



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
CURSO DE BACHARELADO E LICENCIATURA EM QUÍMICA**

Natália Yukari Akabane Adati

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE XILITOL EM ÁGUA DE PORO
DE CONCRETO CONTRA CORROSÃO DO CA-50**

Dourados/MS

Agosto/2017



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
CURSO DE BACHARELADO E LICENCIATURA EM QUÍMICA**

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE XILITOL EM ÁGUA DE PORO DE CONCRETO CONTRA CORROSÃO DO CA-50

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, da Universidade Federal da Grande Dourados como requisito para obtenção do título de Bacharel e Licenciado em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Patrícia Hatsue Suegama.

Dourados/MS

Agosto/2017

Natália Yukari Akabane Adati

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE XILITOL EM ÁGUA DE PORO
DE CONCRETO CONTRA CORROSÃO DO CA-50**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado, avaliado e aprovado, como requisito à obtenção do título de Bacharel e Licenciado em Química, da Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, da Universidade Federal da Grande Dourados.

Aprovado em 23 de agosto de 2017

BANCA EXAMINADORA:

Prof.^a. Dr.^a. Patrícia Hatsue Suegama – Orientadora

Prof. Dr.^a Maria Aparecida Garcia Tommaselli Chuba Machado

Prof.^a M.^a Liliane Rodrigues Congro da Rocha



**ATA DE DEFESA DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO
BACHARELADO E LICENCIATURA EM QUÍMICA**

Aos vinte e três dias do mês de agosto do ano de 2017, no horário das 8 às 11 horas, na sala de reuniões da Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia (FACET) da Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), foi realizada a defesa pública do Trabalho de Conclusão de Curso da acadêmica *Natália Yukari Akabane Adati*, intitulado "INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE XILITOL EM ÁGUA DE PORO DE CONCRETO CONTRA CORROSÃO DO CA-50".

A Banca Examinadora, composta pelas professoras Dra. Patricia Hatsue Suegama (orientadora/presidente), Dra. Maria Aparecida Garcia Tommaselli Chuba Machado e Ma. Liliane Rodrigues Congro da Rocha, após avaliação e deliberação, considerou o trabalho:

aprovado; [] reprovado.

Eu, presidente da banca, lavrei a presente ata que segue assinada por mim e demais membros:

Profa. Dra. Patricia Hatsue Suegama – Orientadora/Presidente

Profa. Dra. Maria Aparecida Garcia Tommaselli Chuba Machado

Profa. Ma. Liliane Rodrigues Congro da Rocha

Dedico este trabalho aos meus pais, e familiares.

AGRADECONCRETOS

Principalmente gostaria de agradecer à minha família e parentes, pelo total apoio e confiança depositada em mim e à Prof^a. Dr^a. Patrícia Hatsue Suegama que, me acolheu em um momento que eu estava desamparada, me incentivou e me motivou a seguir em frente, sempre mostrando a realidade e contribuiu para que eu pudesse evoluir como pessoa e uma futura profissional na área da química. Agradeço ainda por sua plena dedicação, orientação, confiança e por compartilhar suas experiências e conhecimentos neste curto intervalo de tempo.

Aos meus amigos, colegas e professores que contribuíram para que para meu maior aprendizado e desenvolver como pessoa ao longo do curso de química. E a professora M^a. Liliane Rodrigues Congro da Rocha que me ajudou ao longo deste trabalho.

E por fim a meu amigo e companheiro que esteve sempre ao meu lado me apoiando e me ajudando em todos os momentos possíveis.

一期一会

Provérbio japonês

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AP	Água de poro
C	Carbono
C	Coulomb
CA	Concreto armado
CaNO ₂	Nitrito de cálcio
CE	Eletrodo auxiliar
cm	Centímetro
E	Potencial
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
e ⁻	Elétrons
eq.	Equação
ER	Eletrodo de referência
F	Frequência
Fe	Ferro
g mol ⁻¹	Grama por mol
H ₂ O	Oxido de dihidrogênio
H	Hidrogênio
Hz	Hertz
I ₀	Amplitude da corrente
I	Corrente
INCA	Instituto Nacional de Câncer
kgf	Quilograma força
KOH	Hidróxido de potássio
L	Transformada de Laplace
M	Metal
M	Metro
mm ²	Milímetro quadrado
MPa	Mega Pascal
m/v	Massa por volume
N	Número
NaCl	Cloreto de sódio
NaNO ₂	Nitrito de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NO ₂ ⁻	Nitrato
NO ₃ ⁻	Nitrito
O	Oxigênio
OH	Hidróxido
Q	Carga
s	Segundos
T	Tempo
V	Volts
Z _I	Componente imaginário da Impedância
Z _R	Componente real da Impedância
%	Por cento

η	Sobrepotencial
Δ	Delta
ω	Frequência angular
Φ	ângulo de fase entre o potencial e a corrente

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo investigar e analisar a eficiência do xilitol como inibidor verde para evitar a corrosão do vergalhão de CA-50, podendo ser uma alternativa para substituir o nitrito de sódio (atualmente utilizado), mesmo sendo prejudicial tanto para o meio ambiente como para a saúde. O xilitol não possui propriedades nocivas ao meio ambiente ou seres humanos, é de fácil aquisição e é obtido por meio de técnicas biotecnológicas do bagaço de cana. O aço CA-50 (vergalhão) é muito utilizado para reforçar a estrutura do concreto, sendo envolvido por ele. Mesmo que o vergalhão esteja envolvido pelo concreto, e este em contato com água livre uma solução de $\text{pH} \approx 13$, a corrosão ocorre. Para estudar a eficiência do xilitol, o aço CA-50 foi exposto a soluções que simulassem o meio dentro do concreto (água de poro - AP) na presença e ausência de xilitol e nitrito de sódio, adicionados ou não de cloreto de sódio. As concentrações de xilitol foram 0,5%, 2%, 5%, 10%, 15% e 20%(m/v)., de nitrito de sódio foi de 2%(m/v). e de cloreto de sódio foi de 3,5%(m/v). O aço CA-50 foi imerso nas soluções (descritas acima) e monitoradas por meio de pesagem e fotografias, a cada 3 ou 4 dias por 19 dias. E também, foram realizados estudos eletroquímicos, que consistiam de medidas de potencial de circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e curvas de polarização. Os resultados de monitoramento mostraram que todos os vergalhões imersos nas soluções contendo AP e cloreto de sódio apresentaram oxidação e variação de massa, incluindo os vergalhões imersos nas soluções contendo xilitol ou nitrito de sódio. As curvas de polarização mostraram que o aço CA-50 imerso nas soluções de AP, AP com cloreto de sódio e AP com cloreto de sódio e nitrito de sódio formaram camada passiva, que contribui na proteção do aço CA-50. Em todas as curvas de polarização obtidas em solução contendo o xilitol, apresentaram comportamento ativo, indicando que o xilitol não contribui para a proteção do aço CA-50. No gráfico de Nyquist, o aço CA-50 imerso na solução de AP com cloreto de sódio e nitrito de sódio, apresentou o maior arco capacitivo quando comparado com as demais amostras, indicando que o nitrito de sódio é um inibidor melhor quando comparado com o xilitol. Concluindo que o xilitol não

apresenta comportamento de inibidor de corrosão nas concentrações e nas condições utilizadas.

Palavra-chave: xilitol, inibidor de corrosão, vergalhão CA-50 e técnicas eletroquímicas.

Abstract

This work aims to investigate and analyze the efficiency of xylitol as a green inhibitor to prevent corrosion of CA-50 rebar, and may be an alternative to replace sodium nitrite (currently used), even though it is harmful to both the environment and to health. The xylitol has no harmful properties to the environment or humans, is easy to obtain and is obtained by means of biotechnological techniques of sugarcane bagasse. CA-50 steel (rebar) is widely used to reinforce the concrete structure by being enveloped by it. Even if the rebar is surrounded by concrete, and the concrete in contact with water releases a solution of $\text{pH} \approx 13$, corrosion occurs. To study the efficiency of xylitol, CA-50 steel was exposed to solutions that simulated the medium inside the concrete (pore water - AP) in the presence and absence of xylitol and sodium nitrite, with or without sodium chloride. The concentrations of xylitol were 0.5%, 2%, 5%, 10%, 15% and 20% (w / v) of sodium nitrite was 2% (w / v). and sodium chloride was 3.5% (w / v). The CA-50 steel was immersed in the solutions (described above) and monitored by weighing and photographs, every 3 or 4 days for 19 days. Also, electrochemical studies were carried out, which consisted of measurements of open circuit potential, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and polarization curves. The monitoring results showed that all rebar immersed in solutions containing AP and sodium chloride presented oxidation and mass variation, including rebar immersed in solutions containing xylitol or sodium nitrite. The bias curves showed that the CA-50 steel immersed in the solutions of AP, AP with sodium chloride and AP with sodium chloride and sodium nitrite formed a passive layer, which contributes to the protection of CA-50 steel. In all the polarization curves obtained in solution containing xylitol, they showed an active behavior, indicating that xylitol does not contribute to the protection of CA-50 steel. In the Nyquist graph, the CA-50 steel immersed in the AP solution with sodium chloride and sodium nitrite, presented the highest capacitive arc when compared to the other samples, indicating that sodium nitrite is a better inhibitor when compared with xylitol. Concluding that xylitol does not present corrosion inhibitor behavior at the concentrations and conditions used.

Key words: xylitol, corrosion inhibitor, CA-50 rebar and electrochemical techniques.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	17
2.1	Corrosão	17
2.2	Aço carbono CA-50.....	18
2.3	Xilitol.....	20
2.4	Inibidores verdes	21
2.5	Nitrito de sódio.....	22
2.6	Técnicas eletroquímicas	23
2.6.1	Potencial de circuito aberto	24
2.6.2	Polarização.....	26
2.6.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	28
3	METODOLOGIA	31
3.1	Preparo de corpo de prova	31
3.2	Preparo de soluções.....	32
3.3	Monitoramento das amostras.....	33
3.4	Técnicas eletroquímicas	34
3.4.1	Célula eletroquímica	34
3.4.2	Equipamentos e condições de aquisição dos dados eletroquímicos	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
4.1	Variação de massa	36
4.1	Imagens obtidas após imersão.....	37
4.2	Potencial de circuito aberto	41
4.3	Curvas de polarização.....	43
4.4	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....	46
5	CONCLUSÃO.....	49
6	REFERÊNCIAS.....	50

