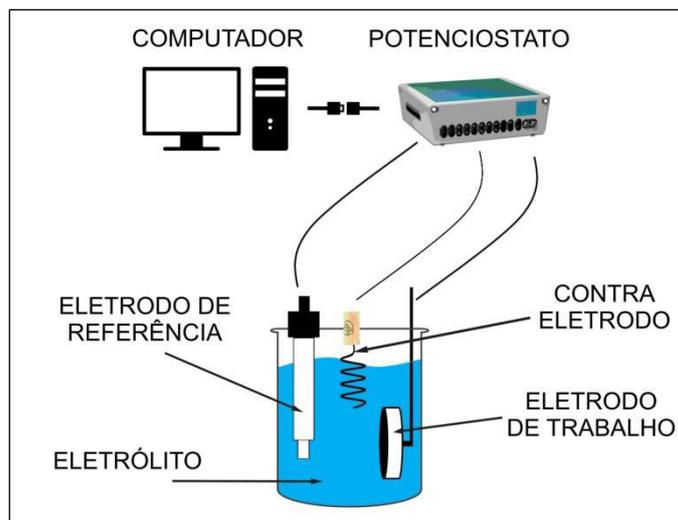


Figura 1. Modelo de célula eletroquímica utilizada nos experimentos: eletrodo de aço 1020 (eletrodo de trabalho), eletrodo de calomelano saturado (eletrodo de referência), eletrodo de platina (contra eletrodo)

Os meios aquosos utilizados nos ensaios de polarização foram os seguintes:

1. SSP + 2; 3; 4% (m.V^{-1}) NTS + 3,5% (m.V^{-1}) NaCl, com borbulhamento de CO_2 ;
2. SSP + 2; 3; 4% (m.V^{-1}) SNI + 3,5% (m.V^{-1}) NaCl, com borbulhamento de CO_2 ;
3. SSP + 2; 3; 4% (m.V^{-1}) COI + 3,5% (m.V^{-1}) NaCl, com borbulhamento de CO_2 .

As medidas foram realizadas em soluções em temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$) e naturalmente aerada durante todos os ensaios.

A técnica de potencial em função do tempo é um dos métodos eletroquímicos mais utilizados para monitorar e avaliar o comportamento das estruturas de concreto armado com relação à corrosão de armadura. É feita uma avaliação qualitativa do processo de corrosão, através de mapas de potencial de corrosão da estrutura em estudo, os quais revelam as áreas mais prováveis onde o processo de corrosão está ativo. As medidas de potencial em função do tempo foram realizadas nas soluções sem inibidor e com inibidor na concentração de 3% (m.V^{-1}). As medidas foram realizadas utilizando-se um

multímetro e um eletrodo de calomelano saturado (ECS). A realização dessas medidas foi baseada na norma American Society for Testing and Materials (ASTM) C - 876.²¹

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) consiste em aplicar um sinal alternado de pequena amplitude (5 a 20 mV) a um eletrodo (armadura) inserido num eletrólito (concreto). Compara-se, então a perturbação inicial (aplicada) com a resposta do eletrodo, pela medida da mudança de fase dos componentes de corrente e voltagem e pela medida de suas amplitudes. Isto pode ser feito nos domínios de tempo ou nos domínios de frequência, utilizando-se um analisador de espectro ou um analisador de resposta de frequência, respectivamente. As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas potenciostaticamente no potencial de corrosão (E_{corr}) na faixa de frequências de 10 mHz a 100 kHz,¹⁶ aplicando-se tensão com amplitude de 5 mV e obtendo-se 6 medidas por década de frequência. Os eletrodos de aço foram imersos nas soluções sem inibidor e com inibidor na concentração de 3% (m.V^{-1}) e as medidas de EIE foram realizadas após 1, 3 e 7 dias de imersão nas soluções de teste. O modelo de célula eletroquímica e o equipamento utilizado foram os mesmos adotados nos ensaios de curvas de

polarização potenciodinâmica.

3. Resultados e discussão

3.1. Ensaios de polarização eletroquímica

A Figura 2 apresenta as curvas de polarização catódicas (acima do potencial de corrosão - E_{corr}) e anódicas (abaixo do potencial de corrosão - E_{corr}) do aço 1020, obtidas nas soluções do tipo SSP + NaCl 3,5% ($m.V^{-1}$) sem inibidor de corrosão e com os inibidores NTS (Fig. 2a), SNI (Fig. 2b) e COI (Fig. 2c), nas concentrações de 2, 3 e 4% ($m.V^{-1}$), após o borbulhamento de gás CO_2 .

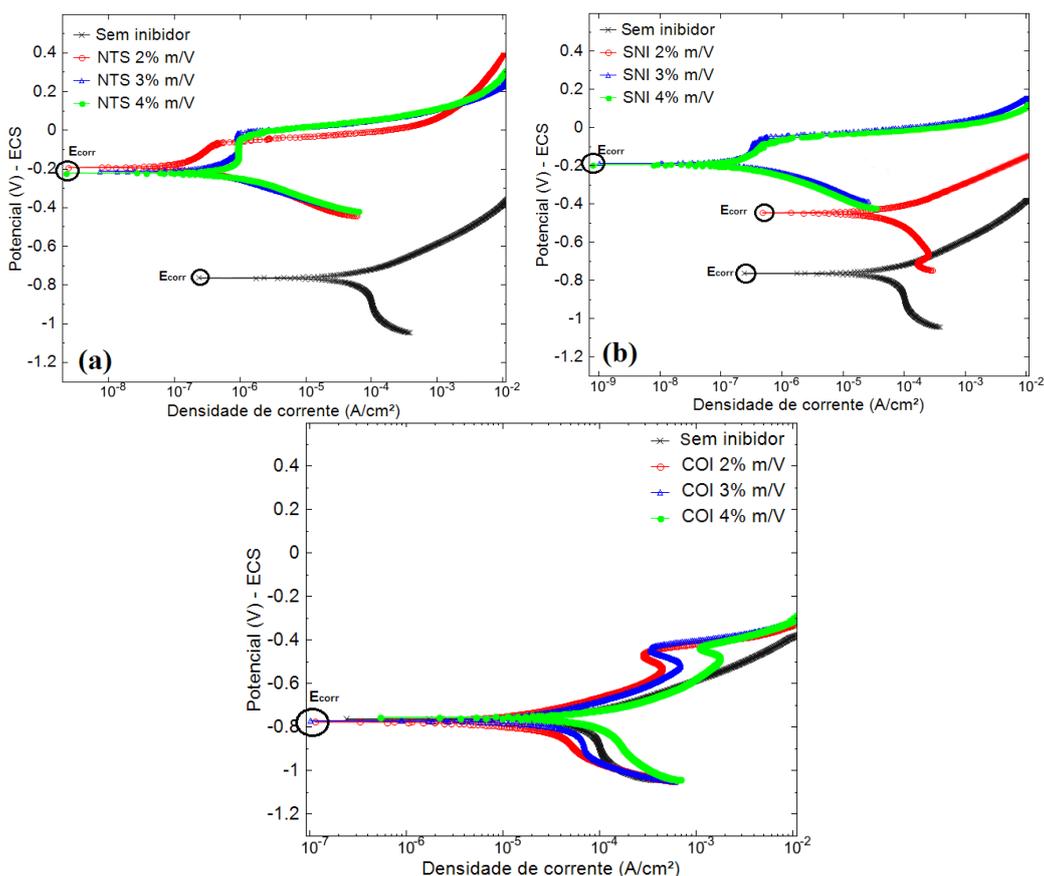
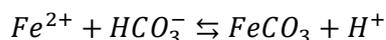


