



ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DO NITRATO DE PRATA NA IDENTIFICAÇÃO DA FRENTE DE CLORETOS EM CONCRETOS

SILVA, Maykon Vieira (1); NOBRE, Guilherme Gomes (2); PEREIRA, Ádria Alve (3); CUNHA, Lídia Raquel Rocha (4)

(1) Universidade Católica de Brasília - UCB, eng.maykonsilva@gmail.com

(2) Universidade Católica de Brasília - UCB, gui.gnobre@gmail.com

(3) Universidade Católica de Brasília - UCB, adriaalves2009@gmail.com

(4) Universidade Católica de Brasília - UCB, lidiaaraquelrocha@hotmail.com

RESUMO

A corrosão do aço é uma das manifestações patológicas mais recorrentes no concreto armado, pois proporciona uma série de problemas que vão desde aspectos estéticos, com o processo de surgimento de fissuras e posterior deslocamento do concreto pela reação expansiva do óxido de ferro, até estruturais, sendo esse último, ocasionado pela perda de seção crítica do aço. Entre as causas, a corrosão por íons livres de cloreto (Cl^-) é uma das mais graves, em decorrência da penetração do íon no concreto por meio da umidade nos poros e pela despassivação do aço, ocorrendo de forma pontual e rápida. É de difícil identificação, apresentando evidências em estados avançados de corrosão. Uma das formas de identificação da presença do cloreto no concreto é por ensaios qualitativos por aspersão de Nitrato de Prata que em comparação a outros métodos traz a versatilidade da execução in loco, fácil aplicação e custo reduzido. Diante disso, o experimento realizado tem como objetivo analisar a eficiência do método colorimétrico de aspersão por nitrato de prata ($AgNO_3$) na identificação qualitativa da presença de íons livres de cloreto (Cl^-). Com o intuito de acelerar a reação dos íons de cloretos, os corpos de provas cilíndricos (100mm x 200mm) de concreto com resistência característica de 30Mpa foram expostos a ciclos de 7 dias em submersão em solução aquosa de NaCl a 10% e 7 dias em secagem à temperatura ambiente. Após esses ciclos, os corpos de prova foram rompidos a tração por compressão diametral pois a configuração da ruptura facilita a análise da penetração, em seguida foi aspergido a solução com concentração a 0,1N de Nitrato de Prata ($AgNO_3$). A partir dos resultados pode-se observar a efetividade do método para indicar a presença e profundidade de penetração do cloreto no concreto.

Palavras-chave: Nitrato de prata, Ataque por cloreto, Concreto.

ABSTRACT

Corrosion of steel is one of the most recurring pathological manifestations in reinforced concrete, as it provides a series of problems ranging from aesthetic aspects, with the process of cracking and subsequent peeling of concrete by the expansive reaction of iron oxide, to structural, The latter being caused by the loss of the critical section of the steel. Among the causes, chloride-free ions (Cl^-) corrosion is one of the most serious, due to the penetration of the ion into the concrete through pore moisture and the depassivation of the steel, occurring in a timely and rapid manner. It is difficult to identify, presenting evidence in advanced states of corrosion. One of the ways to identify the presence of chloride in concrete is by qualitative Silver Nitrate spray tests which, in comparison to other methods, bring the versatility of on-site execution, easy application and reduced cost. Therefore, the experiment aimed to analyze the efficiency of the silver nitrate ($AgNO_3$) colorimetric spray method in the qualitative identification of the presence of chloride-free ions (Cl^-). In order to accelerate the reaction of chloride ions, cylindrical specimens (100 mm x 200 mm) of concrete with characteristic strength of 30Mpa were exposed to 7-day

cycles submerged in 10% aqueous NaCl solution and 7 days drying at room temperature. After these cycles, the specimens were ruptured by diametric compression because the configuration of the rupture facilitates the penetration analysis, then the solution with 0.1 N Silver Nitrate (AgNO₃) concentration was sprayed. From the results it can be observed the effectiveness of the method to indicate the presence and depth of chloride penetration in the concrete.

