



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA – DECA**  
**DEPARTAMENTO DE ENG. CIVIL E AMBIENTAL**

**CAIO RHODOLFO LIMA FONSECA**

**DETERMINAÇÃO DA PROFUNDIDADE DE PENETRAÇÃO DE  
CLORETOS POR ASPERSÃO DE NITRATO DE PRATA EM  
ESTRUTURA DE CONCRETO - ESTUDO DE CASO**

**JOÃO PESSOA-PB**  
**2017**

**CAIO RHODOLFO LIMA FONSECA**

**DETERMINAÇÃO DA PROFUNDIDADE DE PENETRAÇÃO DE  
CLORETOS POR ASPERSÃO DE NITRATO DE PRATA EM  
ESTRUTURA DE CONCRETO - ESTUDO DE CASO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Engenharia Civil da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Engenheiro Civil.

Orientador (a): Prof. Dr. Paulo Germano Toscano Moura.

**JOÃO PESSOA-PB  
2017**

F676d Fonseca, Caio Rhodolfo Lima

Determinação da profundidade de penetração de cloretos por  
aspersão de nitrato de prata em estrutura de concreto - estudo de caso.  
- João Pessoa, 2017.

59f. il.:

Orientador: Prof. Dr. Paulo Germano Toscano Moura.

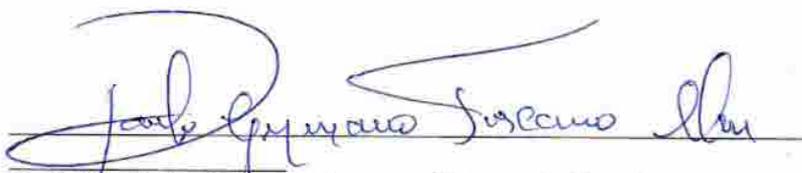
Monografia (Curso de Graduação em Engenharia Civil) Campus I -  
UFPB / Universidade Federal da Paraíba.

## FOLHA DE APROVAÇÃO

CAIO RHODOLFO LIMA FONSECA

### DETERMINAÇÃO DA PROFUNDIDADE DE PENETRAÇÃO DE CLORETOS POR ASPERSÃO DE NITRATO DE PRATA EM ESTRUTURA DE CONCRETO - ESTUDO DE CASO

Trabalho de Conclusão de Curso em 23/11/2017 perante a seguinte Comissão Julgadora:



Prof. Dr. Paulo Germano Toscano Moura. (Orientadora)  
Departamento de Engenharia Civil e Ambiental do CT/UFPB

aprovado



Prof. Dr. Enildo Tales Ferreira (Examinador)  
Departamento de Engenharia Civil e Ambiental do CT/UFPB

APROVADO



Prof. Dr. Ubiratan Henrique Oliveira Pimentel (Examinador)  
Departamento de Engenharia Civil e Ambiental do CT/UFPB

APROVADO

  
Prof. Ana Cláudia Fernandes Medeiros Braga  
Coordenadora do Curso de Graduação em Engenharia Civil

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus em primeiro lugar, por ter me dado forças, capacidades físicas e psicológicas para que a ideia de desistir, em meio as tantas dificuldades encontradas na vida e no curso, nunca prevalecesse sobre o amor que eu tenho pela profissão a qual escolhi seguir, e também pela determinação e garra que adquiri, que me ajudaram a concluir o curso.

A minha mãe Maria Cristina Lima que sempre me apoiou e esteve presente em todos os momentos da vida e nas minhas decisões, fazendo tudo que estava ao seu alcance para que eu conseguisse lograr êxito nos meus objetivos pessoais e profissionais.

A meu irmão Thiago Rhaonny Lima Fonseca pela paciência com a qual me ajudou no desenvolvimento no meu projeto de pesquisa, contribuindo com sua experiência e conhecimento no assunto.

Aos meus tios Rubens Alexandre de Souza, Bernadete Maria Lima Sousa pelo incentivo, por acreditarem no meu potencial me dando força e acompanhando meus resultados na universidade.

A Ryan Cavalcante Azevedo, por ser um ótimo amigo que a vida me deu através do curso, por ter me ajudado a superar minhas dificuldades na área de informática, que foi necessário no decorrer de minha formação e por ter compartilhado de vários momentos de estresse fazendo projetos juntos, os quais nós trouxeram maturidade e confiança para seguir em frente.

Aos meus colegas de curso que caminharam junto comigo nesses últimos anos, estudando juntos e crescendo mutuamente na busca pelo conhecimento, no dia-a-dia, para nos tornarmos bons profissionais. Tornando-nos amigos e futuros colegas de profissão.

Ao meu professor e orientador Paulo Germano Toscana Moura, que foi de fundamental importância na elaboração do tema do meu trabalho de conclusão de curso, me direcionando com paciência em cada etapa, compartilhando de sua vasta experiência e conhecimento na área de patologia das construções, e a sua disponibilidade em me auxiliar quando solicitado.

A todos os professores que contribuíram para minha formação profissional, transmitindo seus conhecimentos com sabedoria e maestria.

## RESUMO

Das patologias que atacam as armaduras de aço em estruturas de concreto armado gerando corrosão, tem-se que, a ocasionada pela penetração de cloretos livres no concreto é considerada uma das mais severas. O objetivo principal desse trabalho consiste na avaliação de profundidade da frente de penetração de cloretos em uma estrutura de concreto armado, situada em uma região litorânea, em que a propensão a esse tipo de ataque por cloretos é alta. Para isto, foi utilizado o método colorimétrico por aspersão de nitrato de prata no material recolhido da estrutura estudada, de modo que a análise trouxesse um indicativo para o aparecimento das fissuras recorrentes na estrutura. Observou-se nos resultados experimentais que o método colorimétrico utilizado é excelente para determinação preliminar de causas de patologias, pois é um método qualitativo de fácil aplicação, baixo custo e que tem rápidos resultados preliminares, para os técnicos e profissionais da área possam diagnosticar alternativas de tratamento ou então indicar o engenheiro patologista a fazer outros ensaios laboratoriais, porém, agora já direcionados.

**PALAVRAS-CHAVE:** Patologia. Corrosão. Método colorimétrico. Aspersão de nitrato de prata. Íons cloretos.

## ABSTRACT

Of the pathologies that attack the steel reinforcement in structures of reinforced concrete generating corrosion, we have that the one caused by the penetration of free chlorides in the concrete is considered one of the most severe. The main objective of this work is to evaluate the depth of the penetration of chlorides in a reinforced concrete structure located in a coastal region, where the propensity for this type of chloride attack is high. The method used was the colorimetric method, by spraying silver nitrate on the collected material of the studied structure, so that the analysis would bring an indicative for the appearance of recurrent fissures in the structure. It was observed in the experimental results that the colorimetric method used is excellent for preliminary determination of causes of pathologies, since it is a qualitative method of easy application, low cost and that has fast preliminary results, so that technicians and professionals of the field can diagnose alternatives of treatment or indicate the pathology engineer to perform other laboratory tests, now towards the correct direction.

**KEYWORDS:** Pathology. Corrosion. Colorimetric method. Silver nitrate spraying. Chloride ions.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tipos de corrosão e fatores que os provocam. ....	16
Figura 2 - Estrutura da dupla camada elétrica. ....	17
Figura 3 - Condições de equilíbrio metal-eletrólito. ....	18
Figura 4 - Fases do equilíbrio do potencial de eletrodo. ....	20
Figura 5 - Esquema ilustrativo do eletrodo padrão de hidrogênio. ....	20
Figura 6 - Esquema ilustrativo da medição do eletrodo padrão. ....	21
Figura 7 - Desenho esquemático de uma pilha de Daniel. ....	25
Figura 8 - Diagrama de Pourbaix para o ferro: equilíbrio para o sistema Fe-H <sub>2</sub> O a 25°C. ....	27
Figura 9 - Desenho esquemático do diagrama de Pourbaix para a água. ....	29
Figura 10 - Variação do potencial em função da corrente elétrica circulante: polarização. ....	31
Figura 11 - Curva de polarização por concentração. ....	32
Figura 12 - Representação gráfica da lei de Tafel. ....	34
Figura 13 - Ilustrando a polarização ôhmica. ....	35
Figura 14 - Curvas representativas de velocidade de corrosão. ....	37
Figura 15 - Diferentes desempenhos de estruturas, em diferentes patologias. ....	39
Figura 16 - Modelo de vida útil de Tuutti. ....	42
Figura 17 - Variação esquemática da densidade de corrente parcial anódica em função do potencial de um metal passivável. ....	43
Figura 18 - Situação habitual de armaduras imersas no concreto. ....	44
Figura 19 - Influência da relação água/cimento na profundidade de carbonatação. ....	49
Figura 20 - Influência da relação água/cimento na permeabilidade de pasta de cimento. ....	50
Figura 21 - Efeito da presença de íons cloro reduzindo o pH do concreto e destruindo a película. ....	53
Figura 22 - Teor de cloretos propostos por diversas normas. ....	55
Figura 23 - Penetração do CO <sub>2</sub> no concreto. ....	56
Figura 24 - Frente de carbonatação. ....	58
Figura 25 - Possível precipitação de cloretos livres (branco) e cloretos combinados (marrom). ....	60
Figura 26 - Composto Nitrato de prata a concentração de 0,1M. ....	62
Figura 27 - Solução de água sanitária. ....	62
Figura 28 - Solução de água sanitária com o nitrato de prata. ....	63
Figura 29 - Precipitado de cloreto de prata. ....	63
Figura 30 - Localização da residência onde foi realizado o ensaio. ....	64
Figura 31 - Pilar analisado no estudo de caso. ....	64
Figura 32 - Perfurações e fissuras no pilar. ....	65
Figura 33 - Momento da realização das perfurações. ....	66
Figura 34 - Material utilizado para armazenar o pó do concreto. ....	66
Figura 35 - Material referente ao furo 1. ....	67
Figura 36 - Material referente ao furo 2. ....	67
Figura 37 - Material referente ao furo 3. ....	68
Figura 38 - Material referente ao furo 4. ....	68
Figura 39 - Material referente ao furo 5. ....	69
Figura 40 - Material referente ao furo 6. ....	69
Figura 41 - Desenho esquemático da frente de penetração. ....	72

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>10</b>
1.1	JUSTIFICATIVA.....	11
1.2	OBJETIVO GERAL .....	12
1.2.1	Objetivo específico .....	12
1.3	ESTRUTURA E ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO .....	12
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>13</b>
2.1	CORROSÃO .....	13
2.1.1	Fundamentos sobre corrosão .....	13
2.1.2	Formas de corrosão .....	15
2.1.3	Pilha eletroquímica.....	16
2.1.4	Mecanismo.....	23
2.1.5	Diagrama de Pourbaix .....	26
2.1.6	Polarização .....	30
2.1.7	Velocidade de corrosão.....	36
2.2	CORROSÃO EM ESTRUTURAS DE CONCRETO ARMADO.....	38
2.2.1	Conceitos gerais .....	38
2.2.2	Desempenho .....	39
2.2.3	Durabilidade e vida útil do concreto armado .....	40
2.2.4	Passivação do concreto .....	42
2.2.5	Fatores intervenientes .....	45
2.2.6	Fatores aceleradores da corrosão .....	52
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>58</b>
3.1	MÉTODO COLORIMÉTRICO .....	59
3.2	NITRATO DE PRATA.....	61
3.3	ESTUDO DE CASO.....	64
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>69</b>
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>73</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Desde a antiguidade, as civilizações Gregas e Romanas trouxeram grandes contribuições para os métodos construtivos (FUSCO, 2008). Os gregos com o emprego de vigas e utilização de placas como elementos estruturais e os Romanos com o desenvolvimento de tijolos cerâmicos, criando os arcos de alvenaria e modificando as formas retas com a quais se construía. Com o passar dos anos, o amadurecimento das técnicas e a revolução industrial, em meados do século XIX, trouxeram à luz o cimento Portland e o aço laminado, surgia assim o concreto armado, material que é a base da construção civil até os dias de hoje.

Segundo Rossignolo (2009), o material de construção civil mais utilizado no mundo é o concreto de cimento Portland, em consequência de ter uma grande aplicação nas diversas áreas da engenharia, como: edificações, barragens, pontes, pavimentação, dentre outras. Visto que ele se adapta facilmente as condições e ambientes distintos. A grande utilização do concreto deve-se aos componentes de sua matéria-prima, que são facilmente encontrados e produzidos.

O concreto simples tem como base em sua composição materiais como: agregado graúdo, agregado miúdo, água, e o aglomerante, que é o cimento Portland. Podendo ser também empregados aditivos, com o intuito de melhorar alguma propriedade específica no concreto (YAZIGI, 2009). Cada componente da matéria-prima confere ao concreto determinada característica, diante disso, sabe-se que o controle na qualidade da matéria-prima influencia diretamente na qualidade e uniformidade, assim também como a execução, tem sua parcela de contribuição na qualidade da estrutura.

Uma estrutura de concreto armado é a junção do concreto simples, com barras de aço em seu interior, formando uma ligação sólida, solidária, trabalhando junto e sofrendo as mesmas deformações, devido o alto nível de aderência, para suportar esforços tanto de compressão quanto de tração (BOTELHO, 2002).

Com o tempo pôde-se perceber que as estruturas de aço estavam sofrendo alterações no interior do concreto. Percebeu-se que patologias como a corrosão de armaduras de aço tornaram-se mais frequentes e com isso veio à necessidade de tomar mais cuidado com a manutenção das peças de concreto armado.

Abriu-se um grande interesse para qualidade e longevidade das estruturas, as variáveis como durabilidade e desempenho ganharam visibilidade, pois antigamente, as estruturas eram superdimensionadas em suas seções transversais e na quantidade de aço,

podendo aguentar por décadas ataques de agentes agressivos sem causar riscos à integridade da peça. Porém, as estruturas de hoje são mais suscetíveis a esses tipos de ataques químicos e biológicos, visto que, as seções se tornaram mais esbeltas e consequentemente deixando as armaduras menos protegidas.

Os autores Souza e Ripper entendem a importância de se analisar e entender o comportamento das estruturas e suas patologias.

A primeira preocupação da estabilidade estrutural deve ser com a patologia das estruturas, pois do estudo dos defeitos e dos sintomas patológicos das estruturas de concreto muito pode se aprender sobre falhas de concepção, de análise, de construção e de utilização destas estruturas. (SOUZA; RIPPER, 1998).

Os principais processos que causam deterioração do concreto podem ser de natureza mecânica, química, eletromagnética e biológica, sendo por várias vezes combinações de diferentes fatores. Já para a corrosão da armadura, os processos de carbonatação e íons cloros são os principais. Andrade (1992), afirma que “a situação mais agressiva, e também a responsável pelo maior número de casos de corrosão de armaduras é a presença de cloros”. Fatores que estão relacionados com essas patologias são: cobertura, qualidades dos materiais componentes do concreto, umidade, temperatura, dentre outros.

## **1.1 JUSTIFICATIVA**

Acredita-se na relevância dessa discussão, visto que, a corrosão das armaduras devido à penetração de íons cloro, é uma patologia de ocorrência crescente nas peças de concreto armado, principalmente em zonas marítimas. É possível observar mobilizações de vários segmentos da engenharia civil, na tentativa de conhecer como ocorre todo o processo de corrosão, para tentar prevenir ou diminuir os riscos para as estruturas, pois, este é um dos principais problemas quando se fala em patologias, visto que, vem trazendo elevados custos econômicos no sentido de combater maiores danos aos elementos estruturais.

Na tentativa de se diminuir a incidência dessa patologia, para que as estruturas tenham uma maior durabilidade, é necessária a tomada de medidas profiláticas no intuito de conhecer os causadores desse processo químico, e entender os fatores que estão atrelados à corrosão e

degradação da estrutura de concreto armado, devido à penetração de compostos em seu interior, como é o caso da carbonatação e dos íons cloretos. Surge a necessidade de se encontrar métodos mais simples e práticos e com baixo custo que permita determinar se a estrutura corre risco de corrosão, assim, o método de aspersão de nitrato de prata aparece como uma boa opção.

Em casos de inspeção de trincas ou deslocamentos em estruturas de concreto armado, é necessário avaliar se a causa pode ser a corrosão da armadura, e para tanto se fazem ensaios laboratoriais para detectar teores de cloro, este método de aspersão de nitrato de prata pode ser executado facilmente por qualquer comunidade técnica de engenharia, nos dando respaldo sobre até qual profundidade os cloretos livres conseguiram penetrar na estrutura, assim, podemos dizer se a armadura pode ter sido despassivada.

## **1.2 OBJETIVO GERAL**

O objetivo principal dessa pesquisa é o estudo de caso em um pilar de concreto armado, no intuito de avaliar a profundidade de penetração de cloretos livres, pelo método colorimétrico de aspersão de nitrato de prata.

### **1.2.1 Objetivo específico**

Como objetivos secundários foram definidos:

- Avaliar qualitativamente a eficiência o método e praticidade de aplicação do método colorimétrico para estudos iniciais de determinação de profundidade de cloretos.
- Verificar se a fissura na estrutura pode esta relacionada com a penetração dos íons cloretos
- Determinar uma solução viável para o tratamento da estrutura, caso necessário.

## **1.3 ESTRUTURA E ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO**

Este trabalho está estruturada em cinco capítulos, do seguinte modo:

No Capítulo 1 temos a introdução em que é apresentado o tema do trabalho, em uma visão mais generalista, para que o leitor fique ciente do que será abordado e também são determinados os objetivos que o trabalho estima alcançar.

O Capítulo 2 é composto pelo referencial teórico que dará suporte ao entendimento do processo de corrosão, suas causas, fatores influenciadores e toda a química envolvida no transcurso da corrosão. Será visto também a aplicação direta da corrosão em estruturas de concreto armado, dando uma base para análise dos resultados do estudo de caso.

O Capítulo 3 apresenta os procedimentos metodológicos utilizados no decorrer da pesquisa, bem como no detalhamento da base de dados referente ao ensaio de carbonatação realizado.