Figura 2. Curvas de polarização anódica e catódica do aço AISI 1020 em soluções de SSP + NaCl 3% ($m.V^{-1}$) sem inibidor e SSP + NaCl 3,5% ($m.V^{-1}$): (a) NTS 2, 3 e 4% ($m.V^{-1}$); (b) SNI 2, 3 e 4% ($m.V^{-1}$); (c) COI 2, 3 e 4% ($m.V^{-1}$). As soluções foram borbulhadas com gás CO_2 , pH final 7

A solução sintética de poros (SSP) possui pH de aproximadamente 13, porém após o borbulhamento do gás CO_2 , o pH diminuiu

para valores próximos de 7. Isso ocorreu devido à presença do íon bicarbonato (HCO_3^-), conforme a Equação 1.



Equação 1

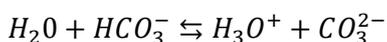
Na Figura 2a, pode-se observar que a solução sem inibidor apresentou dissolução

ativa, com potencial de corrosão (E_{corr}) de -761,5 mV. Este potencial encontra-se no

domínio de corrosão, segundo o Diagrama de Pourbaix.¹² Isto porque após borbulhar o gás carbônico ocorreu uma redução do pH da solução sintética de poros (SSP) para 7,54, não ocorrendo domínio de passivação.

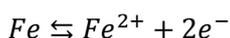
Devido às reduções de pH na SSP causadas pelo gás CO_2 , as condições termodinâmicas de formação do filme passivo, na superfície do aço, ficaram instáveis. De acordo com o Diagrama de Pourbaix, para o sistema Fe/H_2O a 25 °C,¹² para valores de pH abaixo de 9 o potencial de corrosão natural do aço carbono se situa dentro do domínio de corrosão com estabilidade dos íons Fe^{2+} .

Dissociação dos íons bicarbonato



Equação 2

Dissolução do ferro



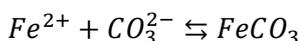
Equação 3

Formação de hidróxido ferroso



Equação 4

Formação de carbonato ferroso



Equação 5

De acordo com Liu *et al.*,²³ a formação do carbonato de ferro ($FeCO_3$), em temperatura ambiente (25 °C), não ocorre de forma contínua, deslocando o equilíbrio da Equação 1 ($K_{ps} = 2,1 \cdot 10^{-11}$) para a esquerda enquanto o íon Fe^{2+} se difunde na solução. Isto ocorre através dos pontos de má formação do $FeCO_3$. Os domínios de passivação para as soluções com os inibidores NTS, SNI e COI nas concentrações de 2, 3 e 4% (m.V⁻¹), de acordo com a Figura 2, são apresentados na Tabela 2.

Analisando a Tabela 2, é possível observar que a adição do inibidor NTS promoveu a formação de um filme passivo mais estável em relação à solução sem inibidor. Isto pode ser comprovado pelo domínio de passivação observado nas curvas com inibidor.

Söylev mostrou em seu trabalho que a adição de inibidor à base de nitrito à solução simuladora de poros a um nível de 0,1% (m.V⁻¹) foi capaz de repassar o aço pré-corroído

Desta forma, não ocorre mais a formação do óxido de ferro estável na superfície do aço.

Soosaiprakasam e Veawab relatam que a presença de CO_2 na solução faz com que a taxa de corrosão aumente devido ao aumento das concentrações de agentes corrosivos (HCO_3^- e H^+) e possíveis produtos de corrosão.²² Abaixo estão descritas as reações químicas que ocorrem no seio da solução devido à absorção de CO_2 (Equação 2), a possível reação eletroquímica, devido à corrosão (Equações 3), e as possíveis reações químicas devido à formação de produtos de corrosão (Equações 4 - 5):

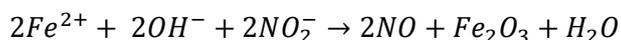
em 1% (m.V⁻¹) de cloreto de cálcio.⁸ Quando as concentrações de nitrito aumentaram para 0,2% e 0,3% (m.V⁻¹), a camada de óxido protetiva tornou-se mais visível sobre a superfície do aço. Quando o cloreto de cálcio, nas concentrações de 1,5 e 2,0% (m.V⁻¹), foi adicionado na solução sintética de poros já contendo 0,1% de nitrito de sódio, não alterou o potencial de corrosão significativamente, mas acima de 2,0% (m.V⁻¹) de cloreto de sódio, o inibidor já não foi mais eficiente. Na presente pesquisa, o inibidor nitrito de sódio apresentou comportamento similar ao apresentado por Söylev.⁸ Com o aumento da concentração de nitrito de sódio de 2% para 3% (m.V⁻¹) ocorreu uma melhora significativa do domínio de passivação. Contudo, quando a concentração passou de 3% para 4% (m.V⁻¹), não ocorreu aumento do domínio de passivação.