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 GRÁFICO DO VOLUME RELATIVO DOS PRODUTOS DE CORROSÃO	19
FIGURA 2 FOTO DE PILARES COMPROMETIDOS ESTRUTURALMENTE, METAL CORROÍDO NO INTERIOR DO CONCRETO RESULTANDO NA QUEBRA DO CONCRETO	20
FIGURA 3 GRÁFICO DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO EM FUNÇÃO DO TEMPO, EM QUE OCORRE DISSOCIAÇÃO DA PELÍCULA DE ÓXIDO	25
FIGURA 4 GRÁFICO DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO EM QUE OCORRE FORMAÇÃO DA PELÍCULA DE ÓXIDO	26
FIGURA 5 GRÁFICO DA POLARIZAÇÃO ANÓDICA POTENCIODINÂMICA DE UMA AMOSTRA DE AÇO INOXIDÁVEL 430.....	28
FIGURA 6 ARRANJO EXPERIMENTAL TÍPICO PARA REALIZAÇÃO DAS MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA AC EM SISTEMAS ELETROQUÍMICOS.	29
FIGURA 7 GRÁFICO DE NYQUIST	30
FIGURA 8 DIAGRAMA DE BODE	31
FIGURA 9 FOTO DA AMOSTRA DE 10 CM PARA O MONITORAMENTO	32
FIGURA 10 FOTO DA AMOSTRA DE 3 CM UTILIZADA PARA CÉLULA ELETROQUÍMICA.....	32
FIGURA 11 FOTO DAS AMOSTRAS SUBMERSAS.....	33
FIGURA 12 FOTO DA CÉLULA ELETROQUÍMICA	34
FIGURA 13 VARIAÇÃO DA MASSA DO AÇO APÓS EXPOSIÇÃO ÀS SOLUÇÕES AP1, AP2, XILITOL 0;5%, XILITOL 2%, XILITOL 5%, XILITOL 10% XILITOL 15%, XILITOL 20% E NITRITO DE SÓDIO 2% EM FUNÇÃO DO TEMPO DE IMERSÃO.	37
FIGURA 14 FOTOS DO VERGALHÃO IMERSO NA SOLUÇÃO AP1, (A E B) APÓS 3 E 24 DIAS DE EXPOSIÇÃO RESPECTIVAMENTE, (C E D) IMAGEM DE MICROSCOPIA ÓPTICA DE REGIÕES COM PRODUTO DE CORROSÃO APÓS 3 E 21 DIAS DE EXPOSIÇÃO RESPECTIVAMENTE.	38
FIGURA 15 FOTOS DO VERGALHÃO IMERSO NA SOLUÇÃO AP2, (A E B) APÓS 3 E 24 DIAS DE EXPOSIÇÃO RESPECTIVAMENTE, (C E D) IMAGEM DE MICROSCOPIA ÓPTICA DE REGIÕES COM PRODUTO DE CORROSÃO APÓS 3 E 21 DIAS DE EXPOSIÇÃO RESPECTIVAMENTE.	39
FIGURA 16 FOTOS DO VERGALHÃO IMERSO NA SOLUÇÃO XILITOL 0,5%, (A E B) APÓS 3 E 24 DIAS DE EXPOSIÇÃO RESPECTIVAMENTE, (C ED) IMAGEM DE MICROSCOPIA ÓPTICA DE REGIÕES COM PRODUTO DE CORROSÃO APÓS 3 E 21 DIAS DE EXPOSIÇÃO RESPECTIVAMENTE.	40
FIGURA 17 FOTOS DO VERGALHÃO IMERSO NA SOLUÇÃO XILITOL 20%, (A E B) APÓS 3 E 24 DIAS DE EXPOSIÇÃO RESPECTIVAMENTE, (C E D) IMAGEM DE MICROSCOPIA ÓPTICA DE REGIÕES COM PRODUTO DE CORROSÃO APÓS 3 E 21 DIAS DE EXPOSIÇÃO RESPECTIVAMENTE.	40
FIGURA 18 FOTOS DO VERGALHÃO IMERSO NA SOLUÇÃO NITRITO DE SÓDIO 2%, (A E B) SÓDIO APÓS 3 E 24 DIAS DE EXPOSIÇÃO RESPECTIVAMENTE, (C E D) IMAGEM DE MICROSCOPIA ÓPTICA DE REGIÕES COM PRODUTO DE CORROSÃO APÓS 3 E 21 DIAS DE EXPOSIÇÃO RESPECTIVAMENTE.	41
FIGURA 19 GRÁFICO DO POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO EM FUNÇÃO DO TEMPO DO VERGALHÃO CA50 IMERSOS NAS SOLUÇÕES AP1, AP2, XILITOL 2% E NITRITO DE SÓDIO 2%.....	42
FIGURA 20 GRÁFICO DO POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO DO AÇO CA-50 IMERSO NAS SOLUÇÕES DE XILITOL 0,05%, 2%, 5%, 10%, 15% E 20%.....	43
FIGURA 21 GRÁFICO DA CURVAS DE POLARIZAÇÃO NAS CONDIÇÕES AP1, AP2, XILITOL 2% E NITRITO DE SÓDIO 2%.	44
FIGURA 22 DIAGRAMA DE POURBAIX PARA O EQUILIBRO POTENCIAL/ PH DO FERRO EM ÁGUA (25 °C, 1 ATM) 45	
FIGURA 23 CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA COM AS SOLUÇÕES DE AP MAIS 3,5% (M/M) DE NaCl COM CONCENTRAÇÕES DISTINTAS DE XILITOL, 0,5% (M/M), 2% (M/M), 5% (M/M), 10% (M/M), 15% (M/M) E 20% (M/M)	46
FIGURA 24 GRÁFICO DE NYQUIST DAS AMOSTRAS COM SOLUÇÕES DE AP1, AP2, XILITOL 2% E NITRITO DE SÓDIO 2%.	47
FIGURA 25 GRÁFICO DE NYQUIST COM AS SOLUÇÕES DE XILITOL 0,5%, XILITOL 2%, XILITOL 5%, XILITOL 10%, XILITOL 15% E XILITOL 20%.	47

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 NOMENCLATURA ATRIBUÍDA AS DIVERSAS SOLUÇÕES UTILIZADAS NO TRABALHO.....	33
--	----

1. INTRODUÇÃO

É importante realizar o estudo sobre a corrosão dos metais, para minimizar o efeito e ou impedir que ocorram acidentes relacionados com a corrosão, muitas vezes fatais, além de causarem enormes prejuízos financeiros nas indústrias, além disso, pode contribuir para a diminuição dos danos ambientais e aumentar a vida útil do produto, um dos exemplos é o estudo de corrosão de vergalhões no concreto [1-2].

O estudo da corrosão do vergalhão se torna importante, pois serve para estruturar vigas, lajes, colunas e pilares de sustentação, possuindo um papel muito importante na estruturação de construções civis. Apesar do concreto proporcionar ao vergalhão um meio básico, este, quando em contato com íons cloreto, sofre corrosão.

Atualmente, o nitrito de sódio, (NaNO_2), e o nitrito de cálcio, (CaNO_2), são utilizados como inibidores junto ao concreto. Estes compostos apresentam toxicidade tanto ao meio ambiente quando aos seres vivos. Por este motivo há a necessidade de buscar alternativas para a substituição dos nitritos. [3]

Neste trabalho, verificou-se a possibilidade do xilitol (encontrado naturalmente em muitas frutas, vegetais e bagaço de cana de açúcar) ser usado como inibidor de corrosão.

2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 Corrosão

A corrosão é uma das formas mais importantes de desgaste do metal, sendo isso provocado tanto por interações físicas e ou químicas. O mecanismo de corrosão possui uma grande variedade, sendo possível resumir em quatro grupos [4-5]:

- Corrosão em meios aquosos (90%)
- Corrosão à quente (8%)
- Corrosão em meios orgânicos (1,8%)
- Corrosão por metais líquidos (0,2%)

Como é possível observar, a maior parte da corrosão ocorre em meio aquoso, pois a água é o principal solvente disponível no meio ambiente. Pelo fato da corrosão ser de natureza eletroquímica, são utilizadas técnicas eletroquímicas para analisar, avaliar, a corrosão. [5]

Os materiais metálicos tendem a retornar ao seu estado natural, encontrados na natureza. Sua forma original são combinações de óxidos, hidróxidos, carbonatos, sulfuretos e silicatos. O aço consiste de uma liga de ferro e carbono, que, na presença de oxigênio e de umidade, se oxida formando óxidos, liberando energia, sendo estes óxidos mais estáveis. A eq. 1 representa a reação de oxidação. [6][4]



A eq. 1 representa uma semi-reação (oxidação). Não sendo um processo completo da corrosão, que ocorre como consequência da formação de uma célula eletroquímica, ele depende da simultaneidade da reação de oxidação (reação anódica) com a reação de redução (reação catódica) que consiste na recepção de elétrons pelas moléculas do meio, geralmente representado pela redução de hidrogênio ou oxigênio. [4]

Sendo a célula eletroquímica composta por quatro elementos principais: um ânodo, onde ocorre a oxidação, um cátodo, onde ocorre a redução, um condutor metálico, no qual a corrente elétrica é representada pelo fluxo de elétrons e um

eletrólito. As semi-reações anódicas (eq. 2) e catódicas (eq. 3) que podem ocorrer com o aço são apresentadas abaixo. [6]

Reação anódica:



Reação catódica:



Como a corrosão é um processo natural não é possível impedir, porém há maneiras de retardar este processo, utilizando inibidores, que possuem propriedades distintas, para realizar a proteção do metal, no caso do nitrito sódico realiza uma ação competitiva com os íons cloretos. [6]

2.2 Aço carbono CA-50

O aço carbono é uma liga metálica entre ferro e carbono, podendo variar a porcentagem destes, de 0,008% até 2,11% de carbono, além de certos elementos residuais resultantes dos processos de fabricação, dependendo da concentração do carbono ele poder ser classificado por: [7]

- Aços de baixo teor de carbono, com $[\text{C}] < 0,3\%$, são aços que possuem grande ductilidade, bons para o trabalho mecânico e soldagem (construção de pontes, edifícios, navios, caldeiras e peças de grandes dimensões em geral). Estes aços não são temperáveis;
- Aços de médio carbono, com $0,3\% < [\text{C}] < 0,7\%$, são aços utilizados em engrenagens, bielas, etc.. São aços que, temperados e revestidos, atingem boa tenacidade e resistência;
- Aços de alto teor de carbono, com $[\text{C}] > 0,7\%$. São aços de elevada dureza e resistência, e são comumente utilizados em molas, engrenagens, componentes agrícolas sujeitos ao desgaste, pequenas ferramentas, etc.

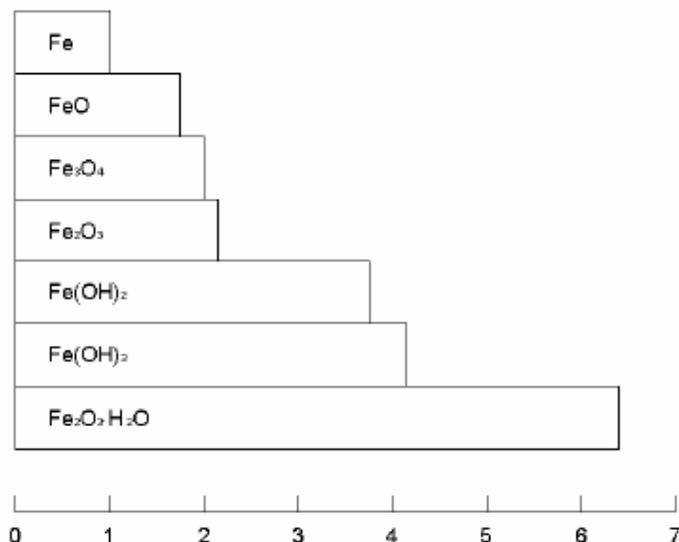
No caso do aço carbono CA 50, ou aço CA 50, a porcentagem de carbono varia entre 0,08 a 0,5%, o CA significa concreto armado, devido ao seu uso, possui a superfície nervurada, é utilizado para produção de vergalhão que é amplamente utilizado na construção civil, principalmente nas estruturas de concreto armado, tais como: colunas, vigas, baldrame e sapatas. [8]

Além do aço CA 50 existe o aço CA 25 e CA60, a principal diferença é os valores de escoamento, ou seja, as cargas de trabalho que a barra ou fio deve suportar definem a categoria dos aços, demonstrado abaixo: [9]

- CA-50: 50kgf/mm² ou 500 MPa;
- CA-25: 25kgf/mm² ou 250 MPa;
- CA-60: 60 kgf/mm² ou 600 MPa.

O problema da corrosão de vergalhões utilizados em construções com concretos é o volume final do produto de corrosão do aço que pode chegar a até 6 vezes maior que o original (Figura 1), isso provoca fissuras, e rachaduras, no concreto aumentando a probabilidade de entrada de agentes externos, que podem interferir na capacidade de resistência do elemento estrutural, sendo relacionado diretamente com a segurança. [6]

Figura 1 Gráfico do volume relativo dos produtos de corrosão



Fonte: KUMAR, 1986

Na Figura 2, é possível observar que ocorre oxidação no metal mesmo estando protegido pelo concreto, resultando em quebra do concreto devido a expansão do metal.