O Capítulo 4 contempla a apresentação de resultados.

E no Capítulo 5 é discutida a conclusão deste trabalho.

## **2 REFERENCIAL TEÓRICO**

Neste capítulo, é apresentada uma revisão sobre o que é corrosão, definições e aspectos importantes para a compreensão do próximo capítulo, em que trataremos de corrosão no concreto armado.

### **2.1 CORROSÃO**

#### **2.1.1 Fundamentos sobre corrosão**

Quando se trata da durabilidade da estrutura, a corrosão da armadura deve ser levada em consideração, visto que, muitas vezes, esta forma de patologia não fica tão evidenciada a olho nu, por ser um processo que acontece dentro da estrutura de concreto, ficando difícil de diagnosticá-la em sua fase inicial.

Segundo Gentil (2011, p.1), a corrosão é um processo de desgaste e deterioração na superfície do material metálico, a qual todos os metais estão vulneráveis, dependendo da agressividade do meio ambiente. Em geral, são processos espontâneos, em que existe a transformação dos materiais metálicos, afetando assim a durabilidade e desempenho das

peças. Estes processos podem ser químicos ou eletroquímicos, podendo estar ou não associados a esforços mecânicos.

Já Cascudo (1964, p.39), entende a corrosão de armaduras como uma interação destrutiva entre o material e o meio ambiente, de natureza eletroquímica, sendo o resultado da formação de uma pilha ou célula de corrosão. Em alguns casos, a corrosão se comporta como o processo inverso da metalurgia, pois, seus produtos são bem semelhantes aos minerais dos quais ele foi extraído.

O problema gerado pela corrosão tem sua importância em dois aspectos: o primeiro é o econômico, cujo custo de recuperação é bastante elevado. Alguns países como Reino Unido e Estados Unidos, já realizaram estudos relacionando o custo anual atribuído à corrosão ao Produto Nacional Bruto (PNB) de seus países e o resultado foi surpreendente, chegando aos índices de 3,5% e 4,2% respectivamente, do PNB de cada país. (DUTRA; NUNES, 2011, p.5). Cita também, que no Brasil aplica-se o índice de Hoar, que estima que o custo com corrosão tenha o índice de 3,5% do produto interno bruto (PIB) do país, correspondendo a aproximadamente 85 bilhões de reais, valor este que enfatiza a sua importância. O segundo aspecto que tem que ser levado em consideração é a conservação das reservas minerais e consumo energético.

Tendo em vista a constante destruição de peças metálicas devido à corrosão, existe a necessidade de reposição constante desses materiais, ou seja, deve-se haver uma produção adicional que supra essa demanda. Cerca de 25% a 40% do que é produzido de aço no mundo tem a finalidade de restituição, isso nos leva a compreensão de como o meio ambiente vem sofrendo com esta agressão, fazendo com que as reservas minerais sejam reduzidas ou até mesmo levando ao seu esgotamento. (GENTIL, 2011, p.6).

Ainda de acordo com o autor, sabe-se que o custo energético para produção de aço é extremamente elevado, devido à demanda de grandes quantidades de energia para alcançar altas temperaturas nos processos de fabricação do aço, como é o exemplo do processo de redução eletrolítica de alumina ( $Al_2O_3$ ) ou para a redução térmica de minérios de ferro ( $Fe_2O_3$ ). Para manter os metais protegidos da corrosão, é necessária uma parcela adicional de energia para o emprego de medidas que previnam a corrosão, como é o caso de revestimentos protetores, inibidores de corrosão, proteção catódica ou anódica, dentre outras.

### 2.1.2 Formas de corrosão

As características morfológicas das corrosões ajudam bastante no parecer técnico sobre determinada causa da patologia, visto que as formas das corrosões já descaracterizam possíveis processos corrosivos, tornando o patologista mais assertivo.

Segundo Cascudo (1964, p.18) as corrosões podem se apresentar das seguintes formas:

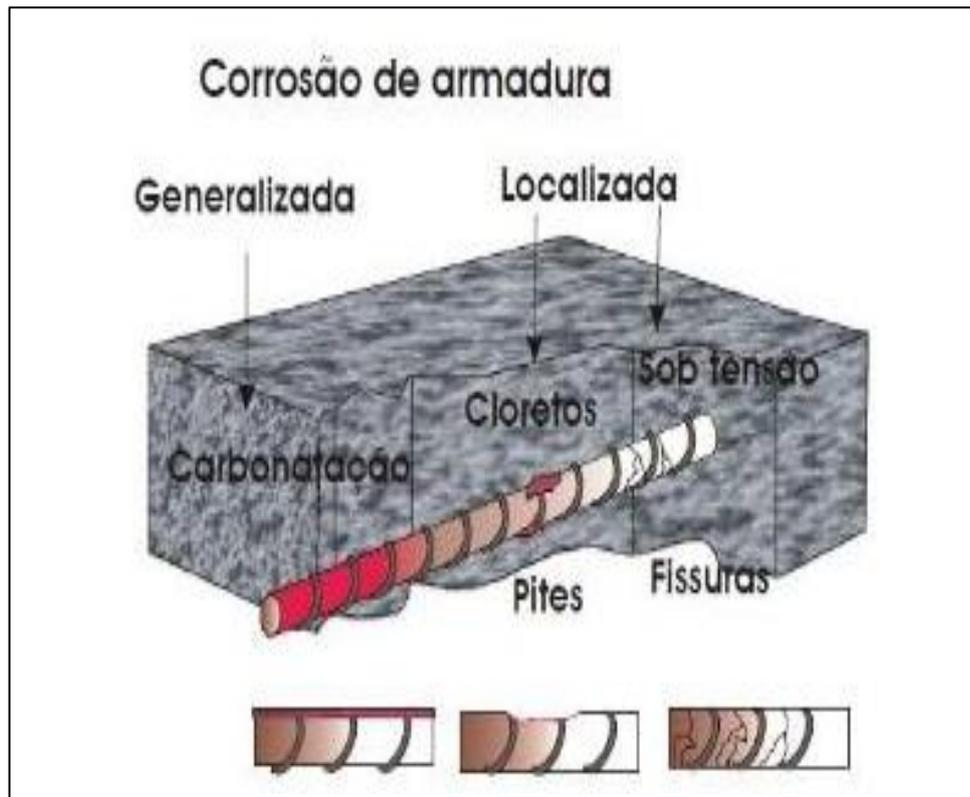
- **Uniforme:** em que a corrosão aparece de maneira integral, em toda superfície da barra ou em certos trechos, caracterizando uma corrosão generalizada, podendo ser lisa e regular ou rugosa e irregular, ocasionando perda de espessura no metal. Ocorrem em processos de carbonatação.
- **Puntiforme ou por pite:** em que a corrosão atua formando cavidades angulosas e com profundidades maiores que seu diâmetro, caracterizando uma corrosão localizada, em pontos ou pequenas áreas na região superficial da barra. Ocorrem em processos de corrosão por íons de cloro.
- **Sob tensão:** em que a corrosão ocorre de forma localizada também, assim como a corrosão puntiforme, e que se dá ao mesmo tempo em que a tensão de tração na armadura, podendo dar origem à propagação de fissuras de natureza transgranular ou intragranular.

Já Andrade define a corrosão sob tensão sendo:

A corrosão sob tensão como seu nome indica se caracteriza por ocorrer em aços submetidos a elevadas tensões em cuja superfície é gerada uma microfissura que vai progredindo muito rapidamente provocando a ruptura brusca e frágil do metal, ainda que a superfície não mostre praticamente sinais de ataque. A única forma de confirmar a atuação de um fenômeno desse tipo é mediante um estudo cuidadoso das superfícies da fratura para comprovar a falta de estrição e inclusive com o microscópio caracterizar a “forma” da fratura. (ANDRADE, 1992, p.33).

Na Figura 1, observam-se três tipos de corrosões apresentadas, sendo: generalizada (uniforme), puntiforme (pites) e a sob tensão, e os fatores que as provocam, que são respectivamente: carbonatação, cloretos e tensões.

Figura 1 - Tipos de corrosão e fatores que os provocam.



Fonte: (CASCUDO, 1964, p.19).

### 2.1.3 Pilha eletroquímica

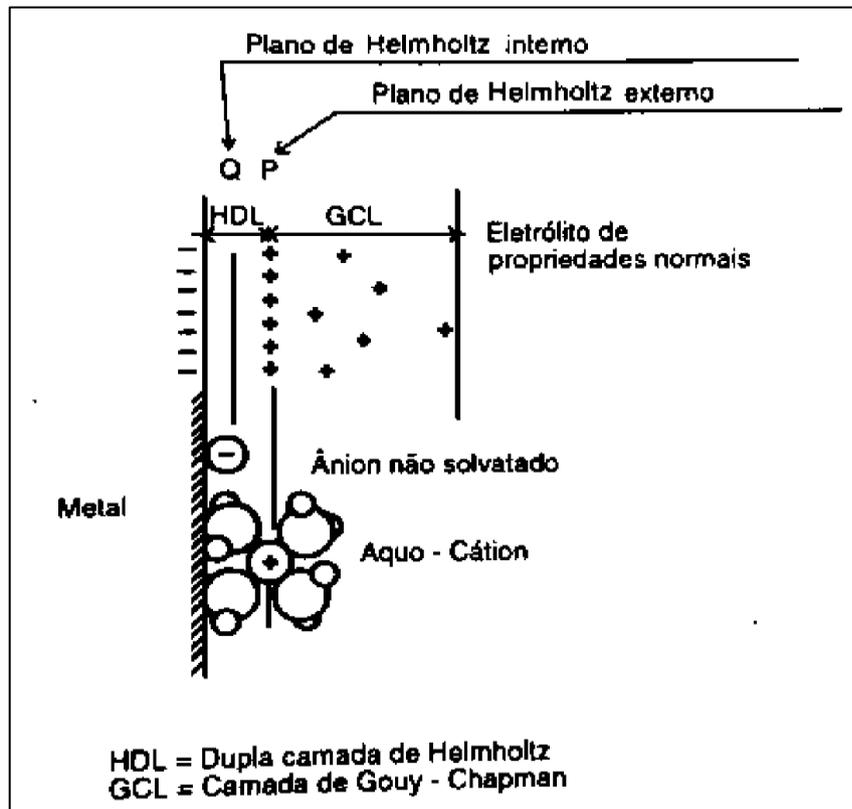
Neste tópico serão discutidos alguns conceitos necessários para a compreensão química do processo de corrosão nos metais, abordando aspectos do fenômeno eletroquímico em meio aquoso.

#### 2.1.3.1 Eletrodo

É uma situação de estado estacionário, que ocorre ao mergulhar um metal numa solução aquosa, em que forma-se um arranjo de partículas carregadas ou dipolos orientados, denominado dupla camada elétrica, que se encontra em qualquer interface material ou meio aquoso. (CASCUDO, 1964, p.20).

A Figura 2 representa um eletrodo em que existe um metal numa solução aquosa com propriedades normais, onde fica caracterizada a dupla camada com os planos de Helmholtz, interno e externo.

Figura 2 - Estrutura da dupla camada elétrica.



Fonte: (CASCUDO, 1964, p.21).

Existem dois eletrodos, que são: o cátodo e o ânodo. No cátodo ocorre a saída da corrente elétrica (iônica) do eletrólito ou a corrente elétrica é consumida em parte da superfície do eletrodo, ocorrendo neste caso uma reação de redução. No ânodo ocorre a saída da corrente elétrica em forma de íons metálicos, que entra na solução, ocorrendo a corrosão. (GEMELLI, 2001, p.6).

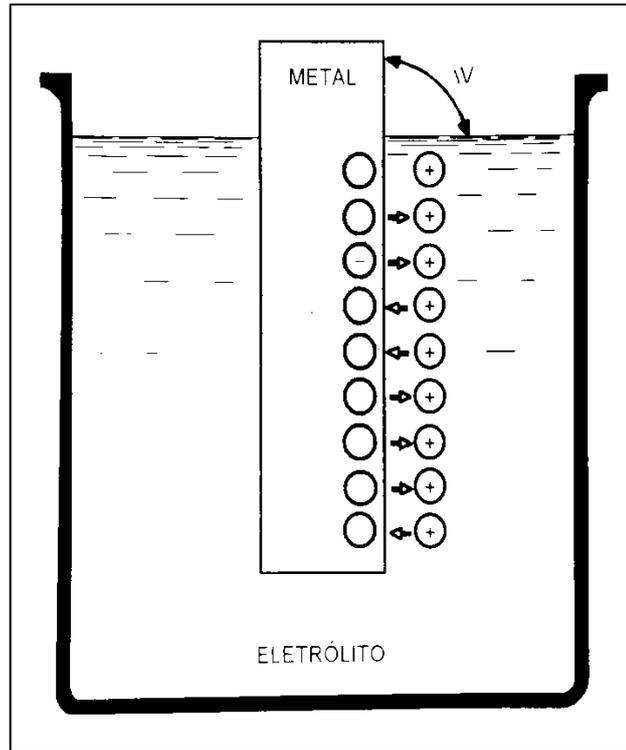
### 2.1.3.2 Eletrólito

É uma solução que permite a passagem de elétrons, em que os elétrons encontram-se presos a íons. Formando uma corrente iônica que depende exclusivamente da mobilidade dos

íons, na qual os íons positivos tendem a se difundir para cátodo e os íons negativos tendem a se difundir para o ânodo. (GEMILLI, 2001, p.6).

A figura 3 representa a ilustração de um metal inserido em um eletrólito aquoso, e a existência de uma diferença de potencial, explicada pela presença de cargas elétricas.

Figura 3 - Condições de equilíbrio metal-eletrólito.



Fonte: (DUTRA; NUNES, 2011, p.9).

### 2.1.3.3 Potencial de eletrodo

A corrosão de um metal é um processo composto por duas reações parciais, que ocorrem em locais distintos: uma reação anódica que é uma reação de oxidação, e a outra, é uma reação catódica, que é uma reação de redução. Estas reações caracterizam o funcionamento de uma pilha eletroquímica, que envolve uma importante grandeza denominada “potencial do eletrodo”. Este potencial se baseia no princípio o qual, sempre que imergimos uma barra metálica em uma solução eletrolítica, desenvolve-se uma distribuição de cargas elétricas na interface metal/solução, estabelecendo assim uma diferença de potencial (ddp), que pode ser positiva, negativa ou nula. Este fenômeno é uma tendência natural que ocorre com maioria dos metais e é chamado de potencial do eletrodo. (DUTRA; NUNES, 2011, p.7).

Cascudo concorda com Dutra e Nunes dizendo que:

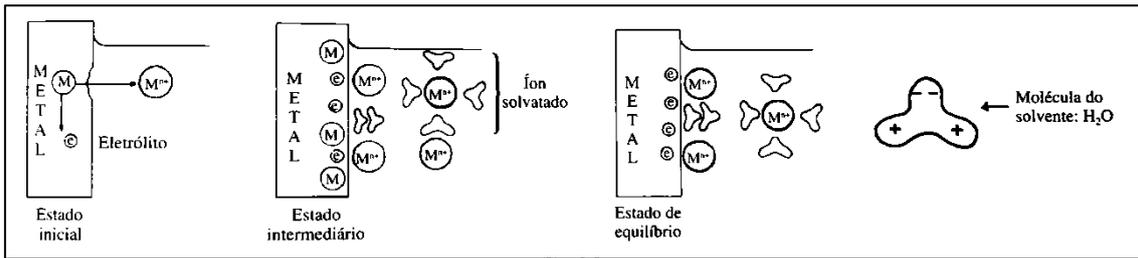
O exame de uma dupla camada elétrica mostra que na interface metal/solução há uma distribuição de cargas elétricas tal que uma diferença de potencial (ddp) se estabelece entre o metal e a solução. Essa ddp conceitualmente é tida como o potencial de eletrodo e sua magnitude é dependente do sistema (eletrodo/eletrólito) em consideração. (CASCUDO, 1964, p.21).

O arranjo ordenado que se forma na interface do metal com o eletrólito é o que constitui a “dupla camada elétrica”. O que de fato ocorre, é que, quando o valor do potencial dos íons na rede cristalina da barra metálica for superior ao valor do potencial dos íons metálicos na solução eletrolítica, existirá uma tendência natural e espontânea dos íons se locomoverem para a solução, o que deixará a barra metálica com excesso de cargas negativas, pois os elétrons não podem existir livres na solução, permanecendo assim no metal, que faz o potencial do metal crescer e aumenta a dificuldade dos íons migrarem para a solução. (GENTIL, 2011, p.17). O autor cita também que este processo de transferência de íons somente se findará quando o potencial do eletrodo e o do eletrólito encontrarem um equilíbrio, que neste caso, a barra irá adquirir um potencial elétrico negativo em relação ao da solução eletrolítica.

O autor continua explicando que quando o potencial dos íons metálicos na solução é maior que o potencial dos íons metálicos da rede cristalina, o processo inverso ocorre, ou seja, os íons encaminham-se para o metal, tornando-o com excesso de cargas positivas e o potencial elétrico conseqüentemente mais elevado. Ocorrendo essa transferência até que encontrarem o equilíbrio novamente. Neste caso, o potencial da barra metálica será positivo em relação à solução. Quando acontece de o eletrodo e o eletrólito possuírem os potenciais elétricos iguais, nessa situação não haverá transferências de íons. (GENTIL, 2011, p.17).

A figura 4 mostra o desenvolvimento do potencial do eletrodo e as suas fases: desde o inicial, na intermediária em que começa as transferências dos íons, até o eletrodo e eletrólito chegarem a um equilíbrio:

Figura 4 - Fases do equilíbrio do potencial de eletrodo.