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 os inibidores NTS, SNI e COI, nas concentrações 2, 3 e 4% (m.V⁻¹), na presença de CO₂ e Cl⁻

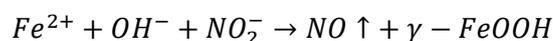
Condições de ensaio (presença de CO ₂ e Cl ⁻)	pH	E_{corr} (mV)	i_{corr} (μA/cm ²)	Potencial de Pite (mV)	Domínio de Passivação (mV) $E_{pite} - E_{corr}$
Sem inibidor	7,54	-761,5	$2,36 \times 10^{-1}$	-	0
NTS 2% (m.V ⁻¹)	7,45	-190,1	$2,38 \times 10^{-3}$	-60,8	129,3
NTS 3% (m.V ⁻¹)	7,34	-209,9	$7,20 \times 10^{-3}$	-11,2	198,7
NTS 4% (m.V ⁻¹)	7,34	-218,6	$2,16 \times 10^{-3}$	-26,2	192,4
SNI 2% (m.V ⁻¹)	7,43	-443,7	0,472	-	0
SNI 3% (m.V ⁻¹)	7,56	-184,3	$1,00 \times 10^{-3}$	-44,4	139,9
SNI 4% (m.V ⁻¹)	7,48	-190,3	$7,62 \times 10^{-4}$	-67,5	122,8
COI 2% (m.V ⁻¹)	7,69	-744,1	0,11	-	0
COI 3% (m.V ⁻¹)	7,63	-769,1	0,10	-	0
COI 4% (m.V ⁻¹)	7,52	-753,6	0,53	-	0

A formação desse filme passivo pode ser explicada pelo fato de que os íons nitrito competem contra os íons cloretos para que

os íons ferrosos possam formar uma película de óxido férrico, Fe₂O₃, tal como indicado nas Equações 6 e 7:



Equação 6



Equação 7

Estas reações são muito mais rápidas do que o transporte dos íons ferrosos através de íons cloreto. Assim, os íons nitrito auxiliam a formação de uma camada passiva estável mesmo na presença de íons cloreto. No entanto, a proteção completa depende muito da concentração de íons cloreto e a corrosão severa pode ocorrer quando a quantidade de inibidor usada é insuficiente comparada com o nível de cloreto no concreto.⁸

Foi observado um aumento no potencial de corrosão das curvas com inibidor em relação à curva com NaCl 3,5% (m.V⁻¹), sem inibidor (Figura 2a). De acordo com Moreira,²⁰ isso provavelmente ocorreu devido ao inibidor nitrito de sódio atuar por oxidação dos produtos de corrosão a compostos de valência mais alta que, por consequência, apresentam menor solubilidade e formam uma camada de proteção.

Dong relata que o Fe²⁺ produzido a partir da dissolução da camada passiva pode ser oxidado a Fe³⁺ pelo nitrito,⁴ resultando na recuperação da camada passiva e uma redução da densidade de corrente no filme passivo em comparação com a amostra sem inibidor. Além disso, de acordo com Equação 6, o processo de redução dos íons NO₂⁻ pode liberar íons O²⁻. Estes íons O²⁻, mais que os íons Cl⁻, podem penetrar no filme passivo e preencher as vacâncias do oxigênio devido ao grande raio dos íons Cl⁻, levando a uma diminuição da densidade de corrente no filme passivo. Com o aumento do potencial aplicado, mais íons Fe²⁺ reagem com os íons NO₂⁻ e são oxidados a Fe₂O₃, facilitando a reabilitação do filme passivo.

A Figura 2b apresenta os resultados obtidos para as soluções contendo inibidor SNI. Como se trata de um inibidor comercial à base de nitrito, o comportamento observado

para as curvas de polarização contendo este inibidor foi semelhante àqueles obtidos para o inibidor NTS. Porém, a solução contendo SNI na concentração de 2% (m.V^{-1}) apresentou dissolução ativa, com potencial de corrosão de $-443,7$ mV, da mesma forma que a solução sem inibidor, no entanto com um aumento do potencial de corrosão. Os domínios de passivação para as soluções com inibidor SNI, nas concentrações de 3% e 4% (m.V^{-1}) foram apresentados na Tabela 2.

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

Na Figura 2c, foram apresentados os resultados para o inibidor COI. Nesta condição, todos os potenciais de corrosão localizaram-se dentro do domínio de corrosão, entre o potencial de equilíbrio H/H^+ e o potencial de equilíbrio Fe/Fe^{2+} , segundo o Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe/H_2O a 25 °C.¹² Neste caso, o aço sofreu efeito conjunto de dissolução ativa pelo fato do potencial de corrosão estar localizado dentro do domínio de corrosão e sofreu redução de hidrogênio na superfície por estar abaixo da linha de equilíbrio H/H^+ .

Os resultados apresentados na Figura 2c mostram que, após o borbulhamento do gás CO_2 , o inibidor COI foi ineficiente para todas as concentrações testadas. As soluções com inibidor nas concentrações de 2, 3 e 4% (m.V^{-1}) apresentaram comportamento semelhante ao apresentado pela solução sem inibidor. Isso sugere que esse inibidor não é capaz de proteger o aço na presença de CO_2 , juntamente com íons cloretos.

Moreira²⁰ em seus estudos mostrou que os inibidores NTS, SNI e COI são eficientes em soluções na ausência de CO_2 , porém na presença de $NaCl$. Para os inibidores NTS, SNI e COI, na concentração de 3% (m.V^{-1}), os domínios de passivação encontrado para as

soluções na ausência de CO_2 foram, respectivamente, $1079,0$ mV, $1029,5$ mV e $1023,5$ mV. Comparando esses resultados com a presente pesquisa, é possível notar que para os inibidores NTS e SNI ocorreu uma redução nos domínios de passivação para as soluções com CO_2 e Cl^- . Para o inibidor COI o comportamento foi ainda mais negativo, pois na presença de CO_2 e Cl^- não foi possível a formação de um filme passivo estável.