Figura 2 Foto de pilares comprometidos estruturalmente, metal corroído no interior do concreto resultando na quebra do concreto



Fonte: do autor

Sendo desta forma muito importante realizar o estudo sobre a corrosão para poder tentar diminuir prejuízos causados e contribuir com a segurança de áreas como na de construção civil, indústrias químicas, petroquímicas, automobilísticas, aeronáutica, naval, indústria de base, bens de consumo e entre outros. [4]

2.3 Xilitol

O xilitol ou xylitol possui a forma molecular $C_5H_{12}O_5$, e a massa molecular é de $152,14\text{g mol}^{-1}$, é um álcool-carboidrato (poliol, poli-idroxiálcool acíclico ou pentitol) com 5 átomos de carbono ou um pentiol, de estrutura aberta, e não fermentável (diferentemente da sacarose e da glicose). E esta presente em frutas, verduras e no bagaço da cana de açúcar, recebe destaque por poder substituir completamente a sacarose, sendo utilizado como adoçante e também por suas propriedades físico-químicas e fisiológicas, é usado na área de odontologia e medicina. [10]

Por ser possível ser extraído do bagaço da cana, sendo este um resíduo do processo do etanol e açúcar. Também é possível obter por processos biotecnológicos, utilizando leveduras, através de outros resíduos agroindustriais.[11]

No momento não há nenhum trabalho relacionado com o xilitol na área de inibidores de corrosão, sendo interessante realizar o seu trabalho.

2.4 Inibidores verdes

Os inibidores de corrosão são geralmente compostos químicos, que adicionados em concentração adequada ao meio corrosivo, diminui a agressividade, agindo sobre a superfície metálica, dificultando ou desacelerando a reação, podendo ser inibidores anódicos quando a reação é anódica, catódicos em reações catódicas, e misto quando há ambas reações. Sendo a principal característica destes, a capacidade de bloquear o circuito eletroquímico formado pela célula de corrosão. [12]

Estes inibidores podem ser orgânicos, inorgânicos ou híbridos. No caso dos inibidores orgânicos, são na sua maioria obtidos através de fontes naturais, como extrato e óleos de plantas, sendo ambientalmente corretos por não gerarem resíduos contaminantes ou tóxicos.

Com a preocupação com o meio ambiente e com a saúde dos consumidores e produtores, inibidores de corrosão ambientalmente corretos, que possibilitassem reduzir ou e eliminar substancias e subprodutos tóxicos e nocivos à saúde, gerados nos processos, foram ganhando destaque nas pesquisas. Esses inibidores são conhecidos como inibidores naturais, verdes ou ecológicos, eles são obtidos a partir de alguns extratos de plantas ou de material biodegradável. [3]

O Brasil por possuir uma variedade imensa na flora e por ser um país que a grande porcentagem da economia se baseia na agropecuária possui desde matéria prima diversificada como resíduos orgânicos em grande quantidade. Como processamento de produtos agrícolas para a extração de sucos, óleos e molhos gera uma grande quantidade de subprodutos oriundos do tratamento industrial, tais como sementes, polpas e cascas, com isso seus subprodutos podem agregar valor, aumentando o interesse econômico, científico e tecnológico. Contribuindo com o desenvolvimento destes inibidores, como no caso do xilitol retirado do bagaço da cana. [3]

Alguns dos exemplos de inibidores que foram testados e que demonstraram eficiência foi o extrato hidroalcoólico de bagaço de uva na dissolução do aço carbono 1020, e do óleo de coco saponificado microemulsionado no aço carbono AISI 1020. 2012, sendo os dois com resultados positivos. [3-12]

2.5 Nitrito de sódio

O nitrito de sódio possui a fórmula molecular NaNO_2 , sua massa molecular é de $68,99 \text{ g mol}^{-1}$, granulação fina e coloração branca. Possui característica hidrofílica, por isso quando exposto ao ar absorve umidade e é parcialmente oxidado, muito solúvel em água e em soluções alcalinas, durante o preparo de solução ocorre dissociação iônica, ocorrendo queda na temperatura da solução por ser uma reação endotérmica.

O nitrito de sódio é utilizado atualmente como inibidor de corrosão junto ao concreto para proteger os vergalhões da corrosão.

O nitrito de sódio foi o primeiro inibidor a ser adicionado ao concreto no final dos anos 60, sendo a sua eficiência comprovada por diversos autores. É um inibidor anódico, sendo necessária uma quantidade pequena no concreto para que mostrasse sua eficiência, o controle na concentração do nitrito de sódio em relação ao concreto é muito importante, pois para cada inibidor existe uma concentração crítica na solução. Caso for utilizada uma concentração abaixo ou acima, a eficiência será reduzida, provocando corrosão pontual. [6]

No caso da corrosão provocada pelos íons cloreto, ocorre a corrosão localizada rompendo pontualmente a capa de óxidos passivamente, o nitrito de sódio realiza uma ação competitiva contra estes rompimentos e consertam a capa passiva mantendo a integridade do aço. [6]

Porém há estudos que indicam que ao utilizá-lo como inibidor, pode-se reduzir a resistência do concreto, além disso, alguns autores dizem que o íon NO_2^- pode se oxidar durante o processo formando o nitrato (NO_3^-), e esta oxidação é ligada com o pH, quanto menor ou quanto maior a concentração de íons H^+ , a oxidação ocorre com maior ou menor facilidade.[13][14][15][16]

O nitrito na natureza pode provocar intoxicação em ruminantes, quando estão em gramíneas, alimentos destes animais, provocam sintomas como: anorexia,

dispneia, tremores, salivação, ranger dos dentes, contrações abdominais, andar cambaleante, as mucosas apresentam-se cianóticas, prostração, escurecimento do sangue devido à baixa oxidação e morte. [17]

Além disso, o nitrito de sódio pode se oxidar facilmente na natureza em nitrato, podendo causar contaminação da água, que caso crianças menores que seis meses de idade consuma esta água, pode provocar a “síndrome do bebê azul”, em que a criança apresenta-se azulada devido ao quadro de anaerobiose provocado pela ineficiência no transporte de O_2 . E com base nos Dados do INCA (Instituto Nacional de Câncer), o consumo elevado de alimentos contendo nitrato ou ingestão de água com alta concentração deste íon está relacionado com a incidência de câncer de estômago. [18]

Por estes motivos descritos acima há uma busca por inibidores verdes que possuam eficiência igual ou maior que o nitrito de sódio.

2.6 Técnicas eletroquímicas

As técnicas eletroquímicas são utilizadas para estudar reações que envolvem a transferência de elétrons. As reações redox podem fornecer informações sobre concentração, cinética, mecanismos de reação, estado químico e outros comportamentos de uma espécie em solução, sendo assim utilizadas para realizar estudos em vários setores, desde comportamento de neurotransmissores à proteção de um inibidor contra a corrosão. [19]

Durante o experimento é possível realizar as medidas dos quatro parâmetros:

- 1) Potencial (E): é a quantidade de força ou energia elétrica em um sistema medido em volts (V);
- 2) Corrente (i): a magnitude do fluxo de elétrons em um sistema medido em ampères (A);
- 3) Carga (Q): uma medida do número de elétrons usados por equivalente medida em coulomb (C);
- 4) Tempo (t): medida em segundos (s).

A resposta do sistema depende de qual parâmetro é usado como sinal de excitação. Na maioria dessas técnicas são utilizados três eletrodos, o eletrodo de

trabalho, o eletrodo de referência e o eletrodo contra-eletrodo (ou auxiliar). Os três eletrodos estão conectados a um potenciostato/galvanostato, instrumento que pode aplicar um potencial no eletrodo de trabalho e medir a corrente resultante, ou vice-versa. Usualmente em um experimento eletroquímico, o potencial é aplicado ao eletrodo de trabalho e a corrente é registrada. [19]

Realizando diferentes combinações de parâmetros e tipos de eletrodos de trabalho, se torna possível realizar várias técnicas diferentes como polarografia, voltametria cíclica, técnicas de varredura linear, cronoamperometria, cronopotenciometria, técnicas de pulso, entre outras. [19]

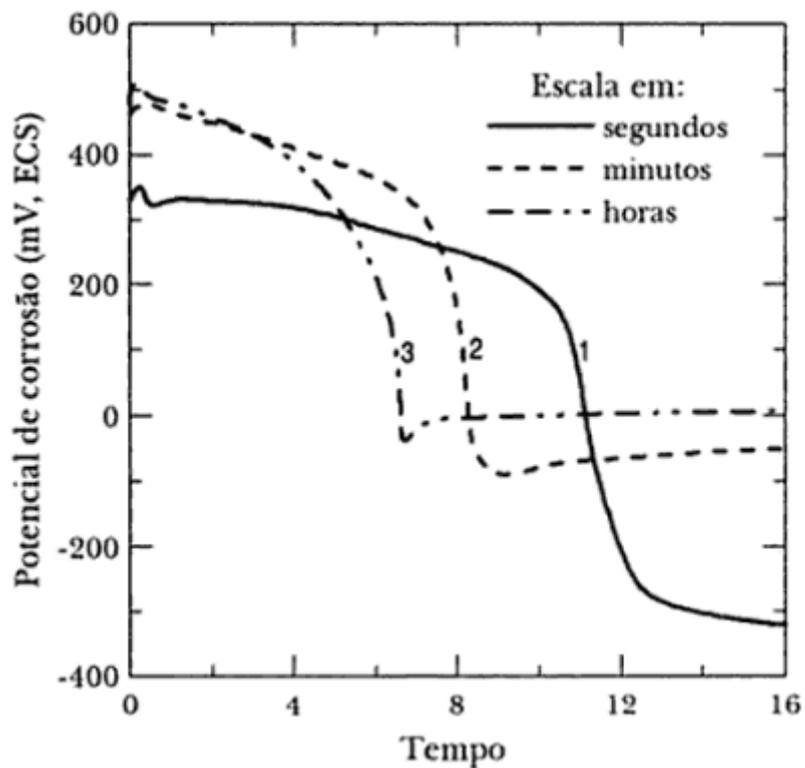
2.6.1 Potencial de circuito aberto

As análises do potencial de circuito aberto medem o potencial na interface metal-solução, em relação a um eletrodo de referência. O eletrodo de trabalho e de referência são ligados a um multímetro, que possibilita obter o valor do potencial em função do tempo, gerando o gráfico do potencial de circuito aberto (eixo y) em relação ao tempo (eixo x). [5]

Com o gráfico do potencial de circuito aberto, é possível analisar se está ocorrendo a dissolução ou a formação de uma película de óxido.

A Figura 3 apresenta o comportamento do potencial de corrosão quando ocorre a dissolução de uma película de óxido, a maioria dos metais, possuem uma película fina, principalmente os que se passivam. Ela atua na proteção do metal, ao introduzir a amostra numa solução corrosiva, como por exemplo, solução de 3,5% de NaCl. Inicialmente esta película sofre dissolução, resultando na queda do potencial de corrosão. Este processo é denominado de dissolução redutiva. [5]

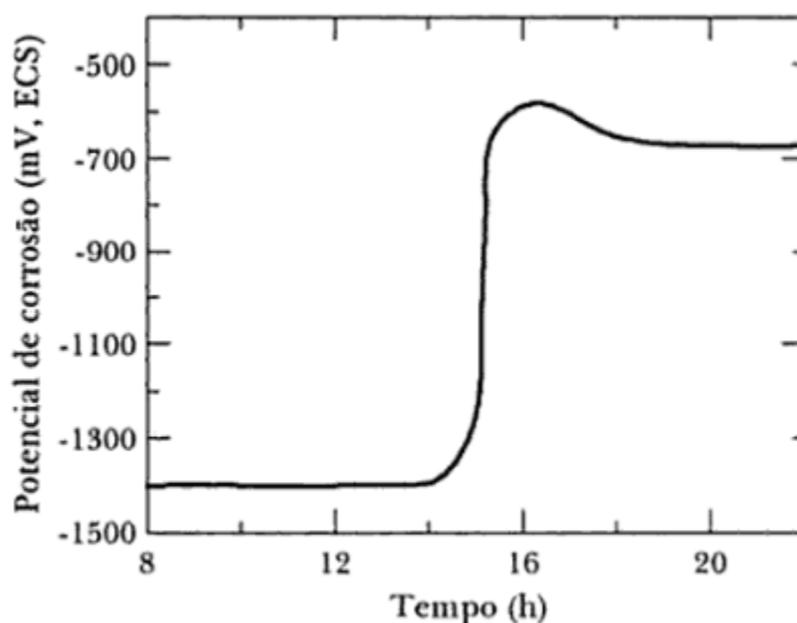
Figura 3 Gráfico de potencial de circuito aberto em função do tempo, em que ocorre dissociação da película de óxido