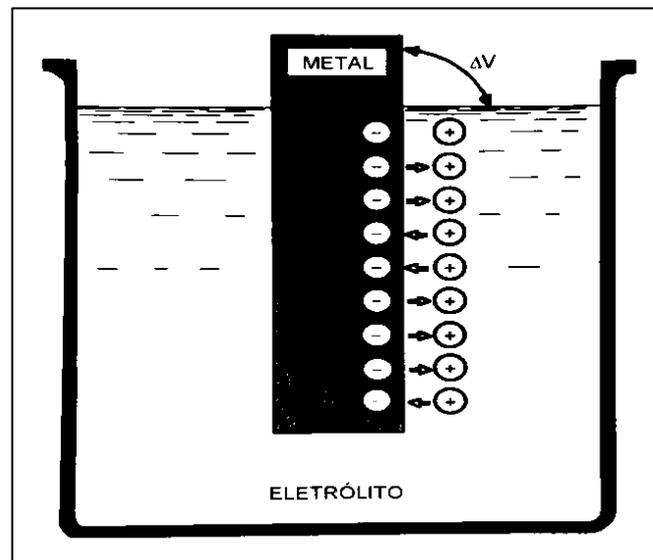


Fonte: (GENTIL, 2011, p.17).

### 2.1.3.4 Potencial de eletrodo padrão

A medida direta de uma diferença de potencial entre um metal e uma solução eletrolítica na prática não acontece, pois é inviável, visto que qualquer instrumento de medição dentro do sistema acarretaria em uma modificação na ddp da mesma. Então se tornou necessário utilizar um “eletrodo padrão” para quantificar o valor de qualquer outro potencial de um determinado sistema em relação a esse eletrodo de referência. A figura 5 mostra um eletrodo de hidrogênio. (CASCUDO, 1964, p.22).

Figura 5 - Esquema ilustrativo do eletrodo padrão de hidrogênio.



Fonte: (DUTRA; NUNES, 2011, p.9).

Determinou-se que o eletrodo de hidrogênio seria o padrão, com isso, se convencionou que seu potencial é zero em qualquer temperatura. Dessa maneira, ligando o eletrodo do metal

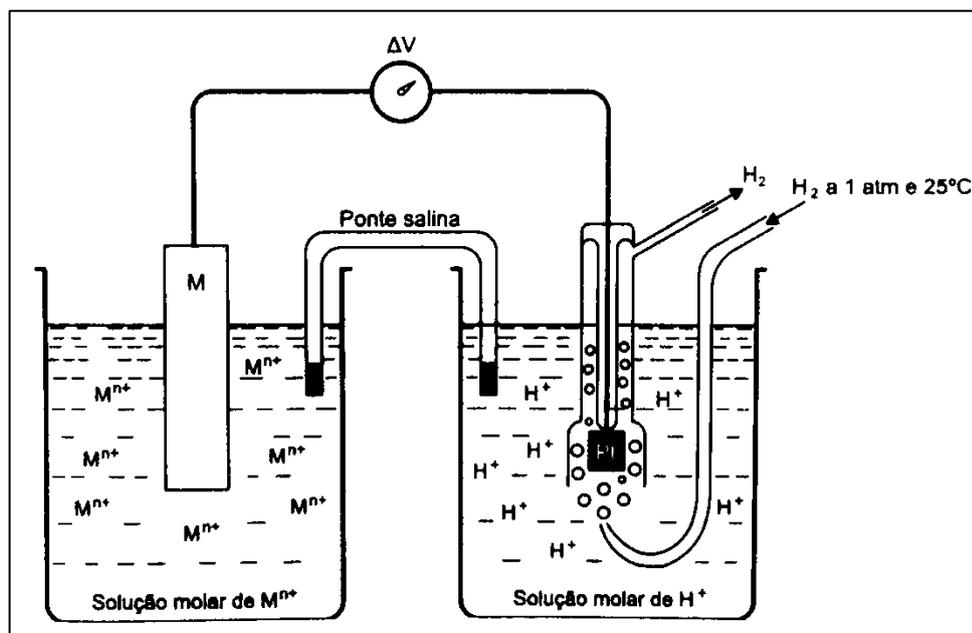
estudado a um voltímetro de altíssima impedância de entrada, próxima de  $10^{12} \Omega$ , pode-se considerar a corrente que circula no voltímetro desprezível. (GEMELLI, 2001, p.10).

Gentil descreve como é o eletrodo padrão de hidrogênio:

É constituído de um fio de platina coberto com platina finamente dividida (negro de platina) que absorve grande quantidade de hidrogênio, agindo como se fosse um eletrodo de hidrogênio. Esse eletrodo é imerso em uma solução de 1 M de íons hidrogênio (por exemplo, solução 1M de HCl) através da qual o hidrogênio gasoso é borbulhado sob pressão de 1 atmosfera e temperatura de 25°C. (GENTIL, 2011, p.17).

Assim, quando se deseja fazer a comparação do potencial de um eletrodo de qualquer metal, toma-se como referência o eletrodo em condições padronizadas. Colocam-se dois recipientes um com o metal imergido na solução eletrolítica e o outro com o eletrodo padrão de hidrogênio. Ligando eletricamente os dois recipientes deve haver uma ponte salina, e o voltímetro ligando os dois eletrodos vai determinar o valor do potencial padrão do metal considerado. A figura 6 mostra o esquema ilustrativo da medição do eletrodo padrão.

Figura 6 - Esquema ilustrativo da medição do eletrodo padrão.



Fonte: (DUTRA; NUNES, 2011, p.11).

### 2.1.3.5 Limitações no uso da tabela de potenciais

A Tabela 1 dos potenciais padrões, só pode ser utilizada nas condições e quantidades já estabelecidas. Ela não nos diz nada quanto à velocidade com a qual as reações se processam, só indica o quanto de energia certa reação química libera e tendência da reação oxidar ou reduzir.

Tabela 1 - Potenciais dos eletrodos padrão.

Potencial de oxidação em volts (V)	POTENCIAIS-PADRÃO DE ELETRODO			Potencial de redução ( $E^0$ ) em volts (V)
+3,04	$e^- + Li^+ \rightleftharpoons Li$			-3,04
+2,92	$e^- + K^+ \rightleftharpoons K$			-2,92
+2,90	$2e^- + Ba^{2+} \rightleftharpoons Ba$			-2,90
+2,87	$2e^- + Ca^{2+} \rightleftharpoons Ca$			-2,87
+2,71	$e^- + Na^+ \rightleftharpoons Na$			-2,71
+2,36	$2e^- + Mg^{2+} \rightleftharpoons Mg$			-2,36
+1,66	$3e^- + Al^{3+} \rightleftharpoons Al$			-1,66
+1,18	$2e^- + Mn^{2+} \rightleftharpoons Mn$			-1,18
+0,76	$2e^- + Zn^{2+} \rightleftharpoons Zn$			-0,76
+0,74	$3e^- + Cr^{3+} \rightleftharpoons Cr$			-0,74
+0,48	$2e^- + S \rightleftharpoons S^{2-}$			-0,48
+0,44	$2e^- + Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe$			-0,44
+0,41	$e^- + Cr^{3+} \rightleftharpoons Cr^{2+}$			-0,41
+0,28	$2e^- + Co^{2+} \rightleftharpoons Co$			-0,28
+0,25	$2e^- + Ni^{2+} \rightleftharpoons Ni$			-0,25
+0,14	$2e^- + Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn$			-0,14
+0,13	$2e^- + Pb^{2+} \rightleftharpoons Pb$			-0,13
0,00	$2e^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_2$			0,00
-0,14	$2e^- + 2H^+ + S \rightleftharpoons H_2S$			+0,14
-0,15	$2e^- + Sn^{4+} \rightleftharpoons Sn^{2+}$			+0,15
-0,34	$2e^- + Cu^{2+} \rightleftharpoons Cu$			+0,34
-0,40	$2e^- + H_2O + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons 2OH^-$			+0,40
-0,52	$e^- + Cu^+ \rightleftharpoons Cu$			+0,52
-0,54	$2e^- + I_2 \rightleftharpoons 2I^-$			+0,54
-0,68	$2e^- + 2H^+ + O_2 \rightleftharpoons H_2O_2$			+0,68
-0,77	$e^- + Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+}$			+0,77
-0,80	$e^- + Ag^+ \rightleftharpoons Ag$			+0,80
-0,80	$2e^- + 4H^+ + 2NO_3^- \rightleftharpoons 2H_2O + 2NO_2$			+0,80
-0,85	$2e^- + Hg^{2+} \rightleftharpoons Hg$			+0,85
-0,96	$3e^- + 4H^+ + NO_3^- \rightleftharpoons 2H_2O + NO$			+0,96
-1,07	$2e^- + Br_2 \rightleftharpoons 2Br^-$			+1,07
-1,33	$6e^- + 14H^+ + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$			+1,33
-1,36	$2e^- + Cl_2 \rightleftharpoons 2Cl^-$			+1,36
-1,50	$3e^- + Au^{3+} \rightleftharpoons Au$			+1,50
-1,51	$5e^- + 8H^+ + MnO_4^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$			+1,51
-1,78	$2e^- + 2H^+ + H_2O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$			+1,78
-2,87	$2e^- + F_2 \rightleftharpoons 2F^-$			+2,87

Fonte: (FELTRE, 2004, p.305).

## 2.1.4 Mecanismo

Neste tópico serão discutidos aspectos para a compreensão química do processo de corrosão nos metais e o funcionamento de uma pilha eletrolítica.

### 2.1.4.1 Corrente elétrica

A célula eletroquímica é um dispositivo capaz de converter energia elétrica em energia química ou vice-versa. Ocorre que, em uma determinada reação, haverá um fluxo de elétrons que pode ser direcionado, a fim de formar uma corrente elétrica, ou pode ser o contrário também, uma reação ocorrendo com a necessidade de fornecimento de corrente elétrica, neste caso, o processo chama-se de eletrólise. (DUTRA; NUNES, 2011, p.8)

Aplicando uma diferença de potencial entre dois pontos em um condutor, do qual em seu interior encontram-se elétrons livres, ocorre um transporte de elétrons ou íons que se denomina corrente elétrica, dada pela Equação 1, que é a variação da carga elétrica em função do tempo. (GEMELLI, 2001, p.6).

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (1)$$

Sabendo que a carga elétrica (Q) é dada pela equação 2:

$$Q = ne \cdot F \quad (2)$$

Onde:

$ne$  = número de elétrons que participam da reação;

$F$  = constante de Faraday ( $F = 96485 \text{ C/mol}$ );

O autor diz ainda que a intensidade da corrente elétrica que passa no condutor será proporcional à velocidade da reação na interface do eletrodo/ eletrólito. Temos também que o trabalho elétrico nesse caso será igual à variação de energia livre de Gibbs, e a diferença de potencial representada pelo potencial padrão da célula analisada. Assim o trabalho que o sistema pode realizar é dado pela equação 3:

$$W_{ele} = \Delta G^\circ = -Q \cdot V \quad (3)$$

$$\Delta G^\circ = -ne \cdot F \cdot E \quad (4)$$

Onde:

$Q$  = carga elétrica transportada;

$V$  = diferença de potencial;

$\Delta G^\circ$  = a energia livre de Gibbs;

$E^\circ$  = potencial padrão da célula eletroquímica;

Essa relação obtida na equação 4 nos dá uma relação direta entre a energia livre de Gibbs e o potencial padrão da célula eletrolítica que retrata a espontaneidade de uma reação, visto que, quando o  $\Delta G^\circ < 0$  o processo é espontâneo, temos assim um potencial da célula eletroquímica positivo, em outra situação, se tivermos um  $\Delta G^\circ > 0$ , o potencial da célula é negativo, sendo uma reação não espontânea. (GEMELLI, 2001, p.14).

#### 2.1.4.2 Equação de Nernst

Como a célula galvânica (pilhas) é um dispositivo capaz de transformar uma reação química em corrente elétrica, onde ocorrem reações de oxirredução espontâneas. Na prática geralmente não se calcula potenciais de eletrodos em suas condições padrões, então para determinação desses novos potenciais, emprega-se a equação 5 desenvolvida por Nernst. (GENTIL, 2011, p.22).

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \cdot \ln Q \quad (5)$$

Onde:

$E$  = Potencial do eletrodo em equilíbrio. (V);

$E^\circ$  = Potencial do eletrodo de equilíbrio padrão(V);

$R$  = Constante universal dos gases (J/k.mol);

$T$  = Temperatura absoluta(K);

$Q$  = relação entre as concentrações dos produtos e reagentes:

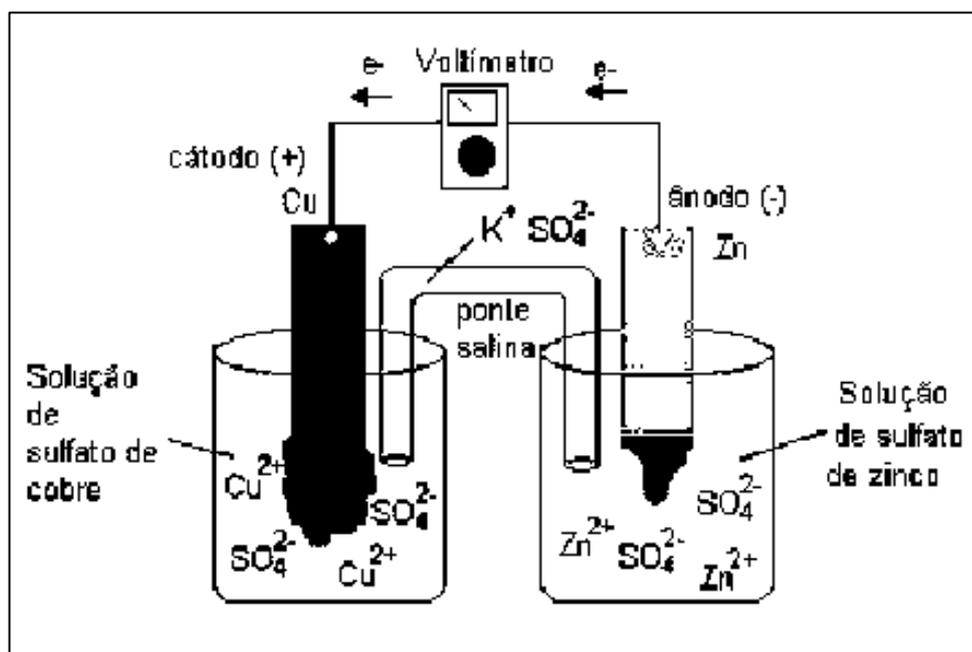
$Z$  = Número de elétrons envolvidos no processo eletroquímico;

$F$  = Constante de Faraday. (C).

### 2.1.4.3 Pilha de corrosão

Tendo-se dois metais em contato com um eletrólito, cada um dos metais desenvolve o seu próprio potencial de acordo com suas reações reversíveis, e que não é o potencial padrão, denominando-se potencial de corrosão. No entanto, quando existe a comunicação dos metais por condutor metálico, rompem-se as condições de equilíbrio de ambos os metais. (DUTRA; NUNES, 2011, p.14).

Figura 7 - Desenho esquemático de uma pilha de Daniel.



Fonte: (FELTRE, 2004, P.297)

Nesta pilha eletrolítica, existem as reações dos eletrodos, sendo eles, a barra de cobre (Cu) e a barra de zinco (Zn). Do lado direito tem-se um béquer com uma solução de sulfato de zinco ( $ZnSO_4$ ) em contato com uma barra de zinco, e do lado esquerdo existe uma solução de sulfato de cobre ( $CuSO_4$ ) em contato com uma barra de cobre. Os dois eletrodos encontram-se ligados por um circuito elétrico externo onde será gerada a corrente elétrica.

No compartimento do zinco ocorrerá uma reação de oxidação (ânodo), em que o zinco que está na barra metálica encaminha-se para solução e libera os elétrons para o circuito elétrico. Conseqüentemente, o compartimento do cobre recebe esses elétrons que irão atrair os íons cobre ( $Cu^{+2}$ ) da solução, que se depositam na superfície da placa de cobre (cátodo) ocorrendo à reação de redução.

Esta célula eletrolítica não funcionaria sem o dispositivo da ponte salina, que tem como objetivo manter a eletro neutralidade da pilha. Na reação do anodo onde ocorre a oxidação o eletrólito com o passar do tempo fica rico em íons de zinco ( $Zn^{+2}$ ).



Porém as soluções devem ser neutras, então quando o eletrólito está com excesso de cátions, o anodo presente na ponte salina migrará para o compartimento a fim de neutralizar a solução. No segundo compartimento, conforme o cobre vai saindo da solução e indo pra barra, a solução vai ficando rica em ânions, então os íons de sódio ( $Na^+$ ) migrarão da ponte salina pra a solução a fim de neutralizá-la.

### 2.1.5 Diagrama de Pourbaix

De acordo com estudos feitos pelo cientista Marcel Pourbaix, foi descoberto que existia uma relação entre o potencial do eletrodo e o pH das soluções, para um sistema em equilíbrio. Pourbaix desenvolveu um método gráfico, que apresentava uma possibilidade de se prever condições as quais se tornavam mais favoráveis o aparecimento da corrosão. (DUTRA; NUNES, 2011, p.28).