Para os inibidores NTS e SNI com CO_2 e Cl^- , mesmo com pH próximo de 7, o potencial foi mais positivo do que para as soluções com o inibidor COI e sem inibidor. Esses potenciais mais positivos proporcionaram que o potencial de corrosão do metal, para as soluções com inibidores à base de nitrito, se localizasse dentro do domínio de passivação com formação do óxido Fe_2O_3 , segundo diagrama de Pourbaix.¹² De acordo com Bolina,¹¹ os potenciais de corrosão para as soluções contendo os inibidores NTS e SNI, possivelmente, se localizaram dentro do domínio de passivação devido ao fato de que os inibidores à base de nitrito promovem os seguintes processos:

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

A concentração 3% (m.V^{-1}) foi identificada como a melhor condição para os inibidores NTS e SNI, de acordo com o programa experimental utilizado. Desta forma, os ensaios de potencial em função do tempo e impedância eletroquímica foram realizados na concentração de 3% (m.V^{-1}).

3.2. Ensaio de potencial em função do tempo

Segundo a norma ASTM C-876,²¹ os critérios de avaliação para as medidas de potencial em armaduras de concreto armado são baseados nas medidas realizadas com o eletrodo de cobre/sulfato de cobre ($Cu/CuSO_4$). Porém, pode-se utilizar, também, os eletrodos de referência de calomelano

saturado (ECS) e prata/cloreto de prata ($Ag / AgCl$). A Tabela 3 apresenta os valores de probabilidade de ocorrência de corrosão para os eletrodos de referência citados.

A Figura 3 apresenta os resultados dos ensaios de potencial de corrosão em função do tempo para soluções sintéticas de poro, com ausência e presença de inibidores na concentração de 3% ($m.V^{-1}$), com $NaCl$, após borbulhamento de CO_2 .

Tabela 3. Critérios de avaliação da corrosão através de medidas de potencial conforme ASTM C-876

Probabilidade de corrosão	Eletrodos de referência - E_{corr} (mV)		
	Calomelano (ECS)	$Cu / CuSO_4$	$Ag / AgCl$
< 10%	> - 126	> - 200	> - 119
Incerteza	Entre - 126 e - 276	Entre - 200 e - 350	Entre - 119 e - 269
> 90%	< - 276	< - 350	< - 269

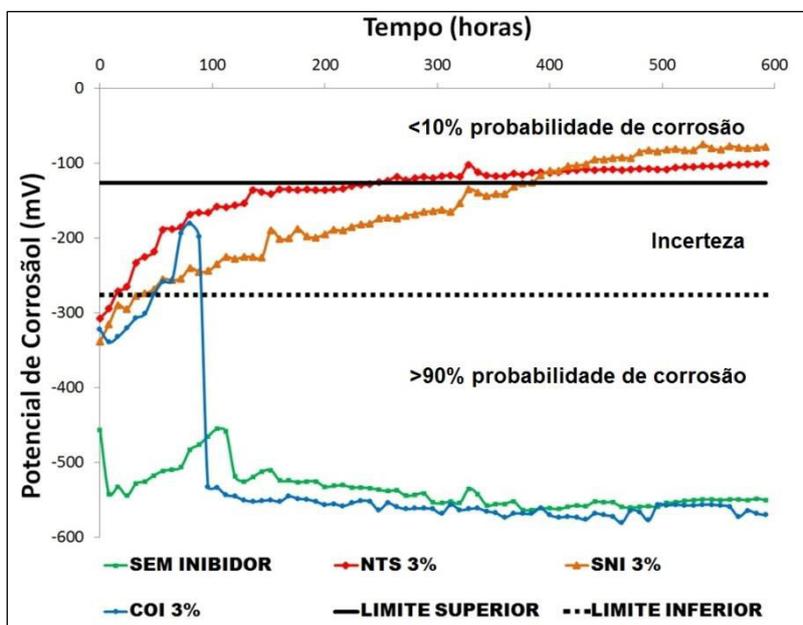


Figura 3. Resultados de ensaios de potencial de corrosão em função do tempo realizados em SSP + $NaCl$ 3,5% ($m.V^{-1}$) sem inibidor e na presença de todos os inibidores testados, na concentração 3% ($m.V^{-1}$), após o borbulhamento de CO_2 .

A partir da análise da Figura 3, pode-se notar que a amostra sem inibidor apresentou valores de potenciais que correspondem à região de maior probabilidade de corrosão,

pelos critérios da ASTM C - 876,²¹ da ordem de -550 mV, com pH 7,54.

A solução contendo o inibidor COI 3% (m.V^{-1}) apresentou inicialmente potencial de corrosão de -322 mV, onde a probabilidade de corrosão é maior que 90%, conforme critérios da ASTM C-876.²¹ Após 50 h de imersão, esse potencial atingiu a região de incerteza, onde a corrosão pode ou não ocorrer. Porém, após 96 horas de imersão, seus valores de potenciais baixaram atingindo, novamente, a região de probabilidade de corrosão maior que 90% com potencial de -532 mV, até alcançar um potencial final de -570 mV.

Os inibidores do tipo NTS e SNI, na concentração de 3% (m.V^{-1}), apresentaram

valores de potenciais de corrosão na região onde a probabilidade de ocorrência de corrosão é menor que 10%. Inicialmente, o valor de potencial para estes inibidores, encontrava-se na região de maior probabilidade de corrosão. No entanto, esse potencial tendeu para valores mais positivos atingindo a região onde a probabilidade de corrosão é menor que 10%, após 230 horas, com potencial de corrosão final de -100 mV e -78 mV para o NTS e SNI, respectivamente.

A Tabela 4 apresenta os valores dos potenciais de corrosão após o processo de estabilização.

Tabela 4. Valores de potenciais de corrosão, após 592 horas de imersão em solução, para todos os inibidores testados, na concentração de 3% m.V^{-1}

Soluções testadas	pH	Potencial de corrosão após 592h (mV) (ECS)
Sem inibidor	7,54	-550
NTS 3% (m.V^{-1})	7,34	-100
SNI 3% (m.V^{-1})	7,53	-78
COI 3% (m.V^{-1})	7,63	-570

Através da análise da Tabela 4, é possível notar que os valores de potenciais de corrosão, para as soluções com NTS e SNI, na concentração de 3% (m.V^{-1}), estabilizaram-se dentro do domínio de passivação com formação dos óxidos Fe_2O_3 e acima da linha de equilíbrio H/H^+ , segundo o diagrama de Pourbaix.¹²

Para as soluções sem inibidor e com o inibidor COI, a superfície do aço não apresentou condições termodinâmicas estáveis para o desenvolvimento do filme de óxido aderente na superfície do metal. Isto ocorreu porque para pH 7, os potenciais de corrosão se situaram dentro do domínio de corrosão com solubilidade para os íons Fe^{2+} , segundo o diagrama de Pourbaix.¹²

Os resultados encontrados no ensaio de potencial em função do tempo confirmam os resultados apresentados nos ensaios de polarização potenciodinâmicas. Ambos mostraram a eficiência dos inibidores NTS e SNI. Além disso, mostraram que, para as soluções com gás carbônico e cloreto de sódio, o inibidor COI não foi eficiente.