Keywords: Silver nitrate, Chloride attack, Concrete.

1 INTRODUÇÃO

O concreto é o principal material utilizado para as construções na atualidade, sendo um elemento heterogêneo composto por cimento, água, agregados, ar, podendo ser acrescentado outros aditivos e/ou adições. Ao se adicionar armadura de aço ao concreto comum, esse passa a ser conhecido como concreto armado, que se tratando de construções prediais, é utilizado principalmente para confecção de lajes, vigas, pilares e fundações, garantindo uma melhor sustentação, visto que o concreto e a armadura trabalham juntos, cada um desempenhando sua função.

A estrutura de concreto possui uma vida útil na qual é capaz de desempenhar as funções para qual foi projetada, porém diversos fatores podem interferir nessa vida útil, como por exemplo, a corrosão.

Dentre as manifestações patológicas encontradas no concreto armado, a corrosão de armadura é uma das mais frequentes e talvez a que envolve maiores risco a segurança. O processo de corrosão das armaduras é evolutivo e tende a agravar com o tempo. É um processo de deterioração da fase metálica existente, que implica em crescente perda de seção de barras e a formação de produtos expansivos que invariavelmente fissuram o concreto. Normalmente o concreto apresenta boas condições de proteção ao aço contra a corrosão. Entretanto, esta condição é perdida à medida que o concreto é atacado por substâncias agressivas existentes no meio ambiente. As principais são o CO₂, que causa a carbonatação do concreto e conseqüentemente queda do seu pH e quebra da película passivante, e os cloretos, que aumentam a condutividade do concreto e mesmo com o PH elevado, despassivam a armadura pontualmente, formando pites de corrosão que reduzem a seção transversal da barra e diminuem sua capacidade portante. (POLITO, 2006)

Segundo a morfologia, a corrosão pode ter várias classificações, entretanto, focando na corrosão de estruturas de concreto, é possível destacar três tipos: Corrosão uniforme, corrosão por pite e corrosão sob tensão fraturante.

A corrosão uniforme, denominada por CASCUDO (1997) de generalizada, ocorre em toda a extensão da superfície, ocasionando perda uniforme de espessura. A corrosão por pite, também conhecida como puntiforme, ocorre em pontos ou pequenas áreas localizadas. Evoluem aprofundando-se, podendo causar o rompimento pontual da barra.

Segundo GENTIL (2003), as cavidades apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior do que o seu diâmetro. Por fim, temos a corrosão por tensão fraturante, que de acordo com GENTIL (2003) é outro tipo de corrosão localizada, que ocorre concomitantemente com uma tensão de tração. Pode ocasionar o início de propagação de fissuras e pode ser de natureza transgranular ou intragranular.

A corrosão é um processo químico que gera deterioração, afetando a durabilidade da estrutura. É importante ressaltar que a maioria dos danos apresentados em elementos estruturais é do tipo evolutivo, ou seja, em um prazo mais ou menos curto, poderão comprometer sua estabilidade.

Diante disso (BAUER, 2009) ensina que a deterioração de uma estrutura poderá estar relacionada com as seguintes causas, a seguir relacionadas em grupo: Grupo I – Erros de projeto estrutural; Grupo II – Emprego de materiais inadequados; Grupo III – Erros de execução; Grupo IV – Agressividade do meio ambiente.

Como citado por BAUER 2009, a agressividade do meio ambiente é uma das causas de deterioração de uma estrutura. Ao consultar a figura 1 retirada da NBR 6118 de 2004, verifica-se que o ambiente marinho possui classe de agressividade III, apresentando uma agressividade forte, com grande risco de deterioração da estrutura. O fator principal dessa classificação é a forte presença de cloretos na atmosfera marinha e na água do mar, que pode gerar a corrosão das armaduras de concretos.