Gentil define o método dos diagramas como sendo:

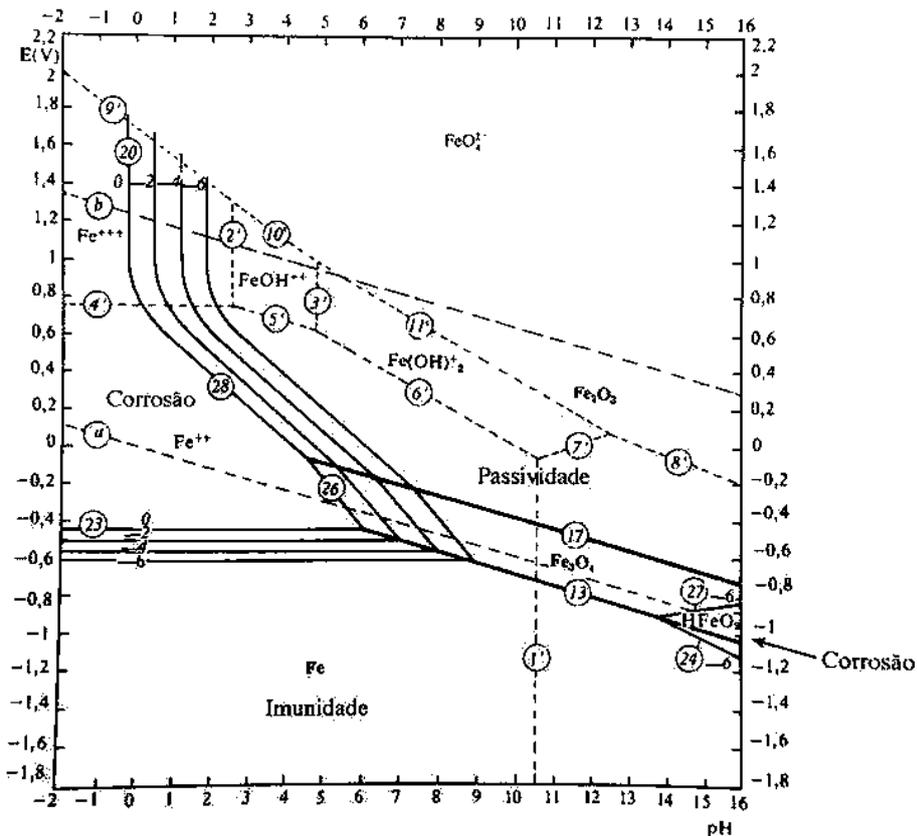
As representações gráficas das reações possíveis, a  $25^{\circ}C$  e sob pressão 1 atm entre os metais e a água, para valores usuais de pH e diferentes valores do potencial do eletrodo, são conhecidos como **diagramas de Pourbaix**, nos quais os parâmetros do potencial de eletrodo, em relação ao potencial de eletrodo padrão de hidrogênio ( $E_H$ ) e pH, são representado para vários equilíbrios, em coordenadas cartesianas, tendo  $E_H$  como ordenada e pH como abcissas. (GENTIL, 2011, p.23, grifo do autor).

Obtidos através de reações termodinâmicas, e tendo como reativo a água pura, os diagramas não se aplicam a ligas, somente a metais. Tem-se que, a suscetibilidade de um metal a corrosão, em relação à capacidade que o metal apresenta em se dissolver na água, é a

uma concentração igual ou superior a 0,06 mg/l. É preciso utilizar com prudência esses diagramas, pois, apesar de eles não fornecerem informações quanto a cinemática das reações, eles são muito úteis para a proteção eletroquímica dos metais. (GEMELLI, 2001, p.51).

O diagrama da Figura 8 representa o diagrama de equilíbrio eletroquímico  $E_H$  e pH em relação ao ferro na presença de soluções diluídas:

Figura 8 - Diagrama de Pourbaix para o ferro: equilíbrio para o sistema Fe-H<sub>2</sub>O a 25°C.



Fonte: (GENTIL, 2011, p.24).

O diagrama de Pourbaix apresentado acima apresenta regiões de corrosão, imunidade e passividade, a que o metal puro está sujeito quando imerso em água pura, definindo regiões onde o ferro está dissolvido sob a forma estável de  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$  e  $HFeO_2^-$  e regiões onde o metal se encontra estável em forma de metal sólido como metal puro (Fe) ou um de seus óxidos ( $Fe_2O_3$ ). (GENTIL, 2011, p.23).

O autor continua, dizendo que se o metal tiver potencial e pH que corresponda a região de  $Fe^{+2}$  ou  $Fe^{+3}$ , o metal se dissolverá até que a solução encontre uma condição de equilíbrio indicada no diagrama, dando-se a essa dissolução o nome de corrosão. Caso o ponto corresponda a uma região de imunidade (Fe), quer dizer que o metal não se corroerá e

será imune aos ataques. No entanto, se o ponto corresponder ao campo em que se encontram óxidos estabilizados ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), se estes óxidos forem aderentes à superfície do metal, formará na superfície uma barreira contra a ação corrosiva da solução, denominada camada passivadora, porém, o metal não estará plenamente imune à corrosão, pois, essa barreira pode ser desfeita em algum momento.

No diagrama encontram-se duas retas, as retas “a” e “b”, que definem campos importantes. A região compreendida entre essas duas linhas representa o domínio de estabilidade termodinâmico da água, nas condições padrão de  $25^\circ\text{C}$  e pressão de 1 atm. Estas retas são oriundas dos constituintes da água,  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$ , que podem ser reduzidos ou oxidados. (DUTRA; NUNES, 2011, p.28).

Dutra e Nunes (2011, p.28) explicam ainda a origem de cada uma das retas de estabilidade da água, em que a reta “a” vem da seguinte condição de equilíbrio:

$\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}$ , com potencial na equação 1.8, de acordo com Nernst sendo:

$$E = E^o + \frac{RT}{2F} 2,3 \log \frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}} \quad (8)$$

Onde:

$E$  = Potencial, numa dada condição. (V);

$E^o$  = Potencial-padrão do  $\text{H}_2$ , que é zero, por definição (V);

$R$  = Constante universal dos gases (J/K.mol);

$T$  = Temperatura absoluta(K);

$F$  = Constante de Faraday. (C).

Assim, para concentrações diferentes, e sabendo que  $\log [\text{H}^+] = -\text{pH}$ , encontramos a equação da reta “a”, expressando o potencial em função do pH, como mostrado abaixo na Equação 10:

$$E = 0 + 0,0591 \log [\text{H}^+] \quad (9)$$

$$E = 0 - 0,0591 \text{ pH} \quad (10)$$

A reta “b”, que possui a mesma inclinação da reta “a”, vem da condição de equilíbrio da seguinte reação:

$\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e} \leftrightarrow 2 \text{OH}^-$ , com potencial de acordo com Nernst sendo:

$$E = +0,041 + \frac{0,0591}{2} \log \frac{(P_{\text{O}_2})^{1/2}}{[\text{OH}^-]^2} \quad (11)$$

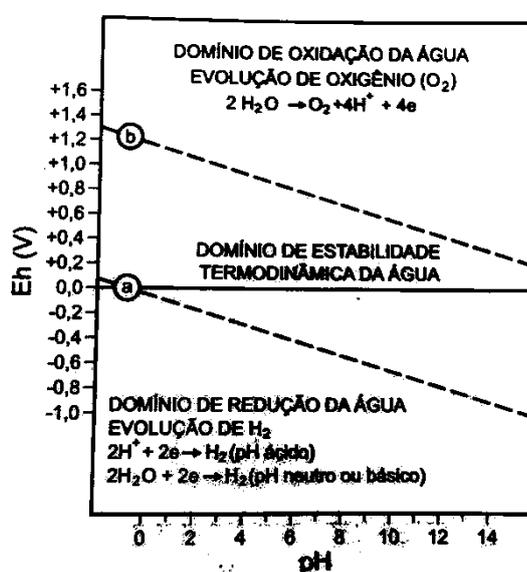
Tendo a pressão do oxigênio igual a 1, e sabendo que  $-\log [H^+] = 14 - \text{pH}$ , obtém-se assim a equação da reta “b”, expressando o potencial em função do pH, como mostrado abaixo na Equação 13:

$$E = +0,041 - 0,0591 \log [OH^-] \quad (12)$$

$$E = 1,229 - 0,0591 \text{ pH} \quad (13)$$

Essas duas retas definem campos muito importantes no diagrama de Pourbaix para a água conforme mostra a figura 9 abaixo:

Figura 9 - Desenho esquemático do diagrama de Pourbaix para a água.



Fonte: (DUTRA; NUNES, 2011, p.29).

A respeito do diagrama da Figura 9, Gentil (2011, p.24) estabelece alguns aspectos importantes, como:

- Quando o pH é inferior a 8,0 e existe oxigênio dentro da solução, a elevação do potencial do ferro (Fe), gerada pela presença do oxigênio, será insuficiente para provocar a passivação do ferro. E se por outro caso o pH for superior a 8,0 ou próximo, o oxigênio provoca a passivação do ferro, com formação de um filme de óxido protetor, passivando o ferro, visto a isenção de  $Cl^-$ .
- Solução aquosa isenta de oxigênio ou de outros oxidantes e que contém ferro imerso, possui um potencial de eletrodo que se encontra acima da reta “a”, o que traz como consequência a possibilidade do hidrogênio se desprender. Caso

apresente pH ácido ou pH fortemente alcalino, causa a corrosão do ferro com a redução de  $H^+$ .

### 2.1.6 Polarização

Toda reação eletroquímica de corrosão, quando encontra o equilíbrio do sistema, corresponde um potencial de referência atrelado. Utilizando um eletrodo de referência, sabe-se que se pode medir o potencial de cada metal, nas condições de equilíbrio e também durante o processo de corrosão em que se estabelece a pilha. (DUTRA; NUNES, 2011, p.35).

O autor continua, dizendo que quando há a passagem de corrente elétrica, o potencial de ambas as barras de metal que compõe a pilha se modificam. Essa mudança se verifica devido ao escoamento de elétrons, que inicialmente estavam em um eletrodo, e passam para o outro, fazendo com que a defluência de elétrons tenda a diminuir de quantidade, tornando o potencial menos negativo, ou seja, variando no sentido positivo. Analogamente, essa transferência deixa o eletrodo receptor com uma maior quantidade de elétrons, tornando seu potencial mais negativo, ocorrendo assim, a denominada polarização.

Gentil descreve, sobre a polarização, que:

Quando dois metais diferentes são ligados e imersos em um eletrólito, estabelece-se uma diferença de potencial, que tende a diminuir com o tempo. O potencial do anodo se aproxima ao do catodo, e o do catodo se aproxima ao do anodo. Tem-se o que se chama de polarização dos eletrodos, ou seja, polarização anódica no anodo e polarização catódica no catodo. (GENTIL, 2011, p.114).

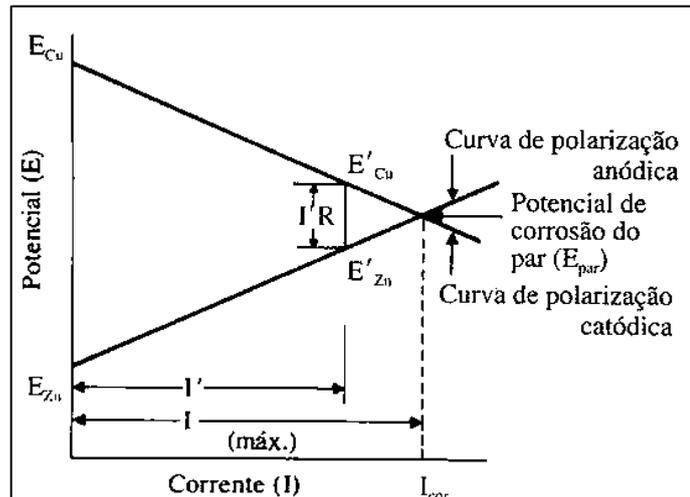
É comum no caso de corrosão ocorrer um potencial que seja diferente do potencial do equilíbrio termodinâmico devido a outras reações no processo, e se dá a esse potencial o nome de **potencial de corrosão** ou **potencial misto**. A diferença de potenciais entre dois eletrodos indica apenas que haverá polarização, porém não nos dá conclusão nenhuma a respeito da velocidade em que ocorre, pois a velocidade das reações anódica e catódica dependerá das propriedades de polarização de cada um dos metais. Quando uma amostra metálica apresenta corrosão eletroquímica, necessariamente a taxa de oxidação no ânodo é igual á taxa de redução no cátodo, pois todos os elétrons liberados nas reações anódicas são consumidos nas reações catódicas de redução e este potencial encontra-se em equilíbrio dinâmico. (GENTIL, 2011, p.115).

Para Cascudo (1964, p.29), a medida da polarização é dada pela sobretensão ( $\eta$ ), de forma que, se o potencial originado da polarização for “E” e o potencial de equilíbrio for “Ee”, temos a relação expressa na Equação 14:

$$\eta = E - Ee \quad (14)$$

De acordo com a Figura 10, que representa o diagrama de Evans, temos a relação que ocorre entre a corrente elétrica (em log i) e o potencial (E). A partir dos potenciais de equilíbrio de cada eletrodo, em que ocorrerão as reações de redução e oxidação, passam por potenciais e correntes evoluindo para um ponto de equilíbrio dinâmico já mencionado. Onde ocorrer a intercessão das duas retas, teremos o potencial e a corrente de corrosão do sistema todo. (CASCUDO, 1964, p.30).

Figura 10 - Variação do potencial em função da corrente elétrica circulante: polarização.



Fonte: (GENTIL, 2011, p.116).

### 2.1.6.1 Polarização por concentração

Esta polarização ( $\eta_{conc}$ ) está relacionada com as concentrações da espécie eletroquímica ativa, entre a área do eletrólito em contato com a superfície do metal e o restante da solução, em virtude da passagem de corrente elétrica, fazendo com que haja uma variação no potencial. (GENTIL, 2011, p.116).

Já Dutra e Nunes afirmam que:

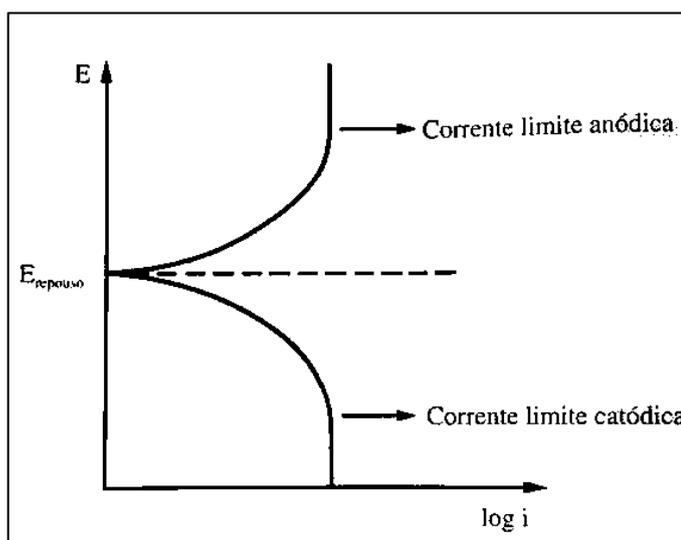
Na polarização por concentração as reações do eletrodo são retardadas por razões ligadas a concentração das espécies reagentes. É o caso das espécies a serem reduzidas, como os íons de hidrogênio, os quais são reduzidos na superfície catódica, em cuja vizinhança tem sua concentração diminuída. Os

íons que se acham mais afastados, dentro da solução, levam um certo tempo para, por difusão no eletrólito, alcançarem a superfície do eletrodo. (DUTRA; NUNES, 2011, p.37).

Considerando a pilha  $\text{Zn}, \text{Zn}^{+2} \parallel \text{Cu}^{+2}, \text{Cu}$ , em processo irreversível, e transmitindo corrente elétrica, à medida que a corrente flui o cátion cúprico ( $\text{Cu}^{+2}$ ) é reduzido, tornando-se cobre metálico que se deposita. Maior será a taxa de deposição, quanto maior for o valor da corrente elétrica que passa no sistema. Toda essa deposição acarreta em um decréscimo na concentração do eletrólito, a não ser que o número de íons esteja sendo repostos por migração, difusão ou convecção. De modo análogo ocorre com o zinco ( $\text{Zn}$ ), que se oxida em  $\text{Zn}^{+2}$ , ou seja, quanto maior o valor da corrente elétrica, maior será a taxa de dissolução do zinco, tornando o eletrólito mais concentrado em íons  $\text{Zn}^{+2}$ . (GENTIL, 2011, p.116).

O autor completa dizendo que, o afastamento do estado de repouso gera uma corrente elétrica, exigindo maior transferência de massa na interface metal-solução. Se esse processo for limitado, pode-se chegar a condição de não ser mais possível aumentar a chegada ou saída de íons na interface metal-solução, o que gera um aumento no potencial, porém não existirá acréscimo na corrente elétrica. A curva de polarização terá aspecto mostrado na Figura 11.

Figura 11 - Curva de polarização por concentração.



Fonte: (GENTIL, 2011, p.116).

Tem-se que, para um dado valor de potencial de um metal, a velocidade de propagação das reações é determinada pela velocidade com que os íons e também outras substâncias envolvidas na reação, se difundem, migram ou são transportadas, visando homogeneizar a

solução. A polarização por concentração pode decrescer com a agitação do eletrólito. (CASCUDO, 1964, p.32).

### 2.1.6.2 Polarização por ativação

Esta polarização ( $\eta_{\text{ativ}}$ ) ocorre devido a uma barreira energética, na interface do eletrodo/eletrólito, à transferência eletrônica, ou seja, na energia necessária para que as reações do eletrodo estejam a uma determinada velocidade, e está associada à etapa lenta de transmissão de carga eletroquímica. (CASCUDO, 1964, p.33).