3.3. Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica

Na Figura 4 é possível observar os resultados de EIE para o sistema eletrodo de aço imerso em solução sintética de poros (SSP), com NaCl sem inibidor, na presença de CO_2 , após 1, 3 e 7 dias.

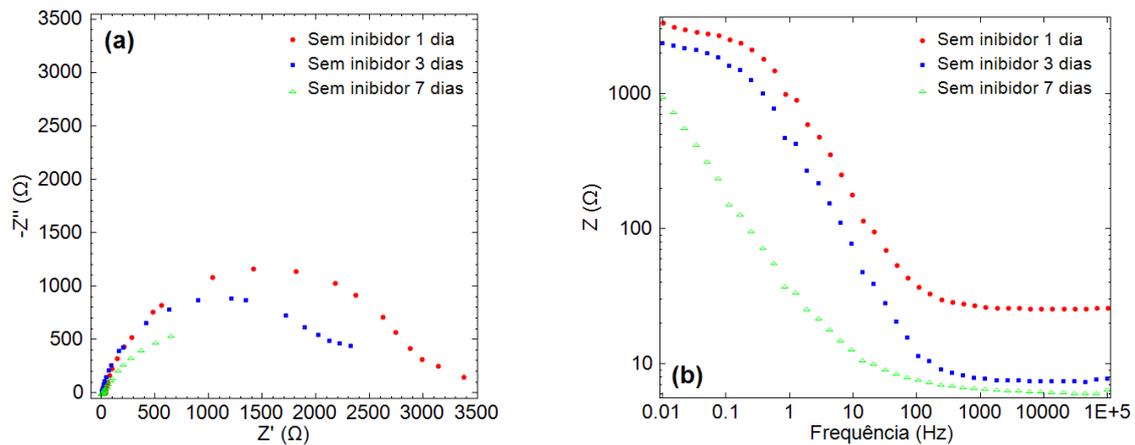


Figura 4. Diagramas de Nyquist (a) e Módulo de Bode (b) para o eletrodo de aço AISI 1020 imerso em solução sintética de poros, com NaCl, sem inibidor, após borbulhamento de CO₂, após 1, 3 e 7 dias de imersão

A Tabela 5 mostra os valores de impedância real e imaginária, e o módulo da impedância registrados na última frequência medida (frequência 0,00999 Hz), em solução sintética de poros, com NaCl sem inibidor,

após 1, 3 e 7 dias de imersão, com borbulhamento de CO₂.

A magnitude absoluta da impedância é definida por:²⁴

$$Z = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad \text{Fórmula 1}$$

Tabela 5. Valores de impedância obtidos para solução sintética de poros, com NaCl, sem inibidor, após borbulhamento de CO₂, na frequência de 0,00999 Hz, no diagrama de Nyquist

Tempo de imersão	Frequência (Hz)	Z' Real (Ω)	Z'' Imag. (Ω)	Impedância (Ω)
1 dia	0,00999	3370,9	151,6	3374,3
3 dias	0,00999	2321,6	441,3	2363,1
7 dias	0,00999	648,8	545,9	847,9

Através da análise da Figura 4 e Tabela 5, os diagramas de Nyquist e Bode mostram uma diminuição da impedância à medida que se aumenta o tempo de imersão. O diagrama de Nyquist mostra que após 7 dias de imersão o arco capacitivo foi menor do que após 1 e 3 dias de imersão. Neste caso, pode-se inferir que o processo de dissolução ativa, observado nas curvas de polarização para a solução sem inibidor (Figura 2a), se

intensificou ao longo do tempo ocasionando um maior processo corrosivo no aço carbono.

Pela análise do diagrama de Nyquist (Figura 4a) pode-se observar que o espectro de EIE do aço carbono exibiu um único semicírculo capacitivo. Neste caso, de acordo com Trabaneli *et al.*,¹⁶ este comportamento demonstra que o processo de corrosão ocorreu principalmente por transferência de carga, característico de curtos tempos de imersão. Portanto, o filme passivo encontra-

se menos capacitivo, sugerindo a presença de defeitos na camada mais externa do filme.

Pela análise do diagrama de módulo de Bode (Figura 4b) é possível observar que em altas frequências o eletrólito tende a ficar menos resistivo com o passar do tempo. Isto provavelmente ocorreu devido ao fato desta solução ter pH próximo de 7. Neste caso, o metal sofreu dissolução ativa, alterando assim a composição final da solução, tornando-a menos resistiva. Nota-se uma significativa diminuição da impedância nas

baixas frequências à medida que se aumenta o tempo de imersão, o que poderia sugerir a diminuição da resistência à corrosão do aço na ausência de inibidor, após o borbulhamento de CO_2 .

A Figura 5 ilustra os resultados de EIE para o sistema de eletrodos de aço imerso após 1 dia, em SSP com NaCl, contendo NTS, SNI, COI, 3% ($m.V^{-1}$), e compara estes resultados com aqueles obtidos para a SSP sem inibidor, após borbulhamento de CO_2 .