Figura 1 – Tabela de Classe de Agressividade Ambiental

Classe de agressividade ambiental	Agressividade	Classificação geral do tipo de ambiente para efeito de projeto	Risco de deterioração da estrutura
I	Fraca	Rural	Insignificante
		Submersa	
II	Moderada	Urbana ^{1), 2)}	Pequeno
III	Forte	Marinha ¹⁾	Grande
		Industrial ^{1), 2)}	
IV	Muito forte	Industrial ^{1), 3)}	Elevado
		Respingos de maré	

¹⁾ Pode-se admitir um microclima com uma classe de agressividade mais branda (um nível acima) para ambientes internos secos (salas, dormitórios, banheiros, cozinhas e áreas de serviço de apartamentos residenciais e conjuntos comerciais ou ambientes com concreto revestido com argamassa e pintura).

²⁾ Pode-se admitir uma classe de agressividade mais branda (um nível acima) em: obras em regiões de clima seco, com umidade relativa do ar menor ou igual a 65%, partes da estrutura protegidas de chuva em ambientes predominantemente secos, ou regiões onde chove raramente.

³⁾ Ambientes quimicamente agressivos, tanques industriais, galvanoplastia, branqueamento em indústrias de celulose e papel, armazéns de fertilizantes, indústrias químicas.

Fonte: NBR 6118/2004

Logo a seguir, tem-se a figura 2 também retirada da NBR 6118/2004, que relaciona a classe de agressividade ambiental com o cobrimento nominal mínimo exigido pela norma.

Figura 2 – Tabela de Cobrimento Nominal de armadura

Tipo de estrutura	Componente ou elemento	Classe de agressividade ambiental (tabela 6.1)			
		I	II	III	IV ³⁾
		Cobrimento nominal mm			
Concreto armado	Laje ²⁾	20	25	35	45
	Viga/Pilar	25	30	40	50
Concreto protendido ¹⁾	Todos	30	35	45	55

¹⁾ Cobrimento nominal da armadura passiva que envolve a bainha ou os fios, cabos e cordoalhas, sempre superior ao especificado para o elemento de concreto armado, devido aos riscos de corrosão fragilizante sob tensão.

²⁾ Para a face superior de lajes e vigas que serão revestidas com argamassa de contrapiso, com revestimentos finais secos tipo carpete e madeira, com argamassa de revestimento e acabamento tais como pisos de elevado desempenho, pisos cerâmicos, pisos asfálticos e outros tantos, as exigências desta tabela podem ser substituídas por 7.4.7.5, respeitado um cobrimento nominal ≥ 15 mm.

³⁾ Nas faces inferiores de lajes e vigas de reservatórios, estações de tratamento de água e esgoto, condutos de esgoto, canaletas de efluentes e outras obras em ambientes química e intensamente agressivos, a armadura deve ter cobrimento nominal ≥ 45 mm.

Fonte: NBR 6118/2004

O cobrimento de concreto da armadura é um fator muito importante de controle da movimentação dos íons de cloreto. Ele desempenha o papel de proteção física, pois impede a entrada de agentes agressivos, oxigênio e umidade, além de garantir o meio alcalino para que a armadura tenha a proteção química.

Segundo NEVILLE (1977), quanto maior a sua espessura, maior o intervalo de tempo até que a concentração de cloretos junto ao aço atinja o valor limite. NEVILLE (1977) ainda cita que a espessura de cobrimento não deve passar de 80 ou 100mm pois espessuras excessivas também são prejudiciais, visto que a presença da armadura é necessária para conter retrações e tensões de origem térmica.

A corrosão da armadura devido à ação de cloretos é apontada por muitos como uma das mais sérias patologias sofridas por este material, segundo HELENE (1986). Por sua importância ela é exaustivamente estudada. CASCUDO (1997) chega a afirmar que o cloreto é o contaminante mais extensivamente documentado na literatura como causador de corrosão dos metais.

Segundo NEVILLE, os íons de cloreto destroem a película (passivante) e, com a presença de água e oxigênio, ocorre corrosão. De acordo com FORTES 1995, Tais íons têm o poder de destruir, de forma localizada, a película passivante sobre a armadura, provocando a corrosão por pite. Estes pontos, ou pequenas crateras, se progredirem em profundidade podem provocar a ruptura da barra de aço.