Fonte: Fenili & WolyneC, 1973

Alguns metais podem produzir em sua superfície uma película passiva ou pseudopassiva, isto ocorre após a imersão da amostra na solução, com o processo de precipitação oxidativa, o potencial de corrosão aumenta, como demonstrado na Figura 4. [5]

Figura 4 Gráfico de potencial de circuito aberto em que ocorre formação da película de óxido



Fonte: Fenili & Wolyneec, 1973

2.6.2 Polarização

A extensão da polarização, medida com relação ao potencial de equilíbrio, é chamada de sobretensão ou sobrepotencial, representada pelo símbolo η , com base na diferença entre os valores do potencial em equilíbrio, E_e , e o potencial aplicado durante a polarização, E (eq. 4). Se o valor de η for maior que zero, significa que é uma polarização anódica (η_a) e se for menor que zero, a polarização é catódica (η_c). [5]

$$\eta = E - E_e \quad \text{eq.4}$$

A seguir estão citados alguns tipos de polarização:[20]

- Polarização por ativação: processo eletroquímico que é controlado por reações que envolvem evolução de gases na interface metal-eletrólito; neste tipo de polarização das espécies devem ser primeiro adsorvidas pela superfície antes que a reação de redução se processe; [20]
- Polarização por concentração: processo que ocorre na superfície metálica, em que as reações eletroquímicas são controladas pela difusão de espécies no eletrólito, devido aos gradientes de concentração na solução; [20]

- Polarização por queda ôhmica: é a sobretensão ôhmica resultante da queda ôhmica (iR), o produto entre a densidade de corrente que circula na célula eletroquímica e a resistência existente entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho; [20]

- Polarização por transporte de massa: neste caso ocorre o equilíbrio em que duas substâncias, reagente e produto, podem ser consumidos de forma a estabelecer o equilíbrio. Mesmo que uma das espécies seja consumida para dar origem à outra, o sistema reage instantaneamente e restabelece o equilíbrio, podendo ser por dois tipos de mecanismo: [20]

- 1) Convecção: é o transporte de matéria causado pela agitação da solução, podendo ser por um agitador magnético ou mecânico.

- 2) Difusão: é o transporte de espécies devido à ação de gradientes de potencial químico ou gradientes de concentração.

As curvas de polarização são obtidas impondo ao sistema um sobrepotencial, por meio de um potenciostato e o gráfico é plotado utilizando o valor do potencial em função do logaritmo da densidade de corrente. [5]

No ensaio de polarização no modo potenciodinâmico, o potencial do eletrodo depende diretamente da velocidade de varredura, que registra a variação de Δi no sistema em função do E aplicado. Essa técnica é considerada destrutiva, pois ao polarizar a amostra, favorece a reação catódica ou anódica é formada na superfície da amostra, alterando sua estrutura superficial (ocasionado pelo ataque na amostra pelos íons do eletrólito). [5] [4]

Para ter uma base da cinética do processo de corrosão, utiliza-se a equação de Butler-Volmer, representada abaixo como eq.5, pois as taxas das reações são limitadas pelos processos sobre a interface do eletrodo. [4]

$$i = i_0 [\exp [(1-\beta) F.\eta/RT] - \exp (-\beta \eta F/RT)] \quad \text{eq.5}$$

Esta equação é muito complexa e não permite que η seja expresso em função de i de modo analítico, porém é possível simplificá-la, reduzindo-a para a equação de Tafel representada na equação 6 e 7. [21] [22]

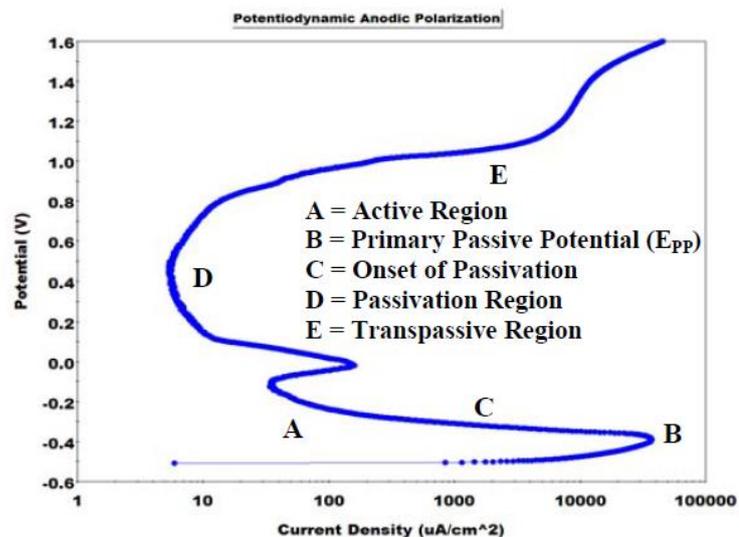
$$\eta = - a+b.\ln i \quad \text{eq.6}$$

$$\eta = [- (2,3RT/\alpha nF)\log i_0]+[-(2,3RT/\alpha nF)\log i].\ln i \quad \text{eq.7}$$

No caso da polarização potenciodinâmica anódica, o eletrodo de trabalho é varrido lentamente a partir do E_{oc} ($|i|_{anódico} \approx |i|_{catódico}$) até valores mais positivos de potencial, fazendo com que ele atue como ânodo, sendo corroído ou formando camada de óxido passiva. [22]

A Figura 5 mostra um gráfico de polarização anódica potenciodinâmica do o aço inoxidável 430, onde se observa a região ativa (A), o potencial de passivação (B), formação da camada passiva (C), camada passiva (D) e a região transpassiva (E).[21]

Figura 5 Gráfico da polarização anódica potenciodinâmica de uma amostra de aço inoxidável 430.



Fonte: Basic of Corrosion Measurements, 1982.

2.6.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é uma técnica muito importante no estudo eletroquímico, utilizada para realizar caracterização de um metal com ou sem inibidores em soluções agressivas, e estudar sua resistência em relação à corrosão do metal.[23]

Essa técnica possui algumas vantagens em relação as técnicas de corrente contínua, algumas destas são:[5]

a) Por serem usados sinais muito pequenos, não perturba as propriedades do eletrodo;

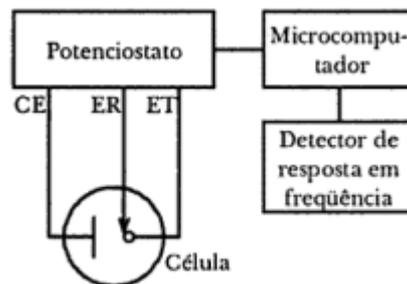
b) Possibilita estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade;

c) As medidas da resistência da polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas ao mesmo tempo.

Esta técnica é aplicada impondo uma pequena excitação de sinal senoidal, geralmente de 5 a 20 mV de amplitude e analisa a relação por meio da resposta de corrente fornecida por uma interface eletroquímica. Esta excitação causa pouca perturbação no sistema, não causando deslocamento no estado de equilíbrio ou estado estacionário. [24] [25]

A Figura 6 demonstra o arranjo típico para realizar a análise. É possível observar que a aplicação da corrente é alterada a célula eletroquímica por meio do potenciostato. O microcomputador programa a corrente alterada e a frequência, a frequência f pode variar dentro de um intervalo de 10^6 á 10^{-4} Hz. Esta aplicação é realizada por meio do eletrodo de trabalho por meio do potenciostato. O detector recebe as respostas e encaminha para o microcomputador para processamento. [5] [26]

Figura 6 Arranjo experimental típico para realização das medidas de impedância AC em sistemas eletroquímicos.



fonte: Wolyneec, 2013

Nos circuitos elétricos de corrente alternada, o potencial elétrico e a corrente variam conforme o tempo, como é possível observar na equação 11. [26]

$$E(t) = E_0 \cdot e^{j\omega t} \quad I(t) = I_0 \cdot e^{j(\omega t - \Phi)} \quad \text{eq.11}$$

Sendo que:

E_0 : potencial;

I_0 : amplitude de corrente;

ω : frequência angular;

Φ : ângulo de fase entre o potencial e a corrente;

No caso da impedância total (Z) pode ser expressa com as eq. 12. [26]

$$Z = L V(t) / L I(t) \quad \Phi = \tan^{-1}(Z_i / Z_R) \quad \text{eq.12}$$

Z_R : Parte real;

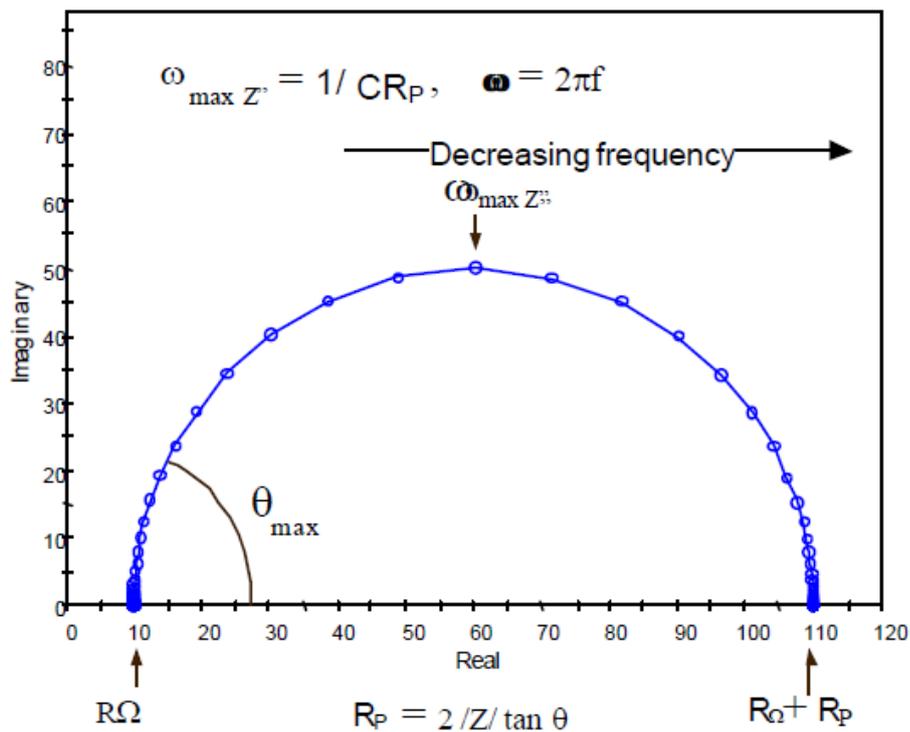
Z_i : Parte imaginaria;

L: Transformada de Laplace;

Para contribuir com a visualização e análise dos resultados experimentais pode ser feita por meio dos gráficos.

A representação de Nyquist é na forma de $-Z_i$ em função de Z_R em diferentes frequências angulares, como mostra a Figura 7:

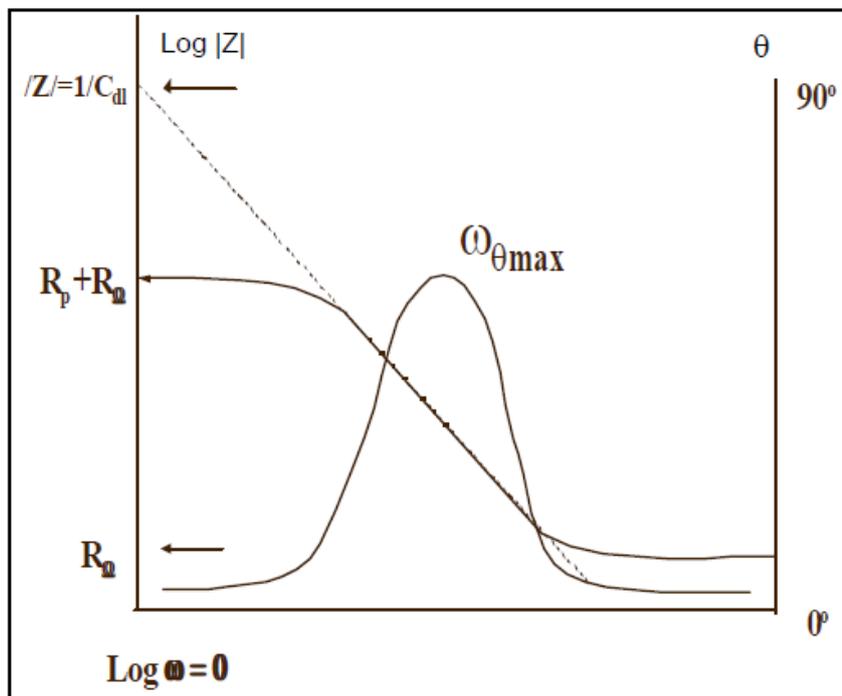
Figura 7 Gráfico de Nyquist



Fonte: Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy.