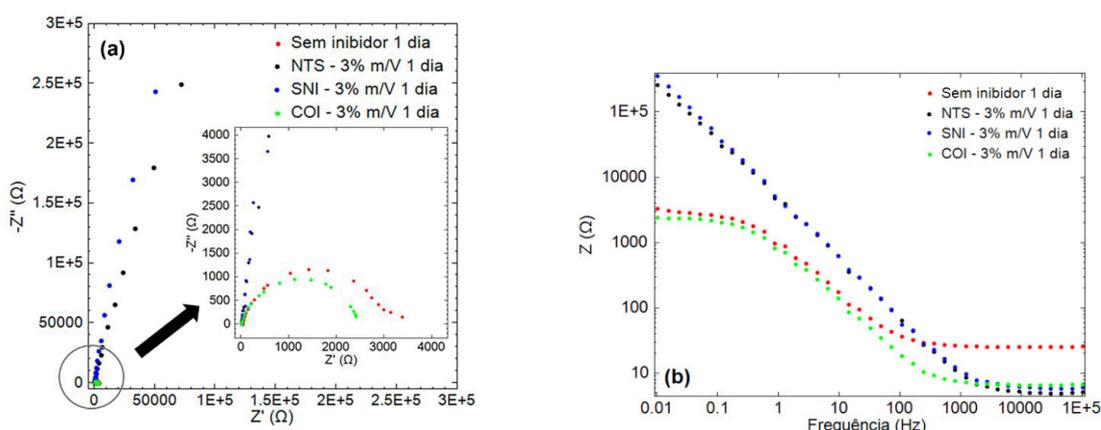


Figura 5. Diagramas de Nyquist (a) e Módulo de Bode (b) para o eletrodo de aço AISI 1020 imerso em SSP com NaCl, NTS, SNI, COI, 3% ($m.V^{-1}$) e em SSP sem inibidor, com 1 dia de imersão, após borbulhamento de CO_2

Na Figura 5, o diagrama de Nyquist apresenta um aumento significativo da impedância nas baixas frequências associado a este meio, o que poderia sugerir um aumento na resistência à corrosão do aço nas soluções contendo NTS e SNI, após o borbulhamento do CO_2 , sendo mostrado pelo aumento do arco capacitivo em relação às soluções sem inibidor e com o inibidor COI. Comparando estes resultados com aqueles apresentados por Moreira²⁰, nota-se que os valores de impedância observados são menores em relação às soluções sem CO_2 . Isso mostra que o NTS e o SNI são menos eficientes na presença de CO_2 . No entanto, de acordo com o diagrama ocorreu uma diminuição da impedância nas baixas frequências na solução contendo o inibidor COI, o que poderia sugerir uma redução na

resistência à corrosão do aço na presença do inibidor.

O diagrama de módulo de Bode mostra que nas regiões de altas frequências (1 kHz a 100 kHz), as soluções contendo os inibidores NTS, SNI e COI apresentaram menores módulos de impedância em relação à solução sem inibidor. Isto, provavelmente, aconteceu porque as soluções ficaram menos resistivas com a adição dos inibidores. Nota-se uma diminuição significativa da resistividade com a adição dos inibidores. Porém, para baixas frequências (0,01 Hz a 100Hz), observou-se comportamento inverso para os inibidores NTS e SNI. Isso, provavelmente, ocorreu porque as soluções contendo esses inibidores ficaram mais resistivas em relação à solução sem inibidor. No entanto, o diagrama mostra que nas regiões de baixas frequências (0,01

Hz a 1 Hz), a solução contendo inibidor COI apresentou menor módulo de impedância em relação à solução sem inibidor. Isto, provavelmente, aconteceu porque a solução ficou menos resistiva com a adição do inibidor COI.

Estes resultados confirmam aqueles obtidos nas curvas de polarização e nos ensaios de potencial de corrosão em função do tempo. Valores de potenciais de pite mais elevados foram observados para as soluções contendo NTS e o domínio de passivação observado sugere a formação de um filme

mais estável de óxido. Esses resultados estão de acordo com aqueles apresentados por Trabaneli *et al.*¹⁶ A adição dos inibidores à base de nitrito resultaram no aumento significativo da impedância em baixas frequências, comprovando que a adição do inibidor suprimiu o início da corrosão do aço.

Na Figura 6 é possível observar os resultados de EIE para o sistema eletrodo de aço imerso após 1, 3 e 7 dias, em solução sintética de poros (SSP) com NaCl, com o inibidor NTS 3% (m.V⁻¹), após o borbulhamento de CO₂.

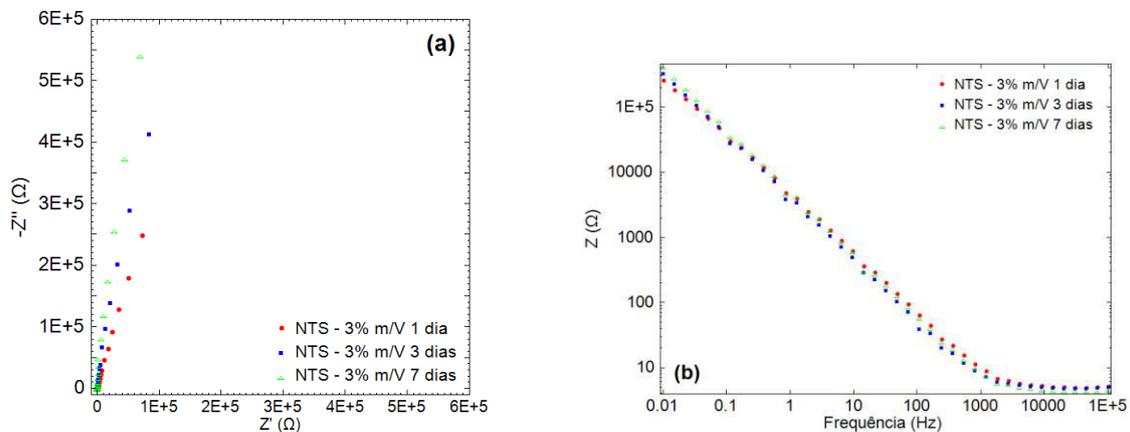


Figura 6. Diagramas de Nyquist (a) e Módulo de Bode (b) para o eletrodo de aço AISI 1020 imerso em solução sintética de poros com NaCl, contendo NTS 3% (m.V⁻¹), após borbulhamento de CO₂, com 1, 3 e 7 dias de imersão

Na Figura 6, o diagrama de Nyquist mostra um aumento da impedância à medida que se aumenta o tempo de imersão. Esse diagrama mostra que após 7 dias de imersão o arco capacitivo foi maior do que após 1 e 3 dias de imersão. Esse comportamento indica que o filme passivo encontra-se mais capacitivo e termodinamicamente estável na superfície do aço, segundo o diagrama de Pourbaix.¹²

No diagrama de módulo de Bode nota-se que nas regiões de alta frequência (1 kHz a 100 kHz), onde o módulo de Z é praticamente constante, as soluções apresentaram mesmo

caráter resistivo após 1, 3 e 7 dias de imersão. De acordo com Pieretti,²⁵ a existência de altos valores de impedância em baixas e médias frequências (10⁻² Hz e 100 Hz) é característica de materiais que formam filmes passivos.