Mundialmente, a problemática da deterioração de estruturas de concreto devido à corrosão de armaduras desperta maior preocupação em zonas

costeiras, pois se encontram em meios particularmente agressivos devido à presença de cloretos (CH) como já citado anteriormente. Um caso típico é a Ponte General Rafael Urdaneta, sobre o lago de Maracaibo, na Venezuela. Esta ponte, logo após sua construção, começou a apresentar sinais evidentes de degradação prematura de sua estrutura. Gjorv (1994), relata graves casos de deterioração precoce de pontes na Noruega, onde de um total de 320 estudadas, 25% manifestaram corrosão das armaduras, sendo em vários casos obras com menos de 25 anos de uso.

No Brasil, estudos realizados na região Norte por Aranha (1994) mostram que 46% das manifestações patológicas se referiam à corrosão de armaduras. No Nordeste, especificamente em Recife, Andrade (1997) chegou ao percentual de 64%. No Centro-Oeste, Nince e Climaco (1996), observaram que 30% das incidências se referiam ao mesmo problema, assemelhando-se ao valor apresentado por Carmona e Marega (1988) para a região Sudeste. Por fim, na região Sul, Dal Molin (1988) chegou ao patamar de 40% das manifestações patológicas consideradas graves.

Considerando a vasta extensão da costa brasileira, 7.367 km, e sabendo que muitas das principais capitais estão ali localizadas, como Fortaleza, Natal, João Pessoa, Recife, Maceió, Salvador, Vitória, Rio de Janeiro e Florianópolis, aumenta a preocupação em relação à durabilidade e vida útil de estruturas de concreto armado em zona de atmosfera marinha.

No contexto da indução da corrosão por cloretos, é razoável considerar a vida útil das estruturas de concreto em dois estágios: o primeiro é quando o teor crítico de cloretos atinge a superfície do aço dentro do concreto (sendo este o tempo de vida útil das estruturas) e o segundo é a subsequente propagação da corrosão que se estende para o tempo em que a estrutura é danificada pela corrosão do aço além dos limites aceitáveis de conservação (He et al., 2011). O método abordado no trabalho busca identificar o primeiro estágio.

A fim de avaliar as condições das estruturas de concreto armado, há um método rápido utilizando nitrato de prata (AgNO_3), proposto pela ASTM C 1202/05, que tem sido utilizado para identificação da profundidade de penetração de cloretos. (Kim et al., 2013). Conseguindo identificar essa profundidade e conhecendo o cobrimento da armadura, é possível concluir se o cloreto atingiu ou não o aço da estrutura.

Existem diversos métodos para identificar e quantificar os cloretos livres e totais ao longo da profundidade do concreto (perfil de cloretos), tais como o gravimétrico, a titulometria ou a potenciometria direta (Pereira & Cincotto, 2001; Silva, 2006). Para a determinação do perfil de cloretos - que requer corte ou perfuração, moagem e análise química de amostras de concreto - são necessários vários equipamentos e tempo de análise (He et al., 2011). Em contrapartida, o método colorimétrico baseado em AgNO_3 para medição da profundidade de penetração de cloretos em matriz cimentícia é prático e rápido.

A aspersão de nitrato de prata tem sido utilizada associada ao ensaio acelerado de migração de cloretos prescrito pela ASTM C 1202/05. Esse procedimento causa formação de duas regiões bem definidas: (uma esbranquiçada com precipitação de AgCl, indicando a presença de cloretos e outra marrom, que corresponde a região livre de cloretos (Medeiros, 2008; Trindade, 2011; Marriaga&Claisse, 2011; Marcondes, 2012).

Entretanto, apesar da simplicidade do método, a reação química que leva a mudança de cor é afetada pela concentração da solução de nitrato de prata, pelo pH do meio, pelo nível de contaminação a que o material está submetido, pela presença de carbonatos e pelo teor de cloretos do concreto. Consequentemente, o método é afetado pela presença de carbonatação (que leva a redução do pH da pasta). (Otsuki et al., 1993; Andrade et al., 1999; Meck&Sirivivatnanon, 2003; Jucá, 2002; Bouny et al., 2007; He et al., 2012; França, 2011; Kim et al., 2013).