O diagrama de Bode é plotada como as informações de $\log |Z|$ e $-\Phi$ em função de $\log f$, como mostra na Figura 8.

Figura 8 Diagrama de Bode



Fonte: Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy.

3 METODOLOGIA

3.1 Preparo de corpo de prova

Um vergalhão CA-50 de 12m foi cortado em barras de 10cm de comprimento (Figura 9), para serem utilizados no monitoramento da variação de massa e aspectos físicos, e de 3 cm (Figura 10), para realização das medidas eletroquímicas, para utilizar como eletrodo a amostra foi furada e introduzido um cilindro fino de latão para realizar contato elétrico.

As amostras utilizadas limpas apenas com uso bucha e água corrente, sem o uso de outros produtos, para realizar as análises próximo às condições em que são utilizadas nas construções.

Figura 9 Foto da amostra de 10 cm para o monitoramento



Fonte: Próprio autor.

Figura 10 Foto da amostra de 3 cm utilizada para célula eletroquímica



Fonte: Próprio autor.

3.2 Preparo de soluções

Para simular as condições do vergalhão dentro do concreto foi preparada a água de poro (AP) baseada na literatura [6], contendo: hidróxido de potássio (KOH) 28 g.L^{-1} e hidróxido de sódio (NaOH) 4 g.L^{-1} . A partir da solução AP foi adicionado cloreto de sódio (NaCl) de modo que a concentração do sal foi 3,5% (m/m). O mesmo procedimento foi utilizado para preparar a solução AP mais NaNO_2 2% (m/m) e as soluções com AP + concentrações distintas de xilitol (0,5%, 2%, 5%, 10%, 15% e 20% m/m)

A solução de AP foi titulada utilizando biftalato de potássio e fenolftaleína, obtendo o $\text{pH} = 13$, o pH das demais soluções foram medidas utilizando o pHmetro, em que todas as soluções tiveram o pH próximo a 13.

Os meios das soluções são referidos como demonstra na Tabela 1.

Tabela 1 Nomenclatura atribuída às diversas soluções utilizadas no trabalho

Nomenclatura	Concentração
AP1	AP
AP2	AP + NaCl 3,5%
Xilitol 0,5%	AP + NaCl (3,5%) + xilitol (0,5%)
Xilitol 2%	AP + NaCl (3,5%) + xilitol (2%)
Xilitol 5%	AP + NaCl (3,5%) + xilitol (5%)
Xilitol 10%	AP + NaCl (3,5%) + xilitol (10%)
Xilitol 15%	AP + NaCl (3,5%) + xilitol (15%)
Xilitol 20%	AP + NaCl (3,5%) + xilitol (20%)
Nitrito de sódio 2%	AP + NaCl (3,5%) + nitrito de sódio (2%)

3.3 Monitoramento das amostras

As barras dos vergalhões de 10cm foram introduzidas em béqueres com 25mL das distintas soluções descritas anteriormente. O aspecto físico e a variação da massa foram monitorados, durante 19 dias. A Figura 11 demonstra as amostras submersas para serem observadas e pesadas:

Figura 11 Foto das amostras submersas



Fonte: Próprio autor.

Para realizar a pesagem da massa a amostra foi enxaguada com água destilada utilizando a piceta ou o conta-gotas retirando os compostos solúveis da

superfície do vergalhão, as mesmas secavam a temperatura ambiente e pesada posteriormente utilizando-se uma balança analítica.

A fim de observar o aspecto físico das amostras foram registradas utilizando o microscópio digital, que pode realizar o aumento de até 500 vezes e o programa *Minisee* e também, por meio da câmera de um aparelho celular.

3.4 Técnicas eletroquímicas

A caracterização eletroquímica teve como objetivo de avaliar o comportamento das amostras, utilizando as soluções preparadas com a água de poro como eletrólitos para comparar e verificar a eficácia do xilitol contra a corrosão.

3.4.1 Célula eletroquímica

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados sem agitação, com meio naturalmente aerado, à temperatura ambiente. A célula eletroquímica utilizada foi composta por 3 eletrodos, como mostra na Figura 12:

Figura 12 Foto da célula eletroquímica



Fonte: Próprio autor

Como eletrodo de referência (ER) foi utilizado o eletrodo de $\text{Ag|AgCl|KCl}_{3\text{M}}$, como eletrodo auxiliar (CE), foi utilizado um fio de platina enrolado em espiral, como

eletrodo de trabalho foi utilizado o vergalhão de 3 cm de altura e 8,0mm de diâmetro. Os eletrólitos utilizados foram as soluções preparadas conforme a Tabela 1.

3.4.2 Equipamentos e condições de aquisição dos dados eletroquímicos

As técnicas eletroquímicas utilizadas foram:

- 1) Potencial de circuito aberto, E_{OC} ;
- 2) Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS);
- 3) Curvas de polarização.

As medidas eletroquímicas foram realizadas no potenciostato-galvanostato AUTOLAB, modelo PGSTAT204 acoplado a um analisador de frequência FRA32M.

O potencial de circuito aberto, E_{OC} , foi monitorado por 3600 segundos. As medidas de EIS foram obtidos varrendo-se 50000 até 1×10^{-2} Hz, sendo 10 pontos por década, 10 mV de rms aplicado em relação ao E_{OC} . Logo após a EIS, realizou-se as curvas de polarização, até este momento a amostra ficou submersa na solução durante 5700s, foram obtidas após 1200s de E_{OC} , obtendo o gráfico de $E_{OC}/Ag/AgCl/KCl_{3M}$ a +0,35V e velocidade de $0,166 \text{ mV s}^{-1}$.

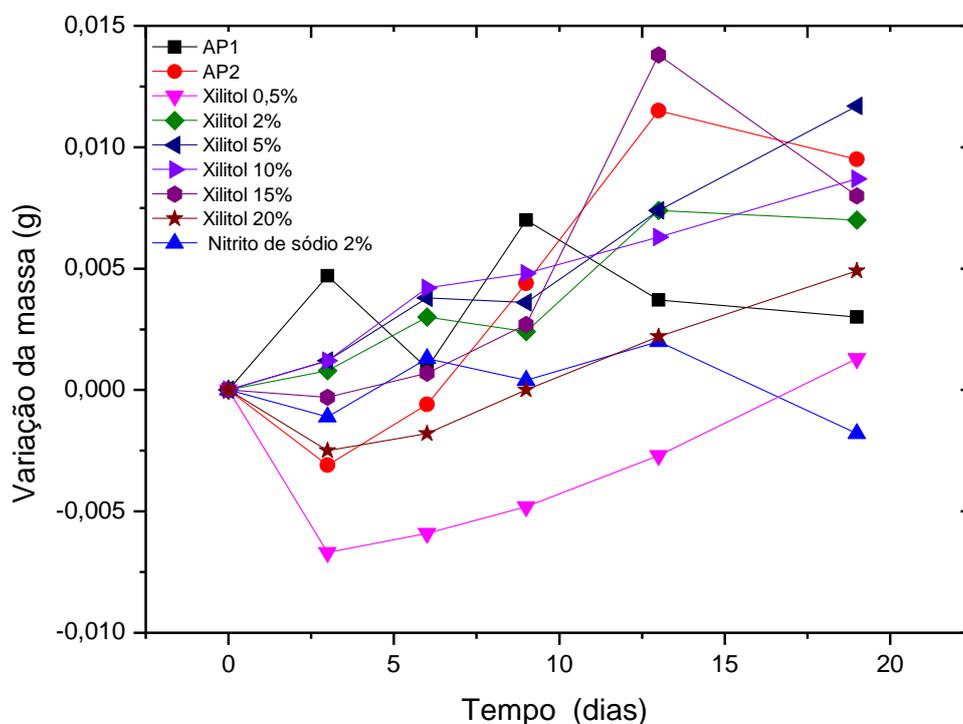
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Variação de massa

Foi realizado o monitoramento da massa do aço CA-50 em função do tempo de exposição às soluções AP1, AP2, Xilitol 0;5%, Xilitol 2%, Xilitol 5%, Xilitol 10% Xilitol 15%, Xilitol 20%(m/v) e nitrito de sódio 2%(m/v), e os resultados são apresentados na Figura 13.

Na figura 13 é possível observar que a uma diminuição de massa que pode ser relacionado a dissolução dos óxidos formados espontaneamente ao ar, e após 3 dias de imersão, há um ganho de massa, que poder ser relacionado a formação de produtos de corrosão na superfície do aço, provavelmente óxidos. Não foi possível verificar a influência do xilitol em relação a influencia da ação como inibidor de corrosão, pois houve um contínuo ganho de massa nas amostras.

Figura 13 Variação da massa do aço após exposição às soluções AP1, AP2, Xilitol 0,5%, Xilitol 2%, Xilitol 5%, Xilitol 10%, Xilitol 15%, Xilitol 20% e nitrito de sódio 2% em função do tempo de imersão.



Fonte: Próprio autor.

4.1 Imagens obtidas após imersão.

Nas figuras 14 a 18 apresentam-se fotos do vergalhão após a imersão em soluções AP1, AP2, Xilitol 0,5%, Xilitol 2% e Nitrito de sódio 2%, após (A) 3 dias, (B) 24 dias e, por microscopia óptica após (C) 3 dias e (D) no 21 dias.

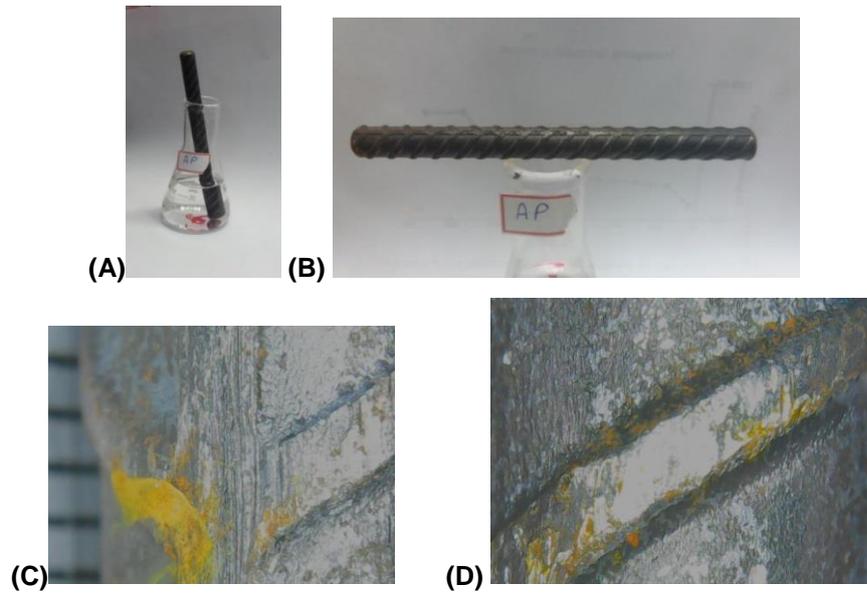
O vergalhão que estava imerso na solução AP1 apresentou pouca formação de óxidos quando comparado com as demais amostras, Figura 14.