Gentil (2011, p.116) fala que nos casos em que tem corrosão, utiliza-se uma analogia a relação entre corrente e sobretensão de ativação deduzida por Butler-Volmer, verificada empiricamente por Tafel:

$$\eta = a + b \log i \text{ (lei de Tafel)} \quad (15)$$

- Para polarização anódica tem-se:

$$\eta_a = a_a + b_a \log i_a \quad (16)$$

Onde:

$$a_a = (-2,3 RT/\beta nF) \log i_{\text{cor}}$$

$$b_a = 2,3 RT/\beta nF$$

- Para polarização catódica tem-se:

$$\eta_c = a_c + b \log i_c \quad (17)$$

Onde:

$$a_c = (-2,3 RT/(1 - \beta)nF) \log i_{\text{cor}}$$

$$b_c = 2,3 RT/(1 - \beta)nF$$

Em que:

- $a$  e  $b$  são constantes de Tafel que reúnem:

$R$  = Constante universal dos gases (J/k.mol);

$T$  = Temperatura absoluta(K);

$\beta$  = coeficiente de transferência;

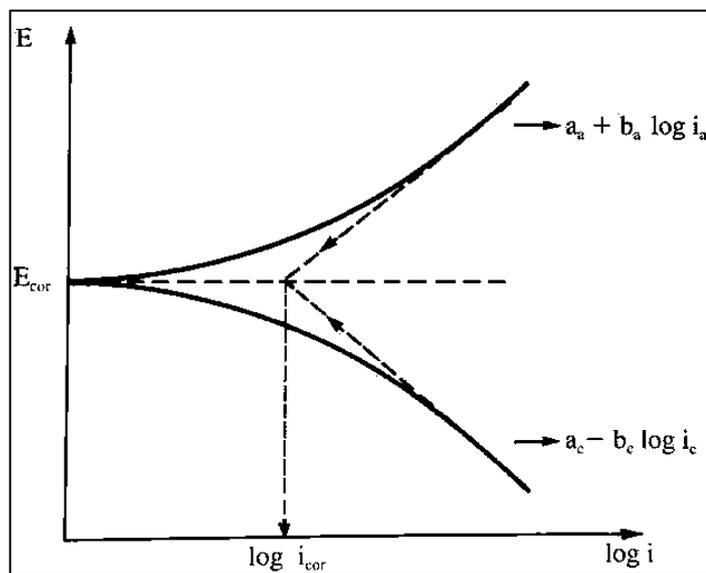
$n$  = Número da espécie eletroativa;

$F$  = Constante de Faraday. (C).

- $i$  = densidade da corrente medida;
- $i_{\text{cor}}$  = densidade de corrente de corrosão;

A Figura 12 representa o gráfico da lei de Tafel, mostrando que a partir do potencial de corrosão, inicia-se a polarização catódica ou anódica, tendo para cada sobrepotencial a corrente correspondente.

Figura 12 - Representação gráfica da lei de Tafel.



Fonte: (GENTIL, 2011, p.117).

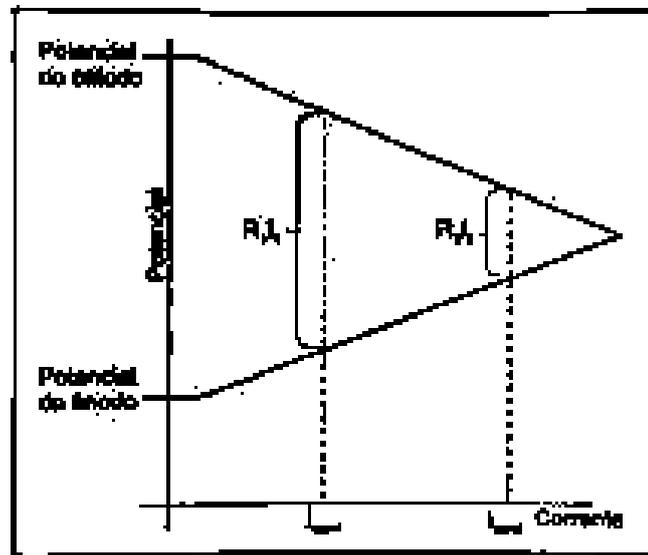
A polarização por ativação é causada pelo retardamento das reações ou de fases das reações na superfície de um eletrodo, como, por exemplo, o retardamento na evolução de hidrogênio sobre a superfície metálica. Então, a velocidade desta reação é menor do que a velocidade com que os elétrons chegam à superfície, havendo, portanto, um acúmulo de cargas negativas no eletrodo se isto acarreta na mudança do potencial. (DUTRA; NUNES, 2011, p.37).

Na prática, é raro um metal ou liga de importância comercial exibir comportamento descrito por Tafel, assim é importante ressaltar que é necessário dispor de um método gráfico preciso, para garantir que o sistema não esteja sofrendo efeito da polarização por concentração. (GENTIL, 2011, p.117).

### 2.1.6.3 Polarização ôhmica

A polarização ( $\eta\Omega$ ) ocorre quando se tem uma resistência elétrica, que pode ser causada pela formação de uma película ou precipitados sobre a superfície do metal, que se oponha a passagem da corrente elétrica. Muitos eletrodos acabam sendo recobertos por uma película de óxido, que é relativamente elevada. Quando isso ocorre, essa polarização pode elevar a voltagem em várias centenas. A polarização ôhmica aumenta linearmente com a densidade da corrente. (CASCUDO, 1964, p.33).

Figura 13 - Ilustrando a polarização ôhmica.



Fonte: (CASCUDO, 1964, p.34).

A polarização ôhmica é consequência da resistência elétrica oferecida pela presença de uma película de produtos sobre a superfície do eletrodo, a qual diminui o fluxo de elétrons para a interface, onde se dão as reações com o meio. Este fenômeno também é muito importante para proteção catódica. (DUTRA; NUNES, 2011, p.37).

A diminuição do potencial que ocorre devido à resistência do eletrólito, pode ser quantificada pela medição da condutividade ( $k$ ) da solução, tendo em consideração a geometria da célula eletroquímica. Esta queda pode ser causada pela formação de produtos

sólidos, como, por exemplo: revestimento com tintas ou camadas de passivação. (GENTIL, 2011, p.117).

O autor mostra ainda, como quantificar o valor da polarização ôhmica através das Equações 18 e 19:

$$\eta'\Omega = R \cdot i \quad (18)$$

$$R = \frac{1}{k} \cdot C \quad (19)$$

Onde:

R = resistência do eletrólito;

K = condutividade do eletrólito;

C = constante da célula, função de sua geometria;

Se houver, em um metal polarizado, a influência dos três tipos de polarização, a sobretensão será resultado da soma de todas, como mostra a Equação 20:

$$\eta_{\text{total}} = \eta_{\text{ativ}} + \eta_{\text{conc}} + \eta'\Omega \quad (20)$$

### 2.1.7 Velocidade de corrosão

A velocidade de corrosão pode ser classificada em dois tipos de velocidade, uma de caráter médio e outra de caráter instantâneo. A velocidade média é tida pela perda de massa por unidade de área e por unidade de tempo ( $\text{mg}/\text{dm}^2/\text{dia}$ ) e é conhecida como “*mmd*”, já a velocidade instantânea referente a penetração por unidade de tempo, estimada em milésimos de polegada por ano (*mpy*) ou em milímetros por ano (*mmpy*), indicando a penetração e profundidade de ataque da corrosão. (CASCUDO, 1964, p.34).

Gentil (2011, p112) mostra nos gráficos (Figura 14) algumas tendências de curvas referentes ao conjunto de medidas de perda de massa em relação ao tempo:

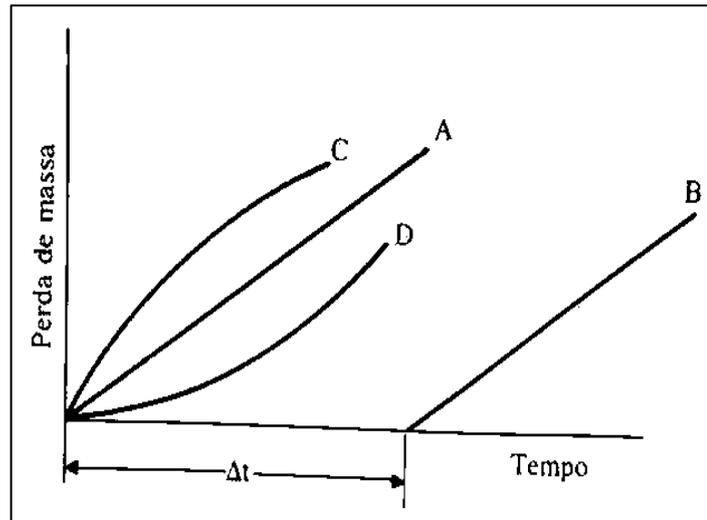
**Curva A** – ocorre quando a concentração do agente corrosivo é constante, a superfície metálica não varia de área e quando o produto da corrosão é inerte.

**Curva B** – ocorre nas mesmas características da “curva A”, porem existe um período de indução, relacionado ao tempo do agente corrosivo distribuir películas de proteção anteriormente existentes.

**Curva C** – ocorre quando o resultado da corrosão é insolúvel e adere a superfície metálica, tem-se uma velocidade inversamente proporcional a quantidade do produto formado pela corrosão.

**Curva D** – ocorre quando a área anódica do metal é incrementada, em que a velocidade cresce rapidamente.

Figura 14 - Curvas representativas de velocidade de corrosão.



Fonte: (GENTIL, 2011, p.112).

Além das formas básicas de se estimar as velocidades das reações, existe outra maneira, associada a corrente de corrosão ( $i_{cor}$ ), conforme é mostrado na Equação 21:

$$\frac{q}{F} = \frac{m}{a/n} = n^{\circ} \text{ de equivalentes} - \text{gramas} \quad (21)$$

Onde:

$q = I.t$  = carga elétrica(C), sendo  $I$  = intensidade de corrente(A);  $t$  = tempo(s);

$F$  = constante de Faraday;

$m$  = massa do metal corroído (g);

$a$  = massa atômica (g);

$n$  = valência de íons do metal (  $n^{\circ}$  de oxidação do elemento);

A corrente de corrosão, que mede a velocidade de corrosão, só pode ser determinada por métodos indiretos. (CASCUDO, 1964, p.36).

## 2.2 CORROSÃO EM ESTRUTURAS DE CONCRETO ARMADO

Neste capítulo, serão apresentadas características do concreto armado, definições e aspectos importantes para a compreensão da corrosão nessas estruturas, e causa de deterioração das mesmas.

### 2.2.1 Conceitos gerais

É bastante comum para o engenheiro civil se deparar com problemas de corrosão em armaduras nas estruturas de concreto armado, e, como pode ser originado por várias fontes, não é rápido, e nem fácil, justificar o porquê da estrutura estar corroída. (HELENE, 1986, p.1).

Estruturas de concreto armado, não devem ser resistentes apenas a esforços mecânicos, que lhes garanta suportar esforços e momentos solicitantes. A estrutura também deve se comportar bem mediante as solicitações externas, de caráter físico, químico e biológico. As ações do tipo químico são as que produzem maiores danos, como por exemplo, gases contidos na atmosfera, que na presença de umidade transformam-se em ácidos agressivos que geram corrosão. Outro agente que gera corrosão são as águas puras, com grande poder de dissolução, também do tipo ácidas ou salinas, que destroem por dissolução ou por transformação dos componentes do cimento em sais solúveis. (CÁNOVAS, 1988, p.54)

O autor ainda cita que os componentes ricos em cal, como o silicato tricálcico ( $C_3S$ ), que pouco resiste aos ácidos, que atacam o hidróxido de cálcio liberado na hidratação do cimento, que em presença de soluções salinas. Quando o concreto se encontra em condições de águas sulfatadas, o aluminato tricálcico é um dos componentes mais sensíveis do cimento, pois ocorre a formação de sulfoaluminato tricálcico que é extremamente expansivo com o aumento de volume de 2,5 vezes. Por esses e outros motivos é de extrema importância manter as estruturas protegidas contra a ação de águas e vários outros agentes nocivos ao concreto armado.

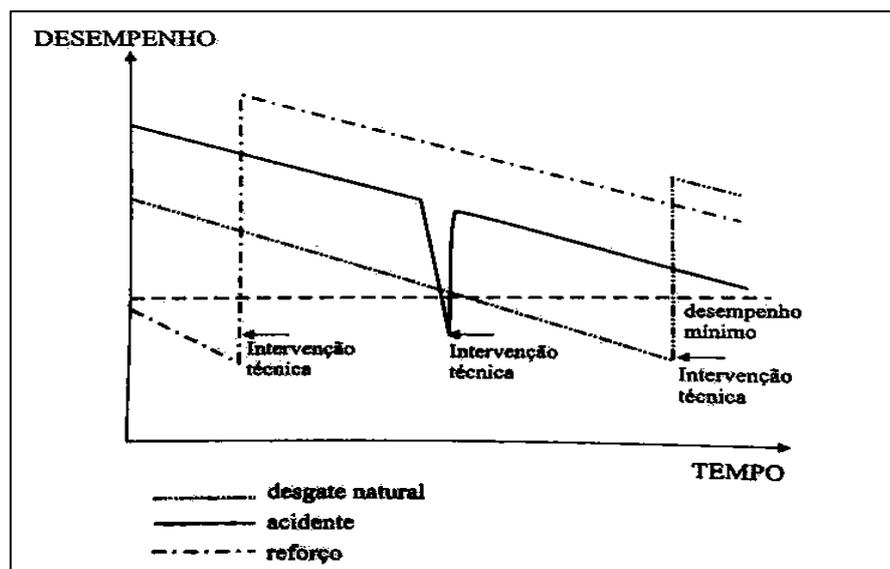
### 2.2.2 Desempenho

O concreto é instável ao longo do tempo, visto que, altera as suas propriedades físicas e químicas em função das características de cada um de seus componentes em conjunto com o ambiente. Os componentes reagem de forma particular aos agentes de deterioração. Assim, entende-se por desempenho o comportamento em serviço de cada produto, ao longo da sua vida útil, sendo consequência do resultado do desenvolvimento nas etapas de projeto, execução e manutenção. (SOUZA; RIPPER, 1998, p.16)

Souza e Ripper descrevem na Figura 15 três características de desempenho em função de ocorrências de fenômenos patológicos variados:

- Caso 1 – ilustra o desgaste da estrutura, representada pela linha traço-duplo ponto, no qual, a estrutura sofre uma intervenção técnica, e volta a seguir a linha de desempenho acima do exigido.
- Caso 2 – ilustra um problema súbito como um acidente, representada pela linha cheia, após a intervenção técnica imediata, volta a comportar-se acima do desempenho satisfatório.
- Caso 3 – ilustra erros de projeto ou execução, representada pela linha traço-monoponto, e mostra que depois da intervenção técnica ela entra em conformidade com as condições de desempenho ideal.

Figura 15 - Diferentes desempenhos de estruturas, em diferentes patologias.



Fonte: (SOUZA; RIPPER, 1998, p.18).

Para a ABNT NBR 6118:2014 no (item 5.1.2.2), desempenho “consiste na capacidade de a estrutura manter-se em condições plenas de utilização, não devendo apresentar danos que comprometam em parte ou totalmente o uso para a qual foi projetada”.

Mesmo quando existe um programa de manutenção bem estipulado para os materiais, eles sofrem processo de deterioração, e, assim, o material pode apresentar um bom desempenho ou um desempenho insatisfatório mediante os diversos tipos de solicitações. Porém, mesmo esse desempenho sendo insatisfatório, não quer dizer que a estrutura entrará em colapso. O desafio da patologia é a avaliação dessas estruturas que não reagiram de forma esperada às solicitações e prever intervenção técnica de forma a reabilitar a estrutura. (SOUZA; RIPPER, 1998, p.16).

### **2.2.3 Durabilidade e vida útil do concreto armado**

O concreto armado demonstra uma durabilidade adequada para a maioria de suas formas de utilização, resultado este consequente da ótima relação que o concreto exerce sobre o aço, seja com o cobrimento agindo como uma barreira física, ou pela alcalinidade que desenvolve uma camada passiva que mantém o aço inalterado. (ANDRADE, 1992, p.19).

Para a ABNT NBR 6118:2014, no (item 5.1.2.3), Durabilidade: “consiste na capacidade de a estrutura resistir às influências ambientais previstas e definidas em conjunto pelo autor do projeto e o contratante, no início dos trabalhos de elaboração do projeto”. Já no (item 6.1), diz que: “as estruturas de concreto devem ser projetadas e construídas de modo que sob as condições ambientais previstas na época do projeto e quando utilizadas conforme preconizado em projeto conservem suas segurança, estabilidade e aptidão em serviço durante o período correspondente a sua vida útil”. E complementa descrevendo no (item 6.2.1), que: “por vida útil de projeto entende-se o período de tempo durante o qual se mantêm as características das estruturas de concreto, desde que atendidos os requisitos de uso e manutenção prescritos pelo projetista e pelo construtor, bem como de execução dos reparos necessários decorrentes do todo”.

Segundo Souza e Ripper (1998, p.19) são inevitáveis associações do conceito de durabilidade, desempenho e vida útil da estrutura, pois se deve entender que a construção durável está relacionada com um conjunto de decisões, técnicas e procedimentos, aos quais os materiais e a estrutura se comportem com um desempenho satisfatório durante toda vida útil da construção.

As exigências com a duração das estruturas de concreto armado estão se tornando cada vez mais rígidas, tanto na fase de projeto, quanto na execução da estrutura. Os mecanismos mais importantes de deterioração, como por exemplo, lixiviação, expansão devido ação de águas e expansões decorrentes de reações entre álcalis do cimento com agregados reativos, devem ser levados em consideração. (ARAÚJO, 2010, p.50).

Fusco entende que:

De acordo com essa norma, a avaliação da agressividade do meio ambiente sobre uma dada estrutura pode ser feita de modo simplificado, em função das condições de exposição de suas peças estruturais. Para essa finalidade, a agressividade ambiental pode ser classificada conforme as classes definidas na tabela seguinte. (FUSCO, 2008, p.45).

A durabilidade também está ligada diretamente com o ambiente o qual a estrutura está inserida. De acordo com a ABNT NBR 6118:2014 (item 6.4), "a agressividade do meio ambiente está relacionada às ações físicas e químicas que atuam sobre as estruturas de concreto, independentemente das ações mecânicas, das variações volumétricas de origem térmica, da retração hidráulica e outras previstas no dimensionamento das estruturas de concreto". E no (item 6.4.2) define que: "nos projetos das estruturas correntes, a agressividade ambiental deve ser classificada de acordo com o apresentado na tabela 2 e pode ser avaliada, simplificada, segundo as condições de exposição da estrutura ou de suas partes".

Tabela 2 - Classe de agressividade do ambiente (tabela 6.1 da NBR 6118:2014).