Dessa forma, o trabalho tem o objetivo de prata (AgNO_3) para identificar a profundidade de penetração de cloretos em estruturas de concreto, e por meio dessa medida, identificar se o cloreto já atingiu a armadura ou não.

2 METODOLOGIA

A determinação da frente de cloretos se deu pelo método colorimétrico de aspersão de nitrato de prata, onde foram moldados 4 corpos de prova (CPs) cilíndricos de 20 cm de altura e 10 cm de diâmetro segundo a NBR ABNT 5738/2015, usando um traço com resistência característica de 30 MPa (Quadro 1), no qual foram utilizados o cimento CP V ARI por conta do ganho rápido de resistência, a areia lavada média, a brita zero e o aditivo superplastificante.

Quadro 1 – Traço em massa

Cimento	Areia	Brita 0	Relação A/C	Aditivo Superplastificante
1	1,61	2,51	0,47	0,70%

Os CPs foram desmoldados e submetidos a ciclos de molhagem e secagem (imagem 1), onde no ciclo de molhagem eram deixados os CPs em uma solução de água e sal (NaCl), com uma concentração de 10% de sal em relação a massa de água e ficavam nessa solução por 7 dias, depois no ciclo de secagem eram deixados secar naturalmente por um período de 7 dias e esses ciclos foram repetidos por um intervalo de 42 dias.

Imagem 1 – Ciclo de molhagem



Fonte: Produção autoral

A partir disto os CPs foram ensaiados a tração por compressão diametral segundo a NBR ABNT 7222 em uma prensa hidráulica (imagem 2) do modelo F25EX da Forney com capacidade máxima de 1112 KN, pois nesse ensaio há ruptura das duas metades do CP, segundo o plano diametral vertical, por isso esse ensaio só foi realizado com o intuito de facilitar a visualização da penetração de cloretos e não para determinar a resistência a tração.

Imagem 2 – Prensa Hidráulica



Fonte: Produção autoral

O próximo passo foi a aspersão do reagente nos CPs (imagem 3), onde esse reagente era uma solução de água com nitrato de prata (AgNO_3) em uma concentração de 0,1N, com isso pode-se observar a alteração de cor decorrente da reação química, onde o nitrato de prata

reage com cloreto gerando cloreto de prata (AgCl) e nitrato (NO_3), que deixa o concreto com uma coloração diferente (imagem 4), evidenciando a presença de cloreto naquela região e com isso foram aferidas as penetrações (imagem 4), no qual eram feitas três medidas com o auxílio de uma régua metálica e o resultado era a média aritmética.

Imagem 3 – Aspersão do reagente



6

Fonte: Produção autoral

Imagem 4 – Realização das Medidas



Fonte: Produção autoral

3 RESULTADOS E ANÁLISE DE RESULTADOS

Como esperado, ao aspergir a solução de nitrato de prata (AgNO_3) sobre os corpos de prova observou-se coloração marrom em seu núcleo e branca nas extremidades, como mostra nas imagens a seguir. A

coloração branca ocorre devido a reação química do nitrato de prata (AgNO_3) com os íons de cloreto que resulta na formação do cloreto de prata (AgCl), como representado na equação.

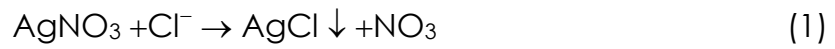


Imagem 5 – Início do aparecimento da coloração marrom



Fonte: Produção autoral

A cor marrom acentuava-se na medida em que aspersão era feita, indicando uma possível região sem a presença de cloretos ou com cloretos combinados; o fato ocorreu nos quatro corpos de prova de estudo (Imagem 6).