As amostras do vergalhão submersas nas condições em que havia a presença de NaCl, apresentaram grandes camadas de óxidos, devida à ação do íon cloreto, Figura 15, 16, 17 e 18.

Comparando todas as imagens dos vergalhões obtidos em soluções contendo NaCl, é possível observar que o vergalhão imerso na solução contendo

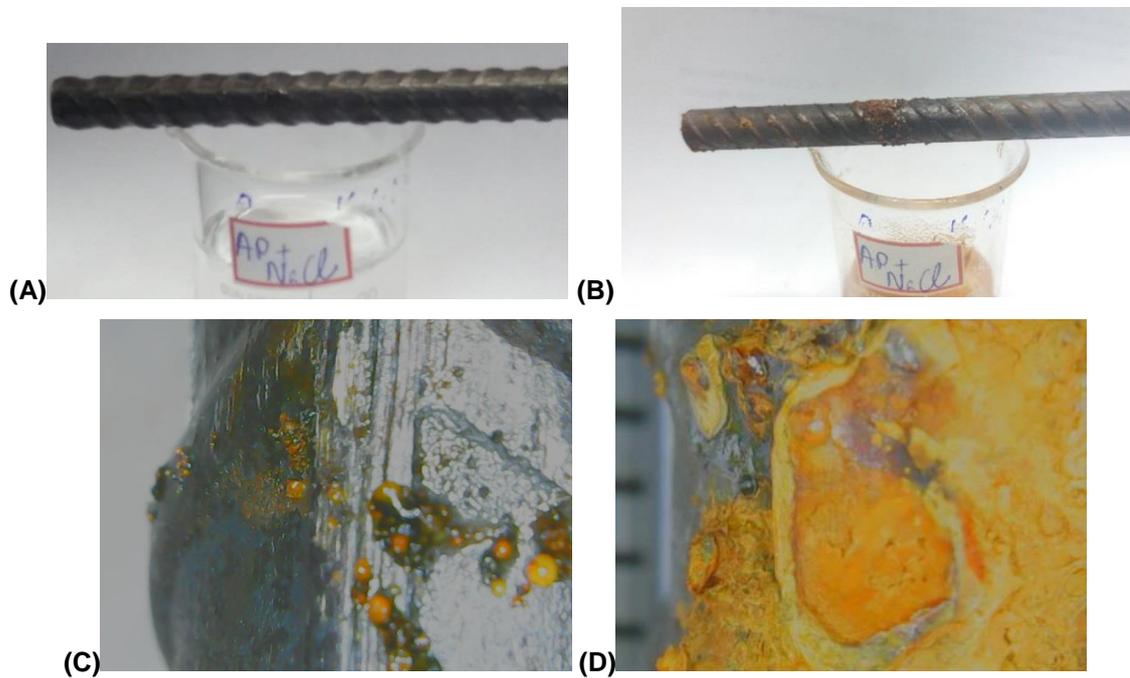
nitrito de sódio, apresentou menos formação de óxidos, quando comparada com os vergalhões imersos nas demais soluções.

Figura 14 Fotos do vergalhão imerso na solução AP1, (A e B) após 3 e 24 dias de exposição respectivamente, (C e D) imagem de microscopia óptica de regiões com produto de corrosão após 3 e 21 dias de exposição respectivamente.



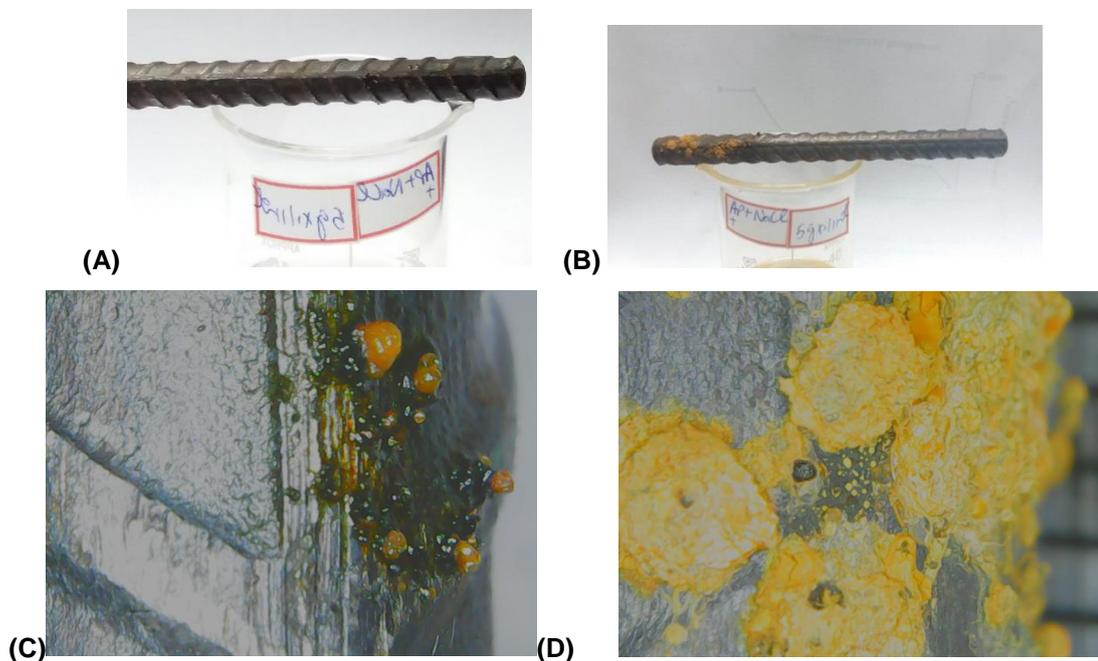
Fonte: Próprio autor.

Figura 15 Fotos do vergalhão imerso na solução AP2, (A e B) após 3 e 24 dias de exposição respectivamente, (C e D) imagem de microscopia óptica de regiões com produto de corrosão após 3 e 21 dias de exposição respectivamente.



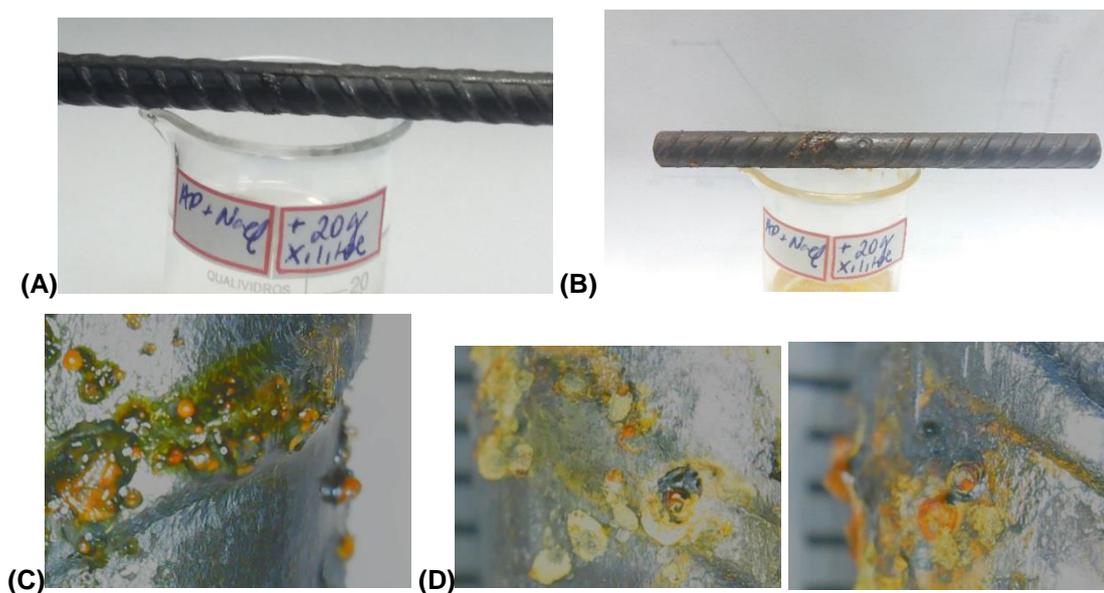
Fonte: Próprio autor.

Figura 16 Fotos do vergalhão imerso na solução Xilitol 0,5%, (A e B) após 3 e 24 dias de exposição respectivamente, (C e D) imagem de microscopia óptica de regiões com produto de corrosão após 3 e 21 dias de exposição respectivamente.



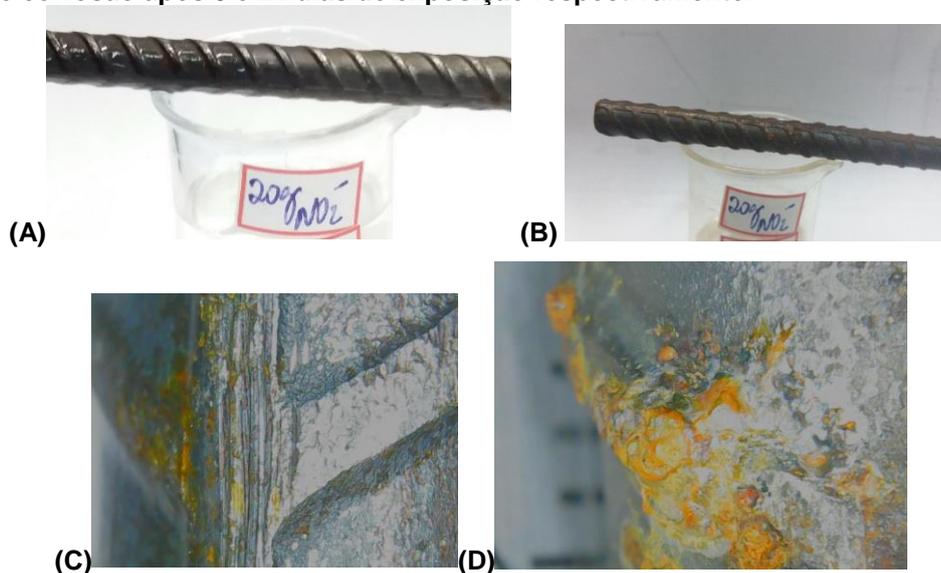
Fonte: Próprio autor.

Figura 17 Fotos do vergalhão imerso na solução Xilitol 20%, (A e B) após 3 e 24 dias de exposição respectivamente, (C e D) imagem de microscopia óptica de regiões com produto de corrosão após 3 e 21 dias de exposição respectivamente.



Fonte: Próprio autor.

Figura 18 Fotos do vergalhão imerso na solução Nitrito de sódio 2%, (A e B) sódio após 3 e 24 dias de exposição respectivamente, (C e D) imagem de microscopia óptica de regiões com produto de corrosão após 3 e 21 dias de exposição respectivamente.

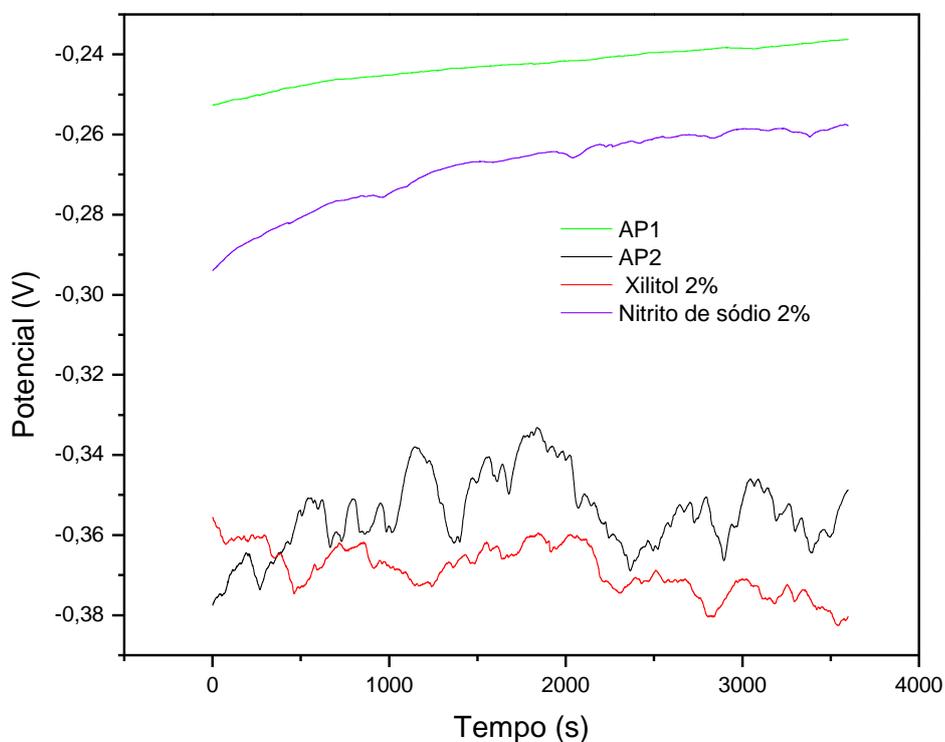


Fonte: Próprio autor.