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 <sup>1), 2)</sup>	Pequeno
III	Forte	Marinha <sup>1)</sup>	Grande
		Industrial <sup>1), 2)</sup>	
IV	Muito forte	Industrial <sup>1), 3)</sup>	Elevado
		Respingos de marê	

<sup>1)</sup> 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).

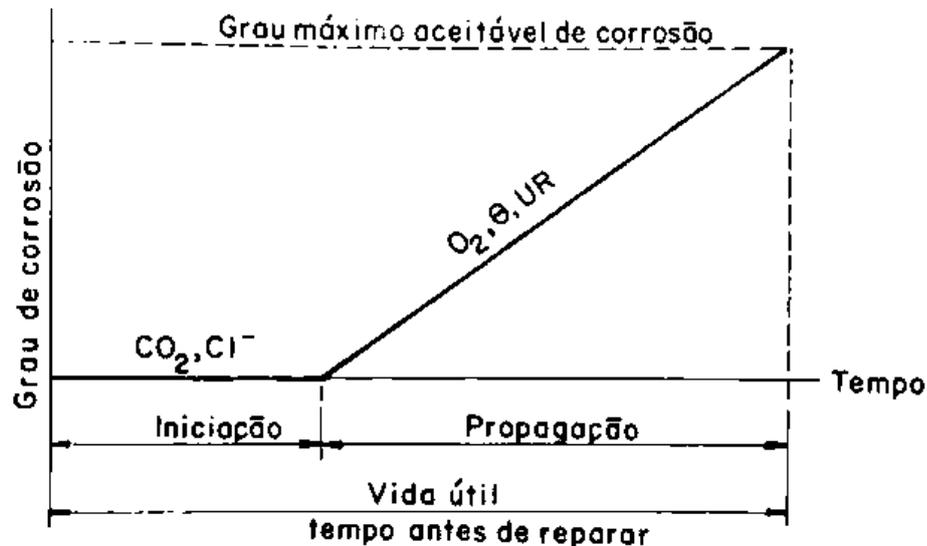
<sup>2)</sup> Pode-se admitir uma classe de agressividade mais branda (um nível acima) em: obras em regiões de clima seco, com umidade relativa do ar menor ou igual a 65%, partes da estrutura protegidas de chuva em ambientes predominantemente secos, ou regiões onde chove raramente.

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

Fonte: ABNT NBR 6118:2004 (item 6.4).

A vida útil é definida por Andrade (1992, p.22), como sendo o período, “durante o qual a estrutura conserva todas as suas características mínimas de funcionalidade, resistência e aspecto externos exigíveis”. Tuutti propôs um modelo simplificado, que relaciona a vida útil com o possível ataque de corrosão das armaduras, que correlaciona o tempo com o grau de deterioração gerado, como mostra a Figura 16 abaixo:

Figura 16 - Modelo de vida útil de Tuutti.



Fonte: (ANDRADE, 1992, p.23).

A autora explica que o período de iniciação é o tempo estimado em que os agentes agressivos atravessam o cobrimento, alcançando a armadura e gerando a despassivação da mesma. E o período de propagação é a etapa em que acontece a deterioração progressiva da armadura, até alcançar um nível inaceitável. A existência de cloretos e a redução na alcalinidade são dois fatores desencadeantes, que atuam no período de iniciação. Já no período de propagação é interferido por fatores aceleradores como a umidade e o oxigênio.

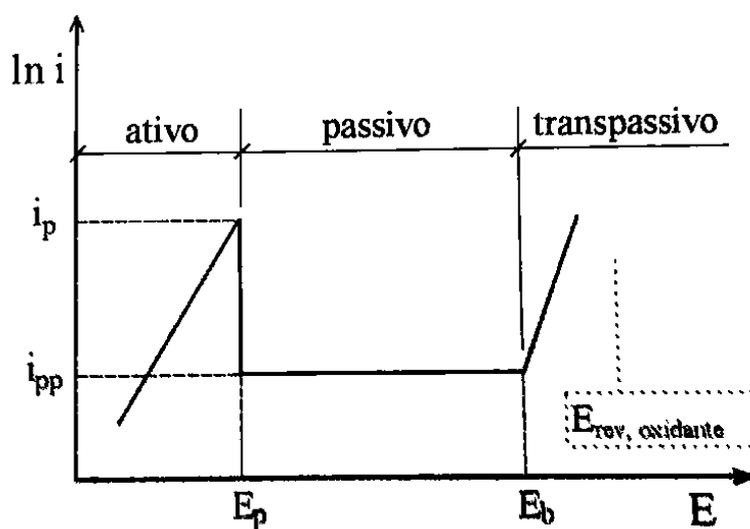
#### 2.2.4 Passivação do concreto

Um metal é passivo quando ele tem em sua superfície uma fina camada protetora de óxido (2 a 3nm). Essa película impede o contato do metal e do eletrólito, tornando a dissolução do metal lenta. A formação dessa camada porosa, por precipitação de hidróxidos ou de sais do metal, pode diminuir a velocidade das reações que ocorrem na superfície, porém não protege totalmente o metal. Em alguns meios corrosivos, metais ativos são capazes de se apassivar, estando a um determinado intervalo de potencial, em que a densidade da corrente

anódica diminui abruptamente e se mantém constante, denominando-se assim o **patamar de passivação**. (GEMELLI, 2001, p.41).

O autor continua dizendo que a existência desse patamar de passivação representa um método de proteção anódica para o metal, e que ele somente deixa de existir quando são impostos valores elevados de potencial, denominado **potencial de transpassivação**, em que pode ocorrer ou não o aparecimento do filme superficial de óxido. A Figura 17 mostra a relação da densidade de corrente com o potencial do metal passivável.

Figura 17 - Variação esquemática da densidade de corrente parcial anódica em função do potencial de um metal passivável.



Fonte: (GEMELLI, 2001, p.42).

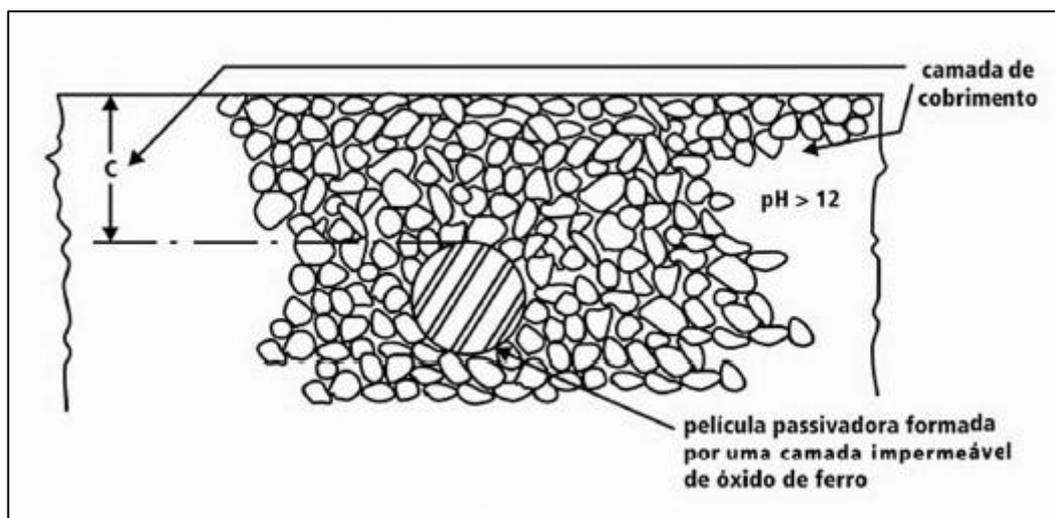
Trazendo esses conhecimentos para o concreto armado, em que a corrosão da armadura é um processo específico de corrosão eletrolítica em meio aquoso, no qual o concreto é o eletrólito, um meio altamente alcalino (pH em torno de 12,5) e que apresenta altas características de resistividade elétrica. (FUSCO, 2008, p.48).

Esta alcalinidade provém da fase líquida constituinte dos poros do concreto, a qual, nas primeiras idades, basicamente é uma solução saturada de hidróxido de cálcio –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (portlandita), sendo esta oriunda das reações de hidratação do cimento. Em idades avançadas o concreto continua, via de regra, proporcionando um meio alcalino, sendo que sua fase líquida, neste caso, é uma solução composta principalmente por hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) originários dos álcalis do cimento. (CASCUDO, 1964, p.39).

Andrade (1992, p.19) explica que o quando o cimento e a água são misturados, ocorre a hidratação dos componentes, formando um aglomerado sólido, composto de uma fase aquosa resultante do excesso de água de amassamento da mistura e uma fase de cimento hidratado. O resultado é um concreto sólido e denso, mas também poroso repleto de canais capilares que se comunicam entre si, permitindo certa permeabilidade aos líquidos e gases, permitindo o acesso de elementos até a armação.

A autora completa explicando que a alcalinidade do concreto em presença de certa quantidade de oxigênio, torna as armaduras passivadas, isto é, com uma cobertura de óxidos transparentes e contínuos que as mantêm protegidas por tempo indefinido, mesmo na presença de umidades elevadas no concreto. A Figura 18 retrata a armadura com a película fina de passivação.

Figura 18 - Situação habitual de armaduras imersas no concreto.



Fonte: (FUSCO, 2008, p.48).

Fusco (2008, p.48) explica que existem algumas maneiras de causar a destruição dessa camada passivada, levando a corrosão das armaduras do concreto, sendo elas:

- Carbonatação, que ao adentrar a camada de cobrimento, gera uma redução no pH no concreto, tornando abaixo de 9,0.
- A presença de certa quantidade de íons cloro ( $\text{Cl}^-$ ), que são provenientes do processo de amassamento do concreto ou penetração externa.
- Lixiviação do concreto, com águas percolando através de sua massa.

A passivação pode ser perfeita ou imperfeita, dependendo do tipo de óxido que forma a fina película poder ou não isolar totalmente a armadura. Se a passivação for imperfeita, terá pontos de fraqueza, em que estará propensa a ataques localizados, ou seja, pode ser extremamente perigoso em localidades que tenham substância nociva, como por exemplo, os íons de cloro ( $\text{Cl}^-$ ). (GENTIL, 2011, p.24).

### 2.2.5 Fatores intervenientes

Este item descreve algumas propriedades e características relacionadas à corrosão no concreto, para melhor compreensão do processo.

#### 2.2.5.1 Oxigênio

Para que haja corrosão (ferrugem) é preciso que exista oxigênio para completar as reações, e também de um eletrólito, papel desempenhado pela umidade e também pelo hidróxido de cálcio. Porém, nem sempre o produto das reações é o  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , e sim uma vasta variação de óxidos ou hidróxidos de ferro. (HELENE, 1986, p.3). A Equação 22 representa um dos produtos da corrosão:



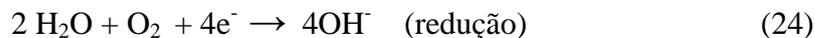
Ocorre que a redução do oxigênio, nas reações catódicas, viabiliza o consumo de elétrons e possibilita a produção do radical  $\text{OH}^-$  nas regiões anódicas, esses radicais reagem com íons de ferro para formação dos produtos da corrosão. É importante entender que para que o oxigênio seja difundido depende da umidade, enquanto que, para ser consumido nas regiões catódicas ele deve estar dissolvido, ou seja, para que o oxigênio esteja disponível para as reações catódicas todos os fatores que afetam sua solubilidade conseqüentemente interferem em sua disponibilidade. (CASCUDO, 1964, p.55).

Helene (1986, p.3) mostra de modo mais detalhado as reações complexas do processo de corrosão nas equações a seguir:

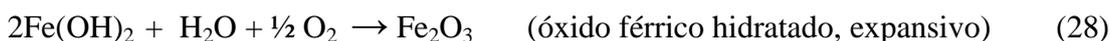
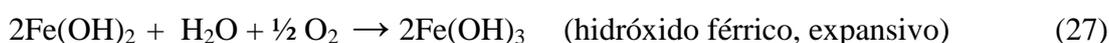
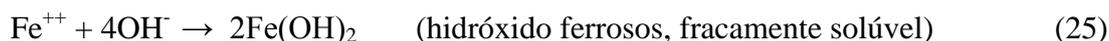
- Nas regiões anódicas, dissolução e perda de elétrons do ferro:



- Nas regiões anódicas, dissolução e perda de elétrons do ferro:



- Resultando em algumas equações de ferrugem:



### 2.2.5.2 Cobrimento

Em qualquer estrutura é necessário especificar o cobrimento mínimo para as armaduras, que garanta a sua integridade. A ABNT NBR 6118:2014 no (item 7.4.2) descreve que, “atendida às demais condições estabelecidas na seção, à durabilidade das armaduras é altamente dependente das características do concreto e da espessura e qualidade do concreto de cobrimento da armadura”.

Para que seja garantido o cobrimento mínimo ( $c_{\min}$ ) deve-se ser um cobrimento mínimo acrescido de uma tolerância ( $\Delta c$ ) que pode variar de 0,5 a 1,0 cm dependendo do controle de qualidade, tendo como resultado da junção o **comprimento nominal** ( $c_{\text{nom}}$ ). A NBR 6118:2014 no (item 7.4.7.7) disponibiliza a Tabela 3 referente aos comprimentos nominais mínimos. (ARAÚJO, 2010, p.52).

Tabela 3 - Correspondência ente a classe de agressividade ambiental com o cobrimento nominal.

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

<sup>1)</sup> 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.

<sup>2)</sup> 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  $\geq 15$  mm.

<sup>3)</sup> 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  $\geq 45$  mm.

Fonte: ABNT NBR 6118:2014, (tabela 7.2) do item 6.4.

O cobrimento desempenha a proteção da armadura da corrosão de modo que impede a formação de células eletrolíticas, sendo assim proteção física e química. A proteção física é feita pela impermeabilidade, ou seja, concretos com teor de argamassa adequado e homogêneo, dificultando que agentes patógenos externos contidos na atmosfera, águas ou dejetos orgânicos, penetrem-no chegando até a armação. (HELENE, 1986, p.4).

Cascudo (1986, p.69) reafirma Helene em relação ao cobrimento, dizendo que “ele além de agir como uma barreira física contra agentes agressivos, oxigênio e umidade garantem o meio alcalino para que a armadura tenha proteção química”.

A proteção química ocorre quando o cobrimento salvaguarda a película passivante de ferrato de cálcio, resultante das reações dos componentes de ferrugem superficial ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) com hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) pela equação 29.



Essa proteção pode ser assegurada mediante as condições específicas, como: elevar o potencial de corrosão, tendo ele na região de passivação, com o  $\text{pH} > 2$ ; preservar o pH normal do concreto, que esta entre 10,5 e 13, sendo ele homogêneo e compacto; ou fazer uma proteção catódica, de modo que seu potencial fique baixo e entre no domínio de imunidade determinado pelo diagrama de Pourbaix (já mostrado na Figura 8). (HELENE, 1986, p.4)

### 2.2.5.3 Relação água/cimento

A relação água/cimento é um dos fatores principais para os parâmetros do concreto, determinando a qualidade deste, e essencial para boa resistência a corrosão, pois, estabelece características como compacidade, porosidade e permeabilidade da pasta de cimento endurecida. Quando se tem uma baixa relação água/cimento ocorre no concreto um retardamento na difusão de cloretos, dióxido de carbono e oxigênio, dificultando também a penetração de umidade, tudo devido à redução do número de poros e da permeabilidade da peça. Também é notório um aumento na resistência do concreto, atrasando o aparecimento de fissuras devido a tensões providas da corrosão. (CASCUDO, 1964, p.74).

Cánovas (1988, p.53) explica que a água que não se liga com o cimento no processo de hidratação, tem que sair da massa no processo de pega do cimento, e quando isso ocorre, deixa poros e capilaridades que tornam o concreto permeável, ou seja, quanto maior quantidade de água tiver que ser eliminada, maior será a permeabilidade da estrutura.

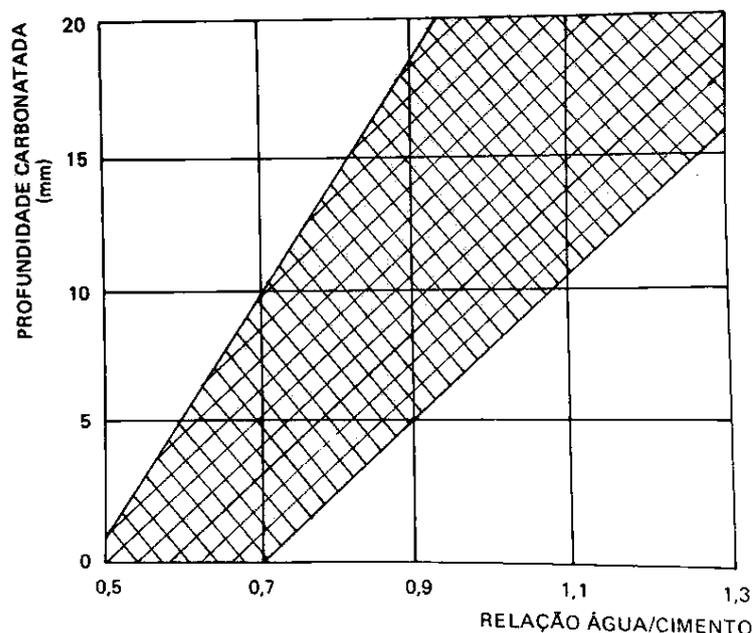
Souza e Ripper concordam com Cascudo quanto à importância da relação água/cimento e sua influência nas propriedades do concreto:

Assim, serão a quantidade de água no concreto e a sua relação com a quantidade de ligante o elemento básico que irá reger características como densidade, compacidade, porosidade, permeabilidade, capilaridade e fissuração, além de sua resistência mecânica, que, em resumo, são indicadores de qualidade do material, passo primeiro para a classificação de uma estrutura como durável ou não. (SOUZA; RIPPER, 1998, p.19).