Imagem 6 – Aparência dos corpos de prova após a aspersão do nitrato de prata



Fonte: Produção autoral

Após as medições foi verificado que os corpos de prova se apresentavam com uma frente de penetração de cloreto média de 2 cm em suas laterais, isso ocorre pelo fato das amostras terem sido expostas ao mesmo método de molhagem, com a mesma quantidade de água e NaCl (Imagens 7 e 8). O quadro abaixo apresenta os resultados obtidos nas aferições.

Quadro 2 – Medições da frente de cloreto nas amostras.

Corpo de Prova	Leitura 1	Leitura 2	Leitura 3
1	2,0	2,3	1,9
2	1,8	2,4	2,2
3	2,0	1,7	2,2
4	1,8	2,0	2,1

Imagem 7 – Medição da frente de penetração do cloreto



Fonte: Produção autoral

Em análise aos resultados, estes apresentaram-se efetivos, tendo em vista que foi possível visualizar a presença de cloreto no concreto, sendo perceptíveis devido a precipitação de cloretos livres na região de cor mais clara e a presença de cloretos combinados ou ausência de cloretos na região de cor marrom.

4 CONCLUSÕES

Tendo em vista que o objetivo desse trabalho é verificar a efetividade do método colorimétrico por aspensão de Nitrato de Prata para verificação da penetração de íons cloretos em concreto armado, pode-se afirmar que o método é eficaz para a identificação do avanço de cloretos no

concreto, pois a variação de coloração facilita a identificação do avanço. No entanto, deve-se atentar para situações de campo onde existe uma combinação de agentes agressivos, pois ao realizar o ensaio o resultado apresentado pode ser um falso positivo, situação decorrente da reação do nitrato de prata com o carbonato (CO_3^-) gerando um produto com coloração branca similar ao produto gerado pela reação do nitrato de prata com os cloretos livres.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, CARMEN **Manual para diagnóstico de obras deterioradas por corrosão de armaduras**. Carmona, Antônio e Helene, Paulo R.L. São Paulo: Editora Pini, 1992. 104P.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6118**: projeto de estruturas de concreto: procedimento. Rio de Janeiro, 2003. 170 p.
- BAUER L.A.F. **Materiais de construção**, Rio de Janeiro: Ed. LTC, 1994, 5ª edição v.2
- CASCUDO, OSWALDO. **O controle da corrosão de armaduras em concreto – inspeção e técnicas eletroquímicas**. Goiânia, GO: Editora UFG, 1997. 237p.
- CRAUSS, Camila. **Penetração de cloretos em concretos com diferentes tipos de cimento submetidos a tratamento superficial**. 2010. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2010. Disponível em: <<https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/7754/CRAUSS,%20CAMILA.pdf>>. Acesso em: 10 set. 2019.
- GENTIL, VICENTE **Corrosão**. 4ªed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2003. 341p.
- HELENE, PAULO R.L. **Tecnologia de edificações. Corrosão de armaduras para concreto armado**. São Paulo: Editora Pini, p. 597-602 1988.
- MEHTA, P. K., MONTEIRO, P. J.M. **Concreto**: Estrutura, Propriedades e Materiais. 2. ed. São Paulo: Editora Pini, 1994.
- NEVILLE, ADAN M. **Propriedades do concreto** . 2º ed. São Paulo: Editora Pini, 1997.
- POLITO, G. **Corrosão em estruturas de concreto armado**: causas, mecanismos, prevenção e recuperação. 2006. 191. Monografia (Especialização em Avaliação e Perícia), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- REAL, L. V. OLIVEIRA, D. R. B. SOARES, T. MEDEIROS, M. H. F. **Método colorimétrico por aspersão de nitrato de prata para avaliação da penetração de cloretos em concreto: estado da arte**. Revista ALCONPAT, Mérida, México, v. 5, n. 2, p. 151-161, ago. 2015. Disponível em: <http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/9134/1/CT_COECI_2016_2_14.pdf>. Acesso em: 6 out. 2016.
- ROMANO, F. S. **Estudo do ingresso de cloretos em concretos localizados no litoral norte do Rio Grande do Sul**. 2009. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009 Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/21925/000738089.pdf;sequence=1>>. Acesso em: 6 out. 2016.