4.2 Potencial de circuito aberto

Os gráficos de potencial de circuito aberto (E_{OC}) do vergalhão CA-50 em função do tempo de imersão nas soluções AP1, AP2, Xilitol 2% e Nitrito de sódio 2% são apresentados na Figura 19 e, na Figura 20, as curvas do potencial de circuito aberto (EOC) em função do tempo de imersão nas soluções Xilitol 0,5%, Xilitol 2%, Xilitol 5%, Xilitol 10%, Xilitol 15% e Xilitol 20% (m/v).

Figura 19 Gráfico do potencial de circuito aberto em função do tempo do vergalhão CA50 imersos nas soluções AP1, AP2, Xilitol 2% e Nitrito de sódio 2%.

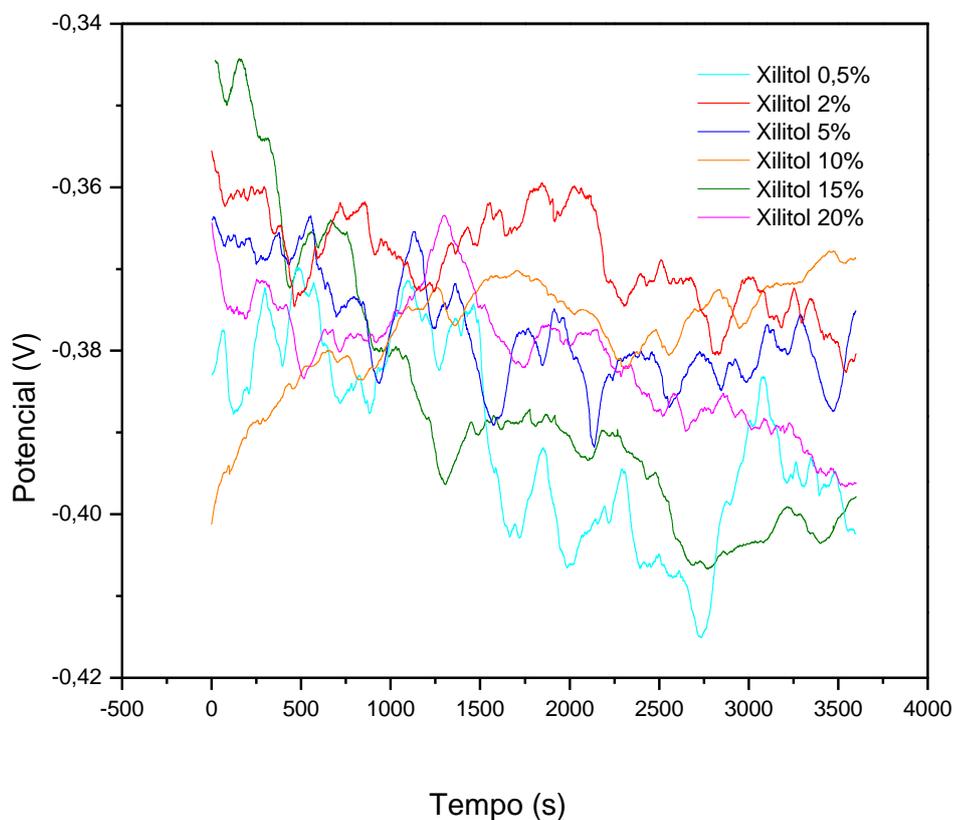


Fonte: Próprio autor.

Na Figura 19, a curva de potencial em função do tempo do aço obtidos nas soluções de AP1 e Nitrito de sódio 2% apresentaram maior estabilidade e maiores valores (-0,235 V e -0,257 V, respectivamente) quando comparado com as demais condições. Além disso, nota-se que os seus potenciais estão aumentando com o aumento do tempo de imersão, indicando a possível formação de uma camada de óxidos sobre a superfície do vergalhão.

Na Figura 20 são plotadas as curvas de potencial de circuito aberto obtidas nas soluções contendo Xilitol, seus valores de potencial após 1 hora de imersão foram inferiores a AP2. Podendo-se afirmar que o xilitol não influencia na proteção do vergalhão e pode até contribuir com o ataque.

Figura 20 Gráfico do potencial de circuito aberto do aço CA-50 imerso nas soluções de Xilitol 0,05%, 2%, 5%, 10%, 15% e 20%.

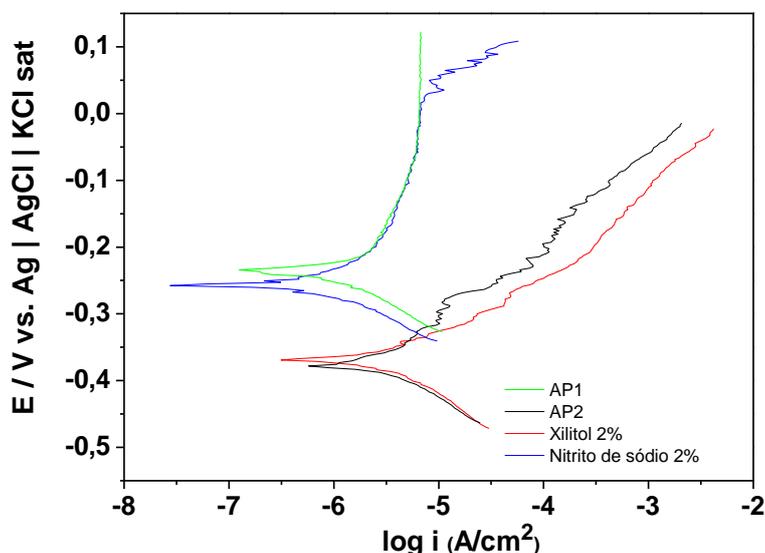


Fonte: Próprio autor.

4.3 Curvas de polarização.

Após as medidas de potencial de circuito aberto, adquiriu-se as curvas de polarização, apresentadas nas Figuras 21 e 22.

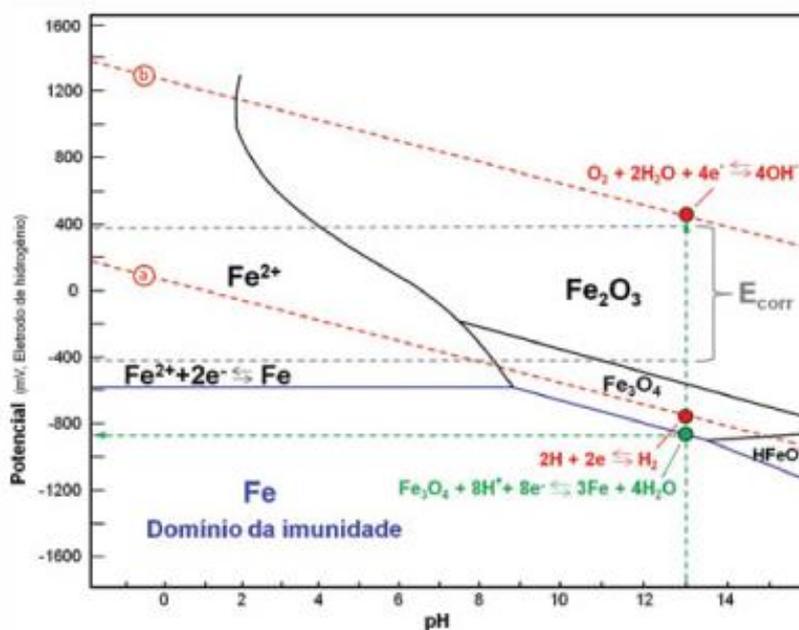
Figura 21 Gráfico da curvas de polarização nas condições AP1, AP2, Xilitol 2% e Nitrito de sódio 2%.



Fonte: Próprio autor.

Ao observar os gráficos da Figura 21, nota-se que nas condições AP1 e Nitrito de sódio 2%, apresentaram um comportamento passivo por um amplo intervalo de potencial. A região passiva de AP1 pode ser atribuída à ausência de íons cloretos, e ao meio alcalino. De acordo com o diagrama de Pourbaix apresentada na Figura 22, em $\text{pH} \approx 13$ ocorre a formação de Fe_2O_3 , óxido estável, e não ocorrendo a quebra da região passiva. No Nitrito de sódio 2% ocorreu a quebra do filme passivo ($\sim 0,025 \text{ V}$), indicando que os íons cloretos conseguem romper a camada passiva após este potencial. As condições AP2 e Xilitol 2% apresentaram comportamento ativo, indicando que não ocorreu formação de camada passiva. Comparando as condições de Nitrito de sódio 2% e Xilitol 2%, nota-se que o xilitol nestas condições não teve ação como inibidor de corrosão, tendo comportamento semelhante com a condição AP2 que não continha inibidor. As condições AP1 e AP2 tiveram comportamentos distintos devido à presença ou não dos íons cloretos.

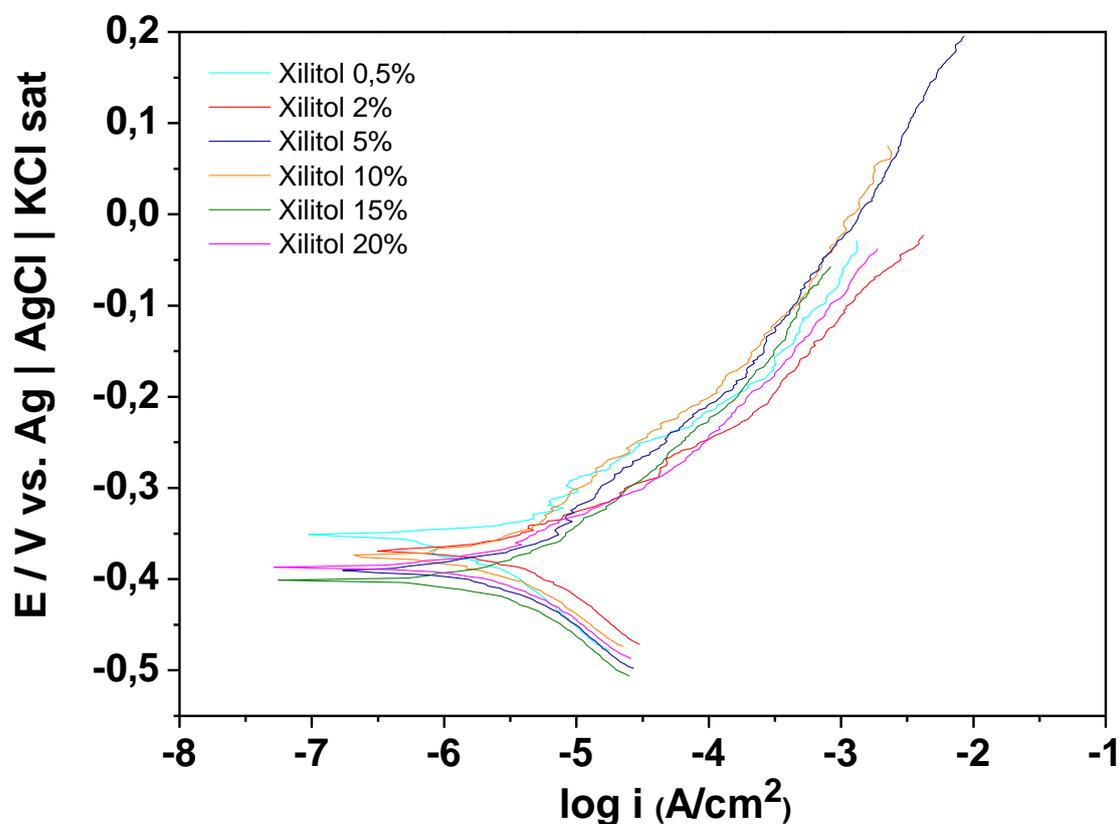
Figura 22 Diagrama de Pourbaix para o equilíbrio potencial/ pH do ferro em água (25 °C, 1 atm)



Fonte: Araujo, A.; Panossian, Z. e Lourenço, Z, 2013.