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

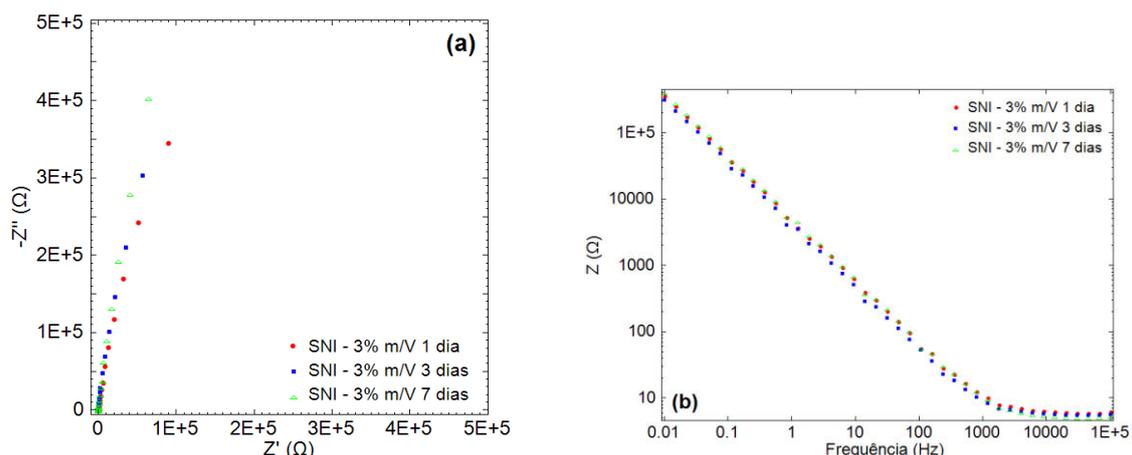


Figura 7. Diagramas de Nyquist (a) e Módulo de Bode (b) para o eletrodo de aço AISI 1020 imerso em solução sintética de poros com NaCl, contendo SNI 3% ($m.V^{-1}$), após borbulhamento de CO_2 , com 1, 3 e 7 dias de imersão

O diagrama de Nyquist, na Figura 7, apresenta como resultado um pequeno aumento da impedância à medida que se aumenta o tempo de imersão. Esse diagrama mostra que após 7 dias de imersão o arco capacitivo foi maior do que após 1 e 3 dias de imersão. Esse comportamento indica que o filme passivo encontra-se mais capacitivo. No diagrama de módulo de Bode nota-se que

nas regiões de altas frequências (1 kHz a 100 kHz), o módulo de Z é praticamente constante.

De maneira complementar, a Figura 8 ilustra os resultados de EIE obtidos para o sistema eletrodo de aço imerso após 1, 3 e 7 dias, em solução sintética de poros com NaCl, contendo COI na concentração 3% ($m.V^{-1}$), após borbulhamento de CO_2 .

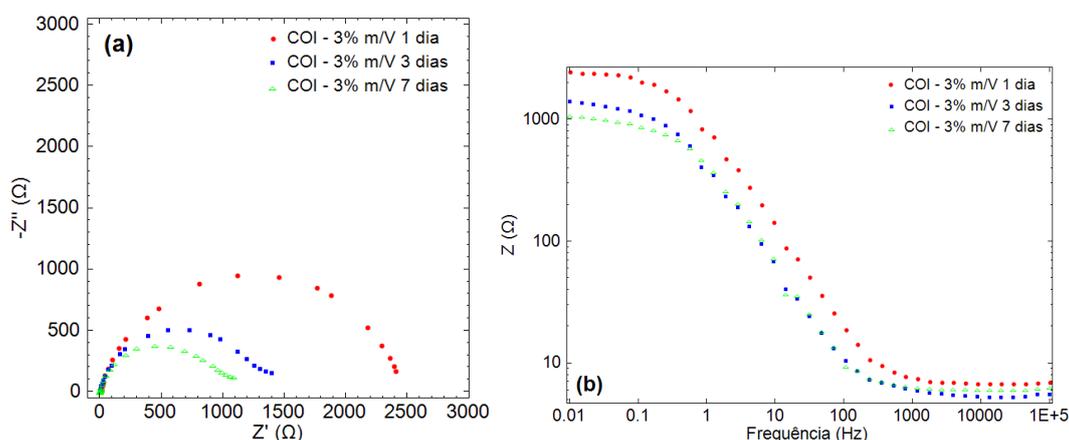


Figura 8. Diagramas de Nyquist (a) e Módulo de Bode (b) para o eletrodo de aço AISI 1020 imerso em solução sintética de poros com NaCl, contendo COI 3% ($m.V^{-1}$), após borbulhamento de CO_2 , com 1, 3 e 7 dias de imersão

Na Figura 8, o diagrama de Nyquist mostra uma grande diminuição da impedância à medida que se aumenta o tempo de imersão. Sendo assim, após 7 dias de imersão o arco

capacitivo foi menor do que após 1 e 3 dias de imersão. Esse comportamento indica que o filme passivo encontra-se menos

capacitivo, sugerindo a presença de defeitos na camada mais externa do filme passivo.

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

borbulhamento de CO_2 . Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos nas curvas de polarização que não apresentaram domínio de passivação.

A Tabela 6 fornece os valores de impedância obtidos, comparando os inibidores testados.

Tabela 6. Valores de impedância obtidos para cada inibidor testado, após borbulhamento de CO_2 , com $NaCl$ na frequência de 0,00999 Hz

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

Comparando-se os resultados dos ensaios de impedância obtidos para os três inibidores testados é possível verificar que o inibidor NTS apresentou valores mais elevados de impedância após 3 e 7 dias de imersão em relação aos demais inibidores. O inibidor COI apresentou os menores valores de impedância após 1, 3 e 7 dias de imersão, sendo que após 1 e 3 dias de imersão os valores de impedância foram menores que aqueles encontrados para a solução sem inibidor. Os inibidores NTS e SNI apresentaram valores de impedância superiores aos da solução sem inibidor. Os resultados dos ensaios de impedância confirmam aqueles mostrados nos ensaios de polarização e potencial em função do tempo.