Helene (1986, p.9) faz a ligação direta do fator água/cimento com o processo de carbonatação, visto que, essa relação interfere diretamente na entrada de gases no cobrimento do concreto, tendo assim grande influência na velocidade de carbonatação. Completa ainda, afirmando que a profundidade de carbonatação, para os valores da relação água/cimento como: 0,80, 0,60 e 0,45, não dependem do ambiente prejudicial a que estão expostos, e sim, da relação de 4:2:1 respectivamente.

O autor ainda ressalta que a carbonatação pode ser mais intensa e perigosa em situações com umidade relativa < 66°C e temperatura ambiente de 23°C, do que em ambientes úmidos.

Figura 19 - Influência da relação água/cimento na profundidade de carbonatação.



Fonte: (HELENE, 1986, p.10).

#### 2.2.5.4 Permeabilidade, porosidade e absorção.

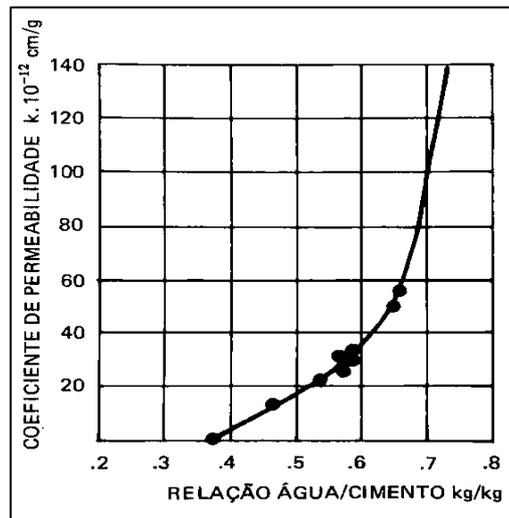
Estas propriedades estão plenamente interligadas e refletem na característica da qualidade do concreto: quanto menores os valores desses índices, melhor será para a estrutura, embora haja um aumento da absorção capilar devido à redução expressiva do teor de água/cimento que gera redução dos diâmetros capilares. (CASCUDO, 1964, p.74).

A permeabilidade aos gases diminui em concretos e ambientes úmidos, pois, além da eventual formação de microfissuras de retração, a umidade e a água presentes nos poros dificultam os movimentos dos gases. Daí o fato consagrado de observarem-se maior profundidade de carbonatação em ambientes secos ( $U.R. \leq 80\%$ ), ou submetidos a ciclos de secagem e umedecimento. (HELENE, 1986, p.12).

A absorção de água não é fácil de ser controlada. Como visto, quanto menor os diâmetros, maiores são as pressões capilares, o que culmina em uma absorção rápida. Isso ocorre para um concreto denso e com um baixo teor de água/cimento. Se analisarmos por outro extremo, temos que um concreto poroso, proveniente de uma alta relação de água/cimento, terá baixos índices de absorção de água, porém trazendo consigo problemas de

permeabilidade acentuada (Figura 20). No entanto, se tivermos em algum caso raro a saturação do concreto, não haverá absorção de água nem penetração de agentes agressivos. (HELENE, 1986, p.13).

Figura 20 - Influência da relação água/cimento na permeabilidade de pasta de cimento.



Fonte: (HELENE, 1986, p.11).

As áreas permeáveis e porosas em grande quantidade, na maioria dos casos, irão permitir a entrada de soluções de eletrólitos e gases como o oxigênio com mais facilidade, sendo que, quanto maior forem os índices dessas duas características do concreto, menor será a resistividade do mesmo, o que acelera o processo de corrosão. A alta resistividade do concreto seco, que o torna mais protetor, pode atingir cerca de 1000.000 ohm·cm. (GENTIL, 2011, p.218).

Helene (1986, p.12) diz que o oxigênio tem maior facilidade de penetrar o concreto que o dióxido de carbônico (CO<sub>2</sub>) e de que a água (H<sub>2</sub>O) em estado líquido ou vapor, devido a seus gradientes de pressão e características moleculares. O gás carbônico não penetra no concreto além da região de carbonatação, pois a substância tende a preencher os poros capilares.

Ainda de acordo com o autor, diante de tanta complexidade em se encontrar um equilíbrio dessas propriedades com o fator água cimento, parece que a solução mais viável é adicionar aditivos diversos ao concreto. Aditivos incorporadores de ar com a finalidade de cortar a comunicação das redes capilares e diminuir a absorção de água ou aditivos impermeabilizantes que quando misturados à massa de concreto podem reduzir drasticamente a absorção que prejudica a armação, por exemplo.

Fusco (2008, p.36) escreve bastante sobre a porosidade. Analisa que existem pelo menos quatro maneiras de provocar porosidades no concreto e cada tipo acarreta em dimensões diferentes de poros (Tabela 4). Os poros devido à compactação são originários do atrito entre a forma de concretagem e o agregado. Os poros devidos à incorporação de ar surgirão na própria betoneira durante a fase de mistura: esse ar entra no processo por meio natural ou de aditivos adicionados ao concreto, diferentemente dos poros capilares que são eventualmente provenientes da evaporação do excesso de água de amassamento, e são responsáveis por redes de comunicação capilar dentro do concreto. Poros de gel de cimento que são resultados da retração química de hidratação do cimento, porém, não participam do mecanismo de corrosão do concreto, pois suas minúsculas dimensões não permitem a percolação de água ou gases.

Tabela 4 - Tipos de causas do aparecimento de poros no concreto.

<b>Tipos de poros</b>	<b>Dimensões (mm)</b>
a) Poros de compactação	0,5 a 5
b) Poros devidos à incorporação de ar	0,05 a 0,5
c) Poros capilares	$0,5 \times 10^{-4}$ a 0,05
d) Poros do gel de cimento	$0,5 \times 10^{-6}$ a $0,5 \times 10^{-4}$

Fonte: (FUSCO, 2008, p.36).

### 2.2.5.5 Resistividade elétrica do concreto

É um parâmetro que interfere nas velocidades das reações de corrosão, pois atua como um dos fatores controladores da função eletroquímica. A resistividade elétrica também está bastante ligada ao teor de umidade, da permeabilidade e do grau de ionização do eletrólito, de modo que, a proporcionalidade entre a taxa de corrosão e a condutividade elétrica do concreto atua inversamente a resistividade. (CASCUDO, 1964, p.75).

Paulo Helene concorda com Cascudo quando diz que:

Pode-se concluir que a corrente elétrica no concreto movimenta-se através de um processo eletrolítico, ou seja, quanto maior a atividade iônica do eletrólito, menor a resistividade do concreto. Portanto, a um aumento em relação à água/cimento, a um aumento da umidade relativa do ambiente e da

eventual presença de íons, tais como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}^+$  etc. Deverá corresponder a uma diminuição da resistividade do concreto. (HELENE, 1986, p.15).

Gentil (2011, p.218) descreve que os cloretos, sulfetos e nitratos são eletrólitos fortes, por isso, tornam o meio com resistividade elétrica baixa, ocasionando uma alta condutividade que possibilita o fluxo de elétrons e a consequente corrosão das armaduras. É importante que se controle a quantidade de cloreto de cálcio no concreto, e que se evite o acréscimo de aditivos com essa substância. Para concretos protendidos, em que as cordoalhas de aço-carbono são de alta resistência e estão submetidas a elevadas tensões, é necessário verificar a possibilidade de corrosão sobtensão fraturante, desencadeada pela presença de cloretos.

Helene (1986, p.15) aprofundando mais no tema, relata que a resistividade do concreto varia conforme a natureza da corrente elétrica que o atravessa, tem-se que, correntes contínuas fornecem resultados de resistividades um pouco maiores que correntes alternadas. Esclarece ainda, valores de resistividade elétrica para o ferro e para os concretos em boa qualidade em ambientes secos, que são respectivamente de  $1,2 \cdot 10^{-7}$  ohm·m e  $1,0 \cdot 10^5$  ohm·m.

O autor descreve que teores de cloretos de apenas 0,6% podem reduzir a resistividade da argamassa em 15 vezes, e que também diferentes concentrações de cloretos na argamassa podem desencadear o processo de corrosão devido a significativas diferenças de potenciais.

## **2.2.6 Fatores aceleradores da corrosão**

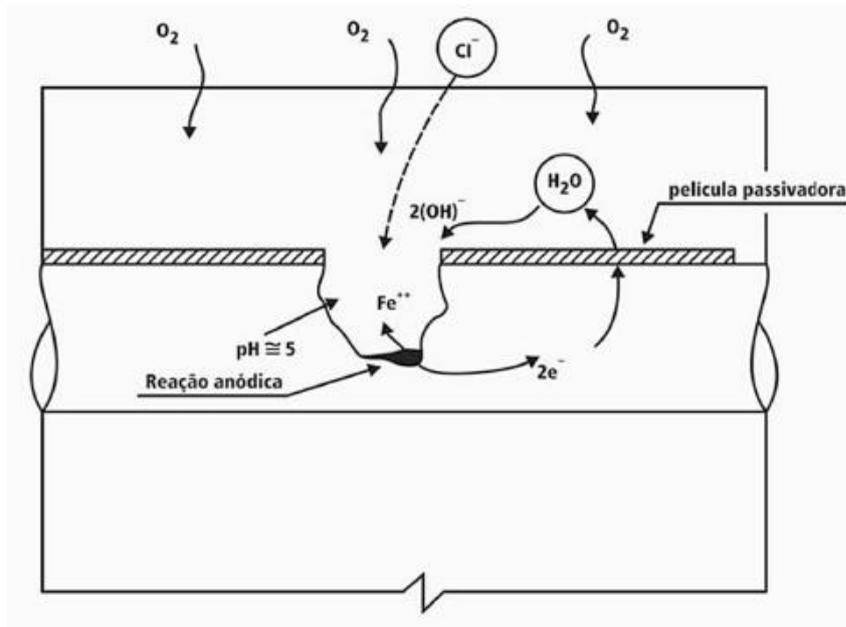
A conjectura completa de uma peça de concreto deve considerar aspectos importantes de durabilidade que envolvem uma investigação sobre as condições que a estrutura esta inserida, como a possibilidade de existência de agentes agressivos e aceleradores do processo de corrosão. As condições que geram carbonatação e um aumento na proporção de íons cloro no concreto atuando em uma estrutura plena ou com fissuração são alguns desses fatores que aceleram e prejudicam a integridade da armação na estrutura.

### **2.2.6.1 Corrosão por íons cloreto**

Os íons cloretos interagem tanto com o concreto quanto com as armaduras de aço, regendo um conjunto de reações anódicas e catódicas que ocorrem em meio alcalino na presença de água e oxigênio. No concreto o efeito desses íons agressivos deve-se a presença

de íons cloro ( $\text{Cl}^-$ ) reagindo com a água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e formando ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ), o que causa a diminuição no pH do concreto em pontos discretos, resultando na quebra da película passivadora de óxido de ferro que reveste as armaduras de aço. No aço, os íons cloreto atuam nos pontos de degradação da camada protetora formando zonas anódicas de dimensões pequenas e o restante da armadura constitui uma enorme zona catódica. (FUSCO, 2008, p.53).

Figura 21 - Efeito da presença de íons cloro reduzindo o pH do concreto e destruindo a película.



Fonte: (FUSCO, 2008, p.55).

O autor ainda continua dizendo que os íons cloreto, solubilizam íons de ferro ( $\text{Fe}^{++}$ ), porém não são consumidos no processo, funcionando assim, como catalizadores da reação e agravando cada vez mais a intensidade da corrosão. Os íons cloreto reagem com os íons ferro, formando o cloreto férrico, que é instável, e reagem com a hidroxila formando novos compostos denominados de hidróxido férrico e íons cloreto. Estes cloretos formados iram novamente se combinar com os íons férricos, tornando-se um processo que ocorrerá continuamente em pontos localizados.

Cascudo (1964, p.43) explica que os mecanismos de transporte e penetração, desses íons cloretos, do meio externo para o interior do concreto pode ser feito por meio de:

- **Absorção capilar:** o concreto absorve soluções líquidas, por meio de tensões capilares, provenientes de poros capilares na superfície do concreto que se interconectam com o interior da estrutura, permitindo o transporte dessas substâncias ricas em íons cloro, originários de sais dissolvidos. Ocorre

imediatamente após o contato da superfície com substrato, em que a força da tensão depende inversamente dos diâmetros dos poros, tendo assim, as maiores intensidades de tensões quanto menores foram os diâmetros dos poros capilares.

- **Difusão iônica:** no interior do concreto os movimentos dos cloretos dão-se principalmente por difusão em meio aquoso, devido ao elevado teor de umidade presente e diferentes gradientes de concentrações. A pasta de cimento plenamente saturada possui valor para difusão iônica em torno de  $10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s, sendo assim um processo lento de penetração.
- **Permeabilidade:** sendo umas das principais características do concreto, que está ligado às interconexões de poros capilares, representando assim, a facilidade (dificuldade) de substâncias serem transportadas por determinado volume de concreto. A permeabilidade por pressões hidráulicas ocorre via penetração de substâncias e age proporcionalmente aos diâmetros dos poros capilares, ou seja, quanto maiores os diâmetros, mais elevada será a permeabilidade. Percebe-se que a permeabilidade acontece de maneira antagônica à difusão iônica em relação à variação do diâmetro, porém é mais interessante que se reduza a relação água/cimento, que diminuirá os diâmetros de poros, e conseqüentemente facilitando uma maior penetração dos íons por difusão, porque a absorção final, levando em consideração os dois métodos relatados a cima, será menor e mais desejável.
- **Migração iônica:** no concreto existe um campo elétrico gerado pelas correntes elétricas oriundas do processo eletroquímico. Sendo os íons cloretos possuidores de cargas elétricas negativas, tem-se que a ação do campo elétrico provoca a migração iônica dos mesmos. Dentre todos os mecanismos de transporte dos cloretos mencionados acima, os que ocorrem com mais frequência são absorção capilar e difusão iônica.

Sejam oriundos da própria estrutura de concreto adicionados por meio de seus componentes ou por aditivos, pela água do mar ou até mesmo por poluentes nos ambientes, os cloretos se apresentam de três formas no concreto. A primeira está quimicamente ligada ao aluminato tricálcico (C<sub>3</sub>A) formando principalmente os cloroaluminatos (C<sub>3</sub>A.CaCl<sub>2</sub>.10H<sub>2</sub>O) que incorporam na parte sólida do cimento hidratado, podendo também ser absorvido na superfície dos poros ou finalmente sob a forma de íons livres. (ANDRADE, 1992, p.26).

A autora continua descrevendo que não existe uniformidade técnica sobre a quantidade de teor de cloretos que se evidencia prejudicial ao concreto armado, pois a corrosão é um processo de extrema complexidade, e dependente de muitas variáveis, o que faz com que para o mesmo teor de cloretos em alguns casos ocorra corrosão e para outros não ocorra. A ABNT NBR -6118, limita a um teor de cloretos máximo de 500 mg/l em relação a água de amassamento ou então 0,02% em relação a massa de cimento, sendo mais exigente que normas estrangeiras.

Figura 22 - Teor de cloretos propostos por diversas normas.

<b>Teor-Limite de Cloretos (% em Massa de Cimento)</b>			
<b>Concreto</b>	<b>Em massa</b>	<b>Armado</b>	<b>Protendido</b>
EH - 88 <sup>(10)</sup>	1,5 - 2	0,4	-
pr EN 206 <sup>(11)</sup>	1	0,4	0,2
BS-8110-1985 <sup>(12)</sup>	-	0,2 - 0,4 <sup>(*)</sup>	0,1
ACI-318-83 <sup>(13)</sup>	-	0,15 - 0,3 - 1 <sup>(**)</sup>	0,06
FIP-1985 (Design of concrete sea structures) <sup>(14)</sup>	-	-	0,1
(*) O limite varia em função do tipo de cimento			
(**) O limite varia em função da agressividade ambiental			

Fonte: (ANDRADE, 1992, p.26).

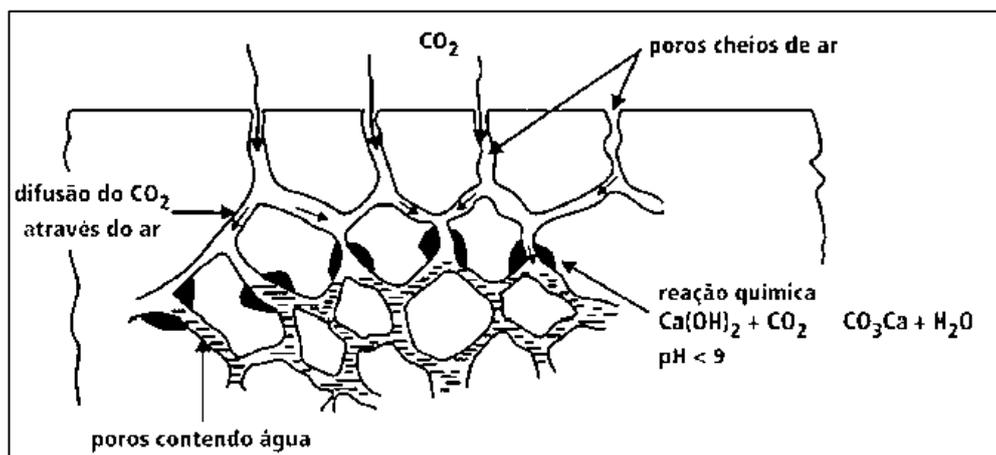
### 2.2.6.2 Carbonatação

A carbonatação do concreto é um dos processos essenciais para que se inicie uma corrosão generalizada das armaduras. Compostos constituintes do cimento, como os silicatos anidros, possuem quantidades de cálcio maior de que a quantidade que se pode ser mantida como silicatos de cálcio hidratada, liberando assim esse excesso como o hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), que após o endurecimento, ficam sob a forma de cristais ou dissolvidos na água dos poros capilares, garantindo a alcalinidade no interior do concreto com um pH aproximadamente de 12,5. (FUSCO, 2008, p.52).