Na Figura 23 são apresentadas as curvas de polarização das condições que apresentavam xilitol em suas soluções, mesmo com variações nas concentrações, não observou se muitas alterações entre elas ($E_{corr} \approx -0,37$ V, $i_{corr} \approx 31,6$ μ A). Todas as curvas apresentam região ativa, indicando que os vergalhões sofreram dissolução não havendo formação da região passiva.

Figura 23 Curvas de polarização potenciodinâmica com as soluções de AP mais 3,5% (m/m) de NaCl com concentrações distintas de xilitol, 0,5% (m/m), 2% (m/m), 5% (m/m), 10% (m/m), 15% (m/m) e 20% (m/m) .

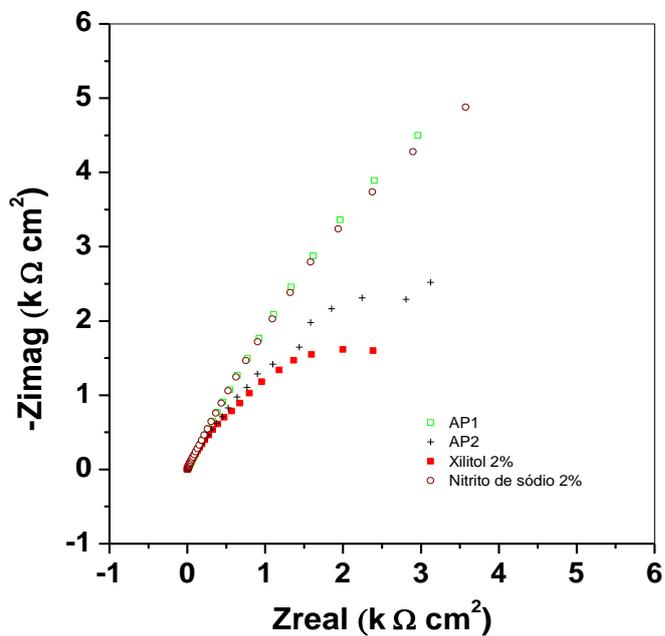


Fonte: Próprio autor.

4.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

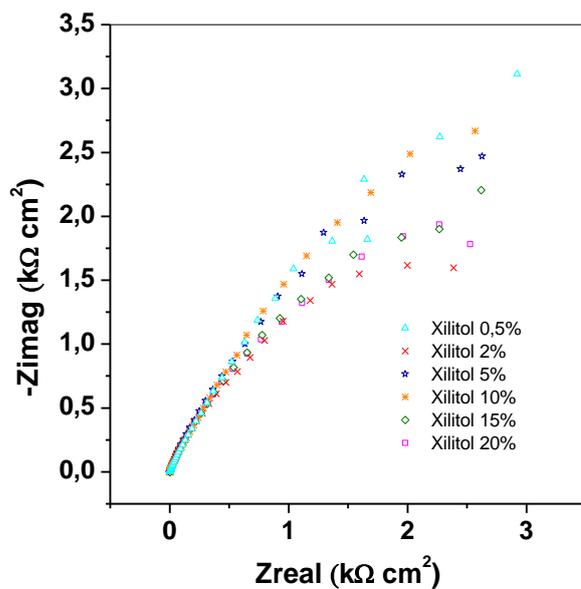
Na Figura 24 é apresentado o gráfico de Nyquist das condições de AP1, AP2, Xilitol 2% e Nitrito de sódio 2%, observou se que a amostra em condição com Nitrito de sódio 2% teve maior arco capacitivo. A condição AP1 teve um arco capacitivo semelhante a do Nitrito de sódio 2%, diâmetro próximo de $12 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, nota se que o nitrito de sódio contribui para a proteção do metal de forma que consiga se assemelhar a condição sem a presença de cloreto de sódio. Comparando o arco capacitivo da condição de Xilitol 2% e AP2, aproximadamente $4 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ e $5 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ respectivamente, observando se que o xilitol não demonstrou ação como inibidor de corrosão.

Figura 24 Gráfico de Nyquist das amostras com soluções de AP1, AP2, Xilitol 2% e Nitrito de sódio 2%.



Fonte: Próprio autor.

Figura 25 Gráfico de Nyquist com as soluções de Xilitol 0,5%, Xilitol 2%, Xilitol 5%, Xilitol 10%, Xilitol 15% e Xilitol 20%.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 24 é apresentado o gráfico de Nyquist de todas as condições que contem xilitol em sua solução, observou se que a amostra em condição de Xilitol 0,5% teve maior arco capacitivo, aproximadamente $6 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, e o menor foi a condição Xilitol 2%, $4 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$.

5 CONCLUSÃO

Por meio dos resultados eletroquímicos, observou-se que o nitrito de sódio apresentou melhor ação como inibidor de corrosão quando comparado com as condições que apresentavam xilitol, que não demonstrou ação de inibidor de corrosão para o aço CA-50. Em alguns dados foi possível notar que o xilitol contribuía com o ataque da amostra.

Comparando as técnicas eletroquímicas, tanto a polarização como a espectroscopia de impedância eletroquímica, ambas demonstraram distinção entre as condições, mostrando grande eficiência, e entre elas a curva de polarização se mostrou bem eficiente e de fácil interpretação.

6 REFERÊNCIAS

- [1] Suzana, A. F.; Ferreira, E. A.; Benedetti, A. V.; Carvalho, H. W. P.; Santilli, C. V.; Pulcinelli S. H.; **Corrosion protection of chromium-coated steel by hybrid sol-gel coatings**. Surface & Coatings Technology, vol. 299 (2016), p. 71-80. doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.04.075
- [2] HARB, S. V.; CERRUTTI, B. M.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; HAMMER, P.; **Siloxane–PMMA hybrid anti-corrosion coatings reinforced by lignin**. Surface and Coatings Technology, vol. 275 (2015), p. 9-16. doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.05.002
- [3] ROCHA J.C.;GOMES, J.,A.,C.,P.;ELIA,E.,D.; **Obtenção de inibidores de corrosão a partir de extratos de produtos naturais**; Painel PEMM 2012 - 24, 25 e 26 de outubro de 2012 – PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil
- [4]SAKAI, R.,T. Estudo eletroquímico de filmes híbridos a base de TEOS, MPTS e MMA sobre aço estanhado em solução de 3,5% NaCl, 55 f. Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados. 2011.
- [5] WOLYNEEC, S; Técnicas Eletroquímicas em Corrosão; 1 ed.; 1 reimpr.; São Paulo; Editora da Universidade de São Paulo, 2013
- [6] DOMÍNGUEZ, A., O.; Análise comparativa de inibidores de corrosão na água de poro e no concreto armado para aço carbono CA-50; 110 f.; Tese (Mestrado em Engenharia Civil); Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016
- [7] PANNONI, F., D.; Aços estruturais; Disponível em: <http://www.engmarcoantonio.com.br/cariboost_files/A_C3_A7os_estruturais.pdf> Acesso em: 15 de julho de 2017
- [8] Vergalhão CA50; Disponível em: <<https://www.manetoni.com.br/produto-vergalhao-ca50.html>> Acesso em:15 de julho de 2017

- [9] PARAFERRO, Vergalhões CA-50 e CA-60; Disponível em: <<http://www.paraferro.com.br/conteudo.php?go=21&file=vergalhoes-ca-50-e-ca-60.html>> Acesso em 15 de julho de 2017
- [10] VIAFARMA; Informações técnicas; Xilitol
- [11] Tamanini, C.; Haully, M. C. O.; Resíduos agroindustriais para produção biotecnológica de xilitol; Ciências Agrárias, Londrina, v. 25, n. 4, p. 315-330, out./dez. 2004
- [12] ALMEIDA, Cássia Carvalho de. Avaliação de inibidores verdes microemulsionados na inibição à corrosão do aço carbono AISI 1020. 2012. 85 f. Dissertação (Mestrado em Processamento de Materiais a partir do Pó; Polímeros e Compósitos; Processamento de Materiais a part) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.
- [13] TREADAWAY, K.W.J., RUSSEL, A. D.; **Highways and public works**; n.36, Sept., 1968, p.40
- [14] CRAIG, R. J.; WOOD, L. E.; **Highway Research Record**; n.328, 1970, p.77.
- [15] SILVA, Djalma Ribeiro da. Estudo de inibidores de corrosão em concreto armado, visando a melhoria na sua durabilidade. 2007. 195 f. Tese (Doutorado em Processamento de Materiais a partir do Pó; Polímeros e Compósitos; Processamento de Materiais a part) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.
- [16] BRAIDA, W e ONG, S.K.. 2000. Decomposition of nitrite under various pH and aeration conditions. *Water, Air and Soil Pollution*, 118(1/2):13-26.
- [17] GONZÁLEZ, F.H.D. E SILVA, S.C. Introdução à Bioquímica clínica veterinária. Editora UFRGS, Porto Alegre, 2006.
- [18] PONTAL, G., C.; NITRITOS E NITRATOS: VENENOS OU NUTRIENTES?; Seminário apresentado pelo aluno na disciplina de BIOQUÍMICA DO TECIDO ANIMAL, no Programa de Pós-Graduação em Ciências Veterinárias da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, no primeiro semestre de 2011.
- [19] Research, P. A., Review of Techniques for Electrochemical Analysis, United States, 1982, disponível em <http://www.princetonappliedresearch.com>, acessado em 11 de Agosto de 2017.

- [20] Araujo, C.,R.; Estudo do comportamento anódico do aço inoxidável ABNT 304 com filme de interferência, em NaCl 3,5% e FeCl₃.6H₂O 6% p/v.; 1999.212 f. Tese (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais); Escola de Engenharia da UFMG; Belo Horizonte - Minas Gerais
- [21] Research, P. A., Basic of Corrosion Measurements, United States,1982, disponível em <http://www.princetonappliedresearch.com/Literature/index.aspx>, acessado em 11 de Agosto de 2017.
- [22] Research, P. A., Electrochemistry and Corrosion Overview and Techniques., United States,1982, disponível em <http://www.princetonappliedresearch.com/Literature/index.aspx>, acessado em 12 de agosto de 2017.
- [23] Brett, C. M. A. and Brett, A. M. O., Electrochemistry: Principles, Methods and Applications, Oxford University Press, New York, 1993.
- [24] Barsoukov, E. and Macdonald, J. R., Impedance Spectroscopy: Theory, Experimental and Applications., Wiley Interscience, New York, 2005.
- [25] Teixeira, D. G., Estudos da preparação de superfície da liga AA6063T5 e do desenvolvimento de revestimentos híbridos orgânico-inorgânico a base de siloxano-PMMA para aplicação anticorrosiva, p Doutorado, Instituto de Química, Unesp,Araraquara, 2010
- [26] SAKAI, R.,T. Estudo de corrosão de filme a base de hidroxiapatita produzidos por HVOF em solução de Hanks, 2014 81 f., Tese (Mestrado em Química) Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados.
- [27] Research, P. A., Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy,1982, disponível em <http://www.princetonappliedresearch.com/Literature/index.aspx>, acessado em 11 de Agosto de 2017.
- [28] ARAUJO, A.; PANOSSIAN, Z. and LOURENCO, Z., Proteção catódica de estruturas de concreto. Rev. IBRACON Estrut. Mater. [online]. 2013, vol.6, n.2, pp.178-193. ISSN 1983-4195. <http://dx.doi.org/10.1590/S1983-41952013000200002>.