4. Conclusões

Nas soluções contaminadas com dióxido de carbono, os inibidores NTS e SNI apresentaram resultados positivos em todos os ensaios eletroquímicos. Verificou-se que o inibidor NTS foi eficiente em todas as concentrações testadas e que o inibidor SNI

só foi eficiente para concentrações maiores que 2% (m.V⁻¹). Porém, o inibidor COI não foi eficiente nas soluções contendo dióxido de carbono e íons cloreto para todas as concentrações testadas.

No ensaio de potencial em função do tempo foi possível observar que para as soluções sem inibidor e as soluções com o inibidor COI, ambas na presença de CO_2 e Cl^- , a superfície do aço não apresentou condições termodinâmicas estáveis para o desenvolvimento do filme de óxido aderente na superfície do metal, apresentando potencial de corrosão no domínio de corrosão.

Os ensaios de impedância confirmaram que os filmes passivos formados nos aços com a presença dos inibidores NTS e SNI, com a adição de CO_2 e Cl^- , são mais resistentes à corrosão comparados ao inibidor COI.

A utilização adequada dos inibidores de corrosão é muito importante no que se refere à prevenção ou controle do processo corrosivo. Porém, se faz necessária uma avaliação prévia da concentração e do tipo de

inibidores a serem utilizados diretamente no concreto em longo prazo.

Agradecimentos

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

Referências Bibliográficas

- ¹ Al - Amoudi, O. S. B.; Maslehuddin, M.; Lashari, A. N.; Almusallam, A. A. Effectiveness of corrosion inhibitors in contaminated concrete. *Cement and Concrete Composites* **2003**, *25*, 439. [[CrossRef](#)]
- ² 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](#)]
- ³ Dhoubi, L.; Triki, E.; Rodrigues, P.; Raharinaivo, A. Studies on corrosion inhibitors of steel reinforcement by phosphate and nitrite. *Materials and Structures* **2003**, *36*, 530. [[CrossRef](#)]
- ⁴ Dong, Z. H.; Shi, W.; Zhang, G. A.; Guo, X. P. The role of inhibitors on the repassivation of pitting corrosion of carbon steel in synthetic carbonated concrete pore solution. *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 5890. [[CrossRef](#)]
- ⁵ Huet, B.; Hostis, V. L.; Miserque, F.; Idrissi, H. Electrochemical behavior of mild steel in concrete: Influence of pH and carbonate content of concrete pore solution. *Electrochimica Acta* **2005**, *51*, 172. [[CrossRef](#)]
- ⁶ Reffass, M.; Sabot, R.; Jeannin, M.; Berziou, C.; Refait, P. Effects of NO₂⁻ ions on localized corrosion of steel in NaHCO₃ + NaCl electrolytes. *Electrochimica Acta* **2007**, *52*, 7599. [[CrossRef](#)]
- ⁷ Sawada, S.; Page, C. L.; Page, M. M. Electrochemical injection of organic corrosion inhibitors into concrete. *Corrosion Science* **2005**, *47*, 2063. [[CrossRef](#)]
- ⁸ Söylev, T. A.; Richardson, M. G. Corrosion inhibitors for steel in concrete: State-of-the-art report. *Construction and Building Materials* **2008**, *22*, 609. [[CrossRef](#)]
- ⁹ Helene, P. R. L. *Pesquisa para normalização de materiais e sistemas de reparo de estruturas de concreto com corrosão de armaduras*. (Relatório parcial de atividades - Projeto temático FAPESP), São Paulo, 1994.
- ¹⁰ Cascudo, O.; *O controle da corrosão em armaduras de concreto: Inspeção e técnicas eletroquímicas*, 1ª ed., Pini, São Paulo, 1997.
- ¹¹ Bolina, C. C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal da Goiás, 2008. [[link](#)]
- ¹² Pourbaix, M., *Lições de corrosão eletroquímica*, 3ª ed., CEBELCOR. Bruxelas, 1987.
- ¹³ Lima, M. B.; *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal de Goiás, 2009.
- ¹⁴ Jamil, H. E.; Montemor, M. F.; Boulif, R.; Shri, A.; Ferreira, M. G. S.; An electrochemical and analytical approach to the inhibition mechanism of an amino-alcohol-based corrosion inhibitor for reinforced concrete. *Electrochimica Acta* **2003**, *48*, 3509. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Mainier, F. B.; Silva, R. R. C. M., As formulações inibidoras de corrosão e o meio ambiente. *Engvista* **2004**, *6*, 106. [[link](#)]
- ¹⁶ Trabaneli, G.; Monticelli, C.; Grassi, V.; Frignani, A. Electrochemical study on inhibitors of rebar corrosion in carbonated concrete. *Cement and Concrete Research* **2005**, *35*, 1804. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ Alonso, C.; Andrade, C.; Argiz, C.; Malric, B. Na₂PO₃F as inhibitor of corroding reinforcement in carbonated concrete, *Cement and Concrete Research* **1996**, *26*, 405. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Freire, K. R. R., *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal do Paraná, 2005. [[Link](#)]
- ¹⁹ Mennucci, M. M., *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2006. [[Link](#)]
- ²⁰ Moreira, F. M. A., *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de São João Del Rei, 2012.

- ²¹ AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C 876: Standard test method for half-cell potentials of uncoated reinforcing steel in concrete. Philadelphia, 2009.
- ²² Soosaiprakasham, I.R.; Veawab, A. Corrosion and polarization behavior of carbon steel in MEA-based CO₂ capture process. *Greenhouse Gas Control* **2008**, *2*, 553. [CrossRef]
- ²³ Liu, R.; Jiang, L.; Xu, J.; Xiong, C.; Song, Z. Influence of carbonation on chloride-induced reinforcement corrosion in simulated concrete pore solutions. *Construction and Building Materials* **2014**, *56*, 16. [CrossRef]
- ²⁴ Ries, L. A. S., *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.
- ²⁵ Pieretti, E. F.; Costa, I. Surface characterisation of ASTM F139 stainless steel marked by laser and mechanical techniques. *Electrochimica Acta* **2013**, *114*, 838. [CrossRef]