O autor continua dizendo que se o concreto não estiver totalmente mergulhado em água, penetrará em suas superfícies o gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) da atmosfera, que, por difusão através do ar, chegará até os hidróxidos dissolvidos, iniciando a carbonatação do hidróxido,

tendo como consequência a diminuição do pH do meio úmido interior. A película de óxido de ferro, protetora da armadura de aço, começará a se dissolver quando o pH do concreto atingir valores inferiores a 9,0, causando a solubilização do ferro.

Figura 23 - Penetração do CO<sub>2</sub> no concreto.



Fonte: (FUSCO, 2008, p.53).

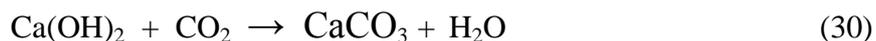
A carbonatação está diretamente ligada à permeabilidade do concreto aos gases. O gás carbônico penetra rapidamente no início do processo e continua posteriormente diminuindo a velocidade até atingir sua máxima profundidade. O motivo dessa diminuição e consequente estagnação na penetração é devido à hidratação crescente do cimento, compactação do concreto e também consequência da colmatação dos poros superficiais, que impedem o acesso do CO<sub>2</sub> no concreto. (HELENE, 1986, p.9).

Fatores adversos como a umidade relativa do ar maior que 64°C e temperaturas de 23°C podem maximizar a intensidade da carbonatação em até 10 vezes do que em ambientes úmidos.

Cascudo (1964, p.50) concorda com Fusco e Helene com relação ao efeito do CO<sub>2</sub> no concreto, explicando que:

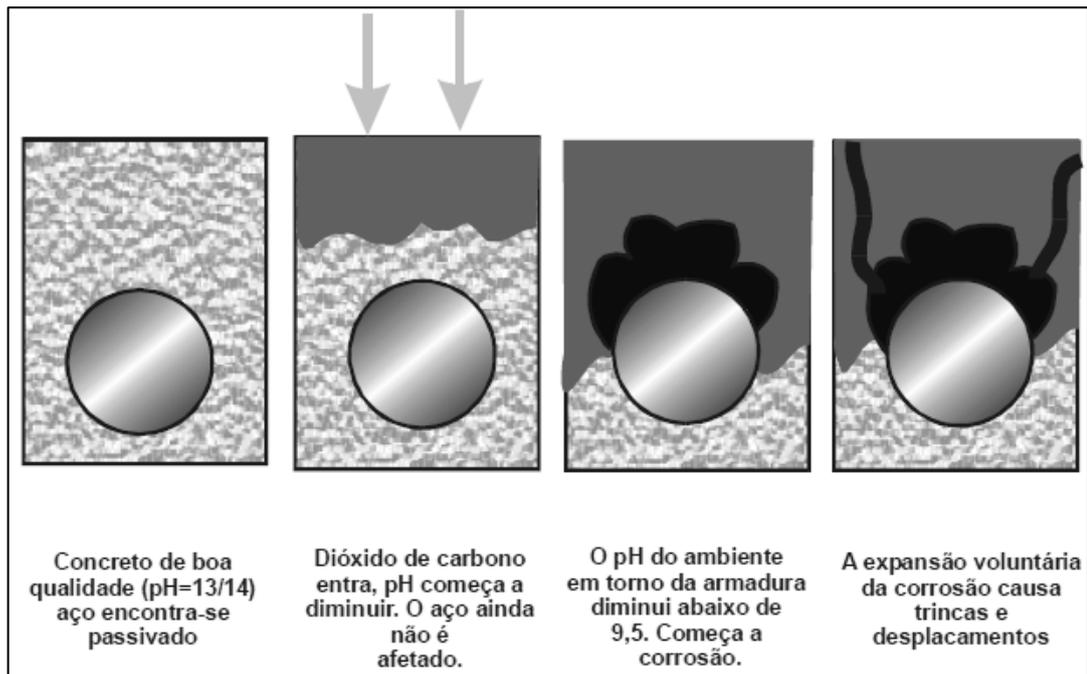
Nas superfícies expostas das estruturas de concreto, a alta alcalinidade, obtida principalmente às custas da presença de Ca(OH)<sub>2</sub> liberado das reações de hidratação do cimento, pode ser reduzida com o tempo. Esta redução ocorre essencialmente pela ação de CO<sub>2</sub> no ar, além de outros gases ácidos como SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S. Esse processo é chamado de *carbonatação* e, felizmente, dá-se a uma velocidade lenta, atenuando-se com o tempo. (CASCUDO, 1964, p.50).

As reações simplificadas, como mostradas nas Equações 30 e 31, que ocorrem no processo de carbonatação geram sempre o produto final sendo o carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) que possui um pH na ordem de 9,4 para poder precipitar, causando assim, uma alteração substancial nas condições de estabilidade química da camada passivadora do aço. (CASCUDO, 1964, p.51).



O autor ainda relata que no processo existe uma “frente de carbonatação” que separa duas zonas com pHs bem diferentes, que sempre deve ser medida em relação a espessura do cobrimento da armadura. Essa divisão em zonas nos fornece uma região com pH maior que 12 e outra com pH menor que 9,0. Se essa frente atingir a armadura, trará como consequência a carbonatação. Ocorrida a carbonatação, a peça de aço se corrói de forma generalizada, de modo pior de que se estivesse exposto à atmosfera desprovido de proteção, visto que, a umidade que é rapidamente absorvida pelo concreto fica em contato muito mais tempo com a armadura do que se ela estivesse desprotegida ao ar. Devido a concreto ser um material microscópico, a difusão do  $\text{CO}_2$  será determinada pela forma dos poros e também se esses poros estão secos ou preenchidos com água. Se os poros estiverem secos, o gás carbônico penetra, mas não gera carbonatação pela falta de água, se os poros estiverem preenchidos com água não haverá muita carbonatação, visto que, terá baixa concentração de  $\text{CO}_2$ . Conclui-se então, que a situação mais favorável para a frente de carbonatação é quando os poros estão parcialmente preenchidos com água, o que normalmente ocorre com as estruturas de concreto.

Figura 24 – Frente de carbonatação.



Fonte: (MOÇAMBIQUE, 2013, p.34).

Uma vez rompida à camada de passivação do aço, seja pela frente de carbonatação ou pela ação de íons cloretos, ou até mesmo pela simultaneidade dos agentes acima, fica evidenciada a vulnerabilidade da armação a corrosão.

### 3 METODOLOGIA

O método colorimétrico será utilizado nessa pesquisa de campo. Ele possui caráter qualitativo e indicativo para a determinação da profundidade da frente de penetração de íons cloretos no concreto.

Este trabalho consiste nas seguintes etapas:

- A primeira etapa compreende um embasamento teórico sobre o método colorimétrico e o composto empregado para realização do procedimento, que será o nitrato de prata, dando ao leitor capacidade de vislumbrar com maior clareza como é o ensaio, tendo assim, maior compreensão do método que será realizado.

- Na segunda etapa é realizado um ensaio teste, com a finalidade de averiguar se a composição do nitrato de prata a ser utilizada de fato reagirá com os cloros livres formando o precipitado, como é esperado.
- Na terceira etapa é feita a coleta de material em campo, utilizando materiais que perfurem a estrutura de concreto para a retirada do pó que será avaliado. São feitas perfurações em diferentes pontos e também a diferentes profundidades.
- Na quarta etapa é realizado o ensaio e análise dos resultados obtidos, utilizando softwares como EXCEL para confecção de tabelas e o AUTOCAD para representação dos pontos de perfuração e determinação da frente de penetração dos cloretos.
- Na quinta etapa temos a conclusão do trabalho com o resultado do método utilizado e apontamentos para futuros estudos que garantam maior precisão e entendimento dos resultados.

### 3.1 MÉTODO COLORIMÉTRICO

Este método surgiu na Itália, em meados de 1970, pelo Dr. Mario Collepardi. Consiste na aspersão de nitrato de prata, seja em placas de concreto retiradas da estrutura ou até mesmo aspergidos no pó do concreto, em que, ocorrerão reações fotoquímicas entre o nitrato de prata e os íons livres de cloretos que ficam frequentemente nas regiões mais superficiais nas estruturas. A principal aplicação do método é a determinação da frente de penetração de cloretos que incorporam o concreto por difusão. A aspersão de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) é feita em solução aquosa na concentração de 0,1 M e quando ocorrer o contato do nitrato de prata com a superfície do material cimentante, onde houver a presença de cloretos livres, ocorrerá à formação de um precipitado branco referente a formação do cloreto de prata, que é insolúvel em água, e na região que houver cloretos combinados será produzido óxido de prata que possui coloração marrom. (FRANÇA, 2011).

Figura 25 - Possível precipitação de cloretos livres (branco) e cloretos combinados (marrom).



Fonte: (Medeiros et al, 2009).

A norma UNI-7928, que regulamentava as diretrizes do método colorimétrico, foi retirada de circulação, devido aos seus resultados não serem seguros. Esta incerteza é explicada por Juca (2002) que descreve que o motivo da imprecisão é devido à presença de carbono, que também gera precipitado branco. O autor aconselha que o material que passará pelo processo experimental seja realcalinizado antes da aplicação do método colorimétrico.

O método colorimétrico, em alguns casos, por ser de baixo custo e de análise imediata, é utilizado como estudo preliminar ao procedimento de envio de amostras para ensaios laboratoriais, visto que, ensaios mais elaborados são dispendiosos e necessitam de um tempo maior para a obtenção do resultado. O método colorimétrico é utilizado também como estudo complementar para o ensaio de acelerado de migração de cloretos prescrito pela ASTM C 1202/05. (MOTA, 2011).

A NT BUILD 492 (1999) recomenda que seja tirado o valor médio entre as amostras coletadas devido à frente de penetração de cloretos não ser homogênea por toda a extensão do pilar. Dessa forma, a média entre os valores coletados expressaria com mais veracidade a profundidade de penetração. A norma também preconiza cuidado ao fazer as perfurações para não atingir em agregados graúdos o que distorceria a medida de profundidade daquele ponto, por conta do bloqueio do agregado. Além disto, evitar medidas de profundidades com menos de 1,0 cm da borda do pilar.

O método colorimétrico por aspersão foi utilizado por Cavalcante & Cavalcante, no ano de 2010, para avaliar manifestações de patologias de um píer localizado na praia de

Tambaú, na cidade de João Pessoa/PB. Comprovando que corrosão das armaduras realmente tinha ocorrido devido à penetração de íons cloretos.

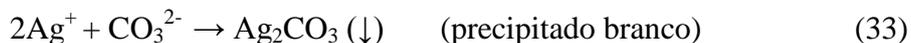
### 3.2 NITRATO DE PRATA

O composto tem fórmula molecular  $\text{AgNO}_3$ , sendo comercialmente denominado de “cáustico lunar”. É um sal inorgânico, sólido a temperatura ambiente, que possui determinada sensibilidade quando em contato com a luz. É um forte oxidante, portanto, é necessário cuidado em manuseá-lo para que não se sofram queimaduras ou irritação na pele, como também, cuidado com o material com o qual vai misturá-lo, pois ele é explosivo se misturado com materiais orgânicos ou outros materiais também oxidantes. (TRINDADE, 2016).

Quando aspergido no concreto ou na argamassa contaminada, na presença de luz, o nitrato de prata reage, podendo ocorrer à reação da Equação 32, em que, se tem como produto o cloreto de prata ( $\text{AgCl}$ ):



Entretanto, mesmo que não existam cloretos livres, mas a estrutura já estiver carbonatada, então, ocorrerá à reação da Equação 33, que tem como produto o carbonato de prata.

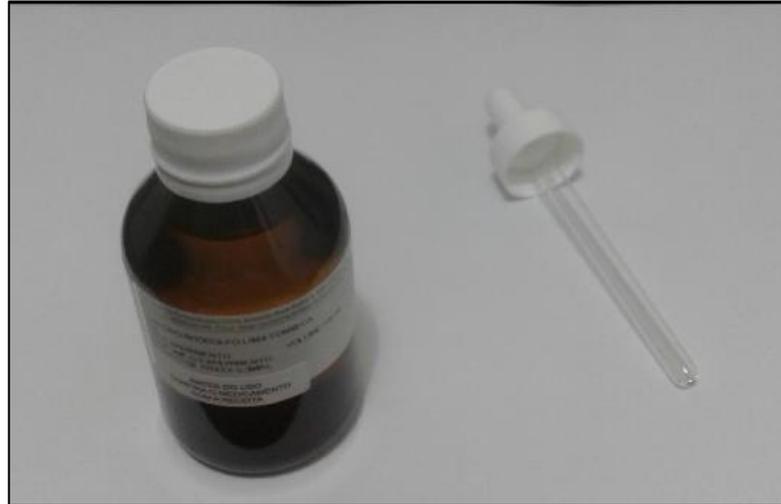


Esse é o motivo técnico que torna o método colorimétrico impreciso em certas circunstâncias, porém, mesmo que o precipitado branco seja devido à formação do carbonato de prata, isto significa que o concreto está contaminado e que a camada de passivação pode estar deteriorada, permitindo a corrosão da armadura. (FRANÇA, 2011).

O nitrato de prata utilizado terá concentração de 0,1 M, dissolvido em solução aquosa. Para essa concentração foi necessário uma quantidade de massa de 1,69 gramas para a quantidade de 100 ml do composto. Esta composição foi obtida em uma farmácia de manipulação e a quantidade de massa necessária para o composto foi calculada por Marco Antônio de Abreu Viana, Mestre em química pela UFPB e atual aluno do Doutorado na mesma instituição.

A figura 26 mostra o composto em um recipiente escuro, essencial para que a luz não condicione reações devido à sensibilidade fotoquímica.

Figura 26 - Composto Nitrato de prata a concentração de 0,1M.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para efeito de verificação do composto nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) utilizado, foi realizado um experimento teste, com a finalidade de certificar que a concentração proposta de 0,1M do composto acarretaria na precipitação de cloretos de prata com coloração branca. Foram utilizados 300 ml de água sanitária, que possui grande quantidade de cloro. Posteriormente adicionou-se o nitrato de prata como mostra a Figura 27.

Figura 27 - Solução de água sanitária.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O resultado obtido no teste foi fora do previsto, visto que, após a adição do composto, não houve a formação de precipitado branco insolúvel em água, e sim, uma “nevoa” branca, retratada na Figura 28, levando a entender que o composto estava com a dosagem fora do estabelecido.

Figura 28 - Solução de água sanitária com o nitrato de prata.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Ao entrar em contato com o responsável pelo produto, foi verificado que a concentração não estaria adequada. Com o composto reformulado com a quantidade de nitrato de prata necessário para que ocorresse a precipitação, foi realizado um novo teste, comprovando que realmente essa concentração de 0,1 M é eficaz para utilização do método colorimétrico. A Figura 29 mostra o resultado obtido mediante o segundo teste do composto.

Figura 29 - Precipitado de cloreto de prata.

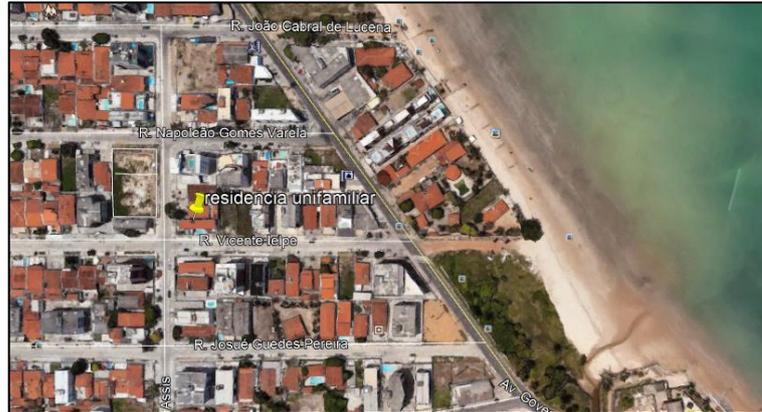


Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.3 ESTUDO DE CASO

A pesquisa do estudo de caso foi realizada em uma unidade residencial unifamiliar, situada a uma distância aproximada de 200 metros da praia do Bessa, em João Pessoa, na Paraíba.

Figura 30 - Localização da residência onde foi realizado o ensaio.



Fonte: Google Earth.

O estudo consiste na análise de profundidade de penetração de íons cloretos no pilar da figura abaixo:

Figura 31 - Pilar analisado no estudo de caso.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O pilar possui seção transversal retangular de dimensões de 20 cm de largura por 30 cm de comprimento, tendo uma altura de 2,9 metros. Ele é responsável pela sustentação de

uma viga proveniente da estrutura interna da residência, como também, de um pergolado existente na área externa da residência. O pilar fica na parte externa da casa, próximo à garagem do automóvel, totalmente exposto às intempéries climáticas que possam surgir na região e suscetível ao gás carbônico liberado pelo automóvel. A estrutura tem cerca de 20 anos e nunca sofreu nenhum tipo de manutenção estrutural, apenas pintura. No pilar, se encontra na parte inferior, próximo a onde estão as armaduras, um princípio de deslocamento do concreto, indícios de que a armadura está despassivada, passando pelo processo de corrosão.

Com a finalidade de se obter níveis para frente de penetração dos cloretos, foram verificadas as profundidades de 0 cm a 10 mm; 10 mm a 20 mm; 20 mm a 30 mm; 30 mm a 40 mm e de 40 mm a 50 mm. As seis perfurações foram feitas distanciadas de 20 cm verticalmente, como mostra a figura 32. Foi tomado precaução em relação à proximidade dos furos com a fissura existente, para não prejudicar a integridade da estrutura.

Figura 32 - Perfurações e fissuras no pilar.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Utilizando uma furadeira e broca de 5 mm, foi colocado um recipiente plástico, para que, na medida que os furos fossem feitos, o pó já estivesse sendo coletado e colocados nos sacos plásticos.

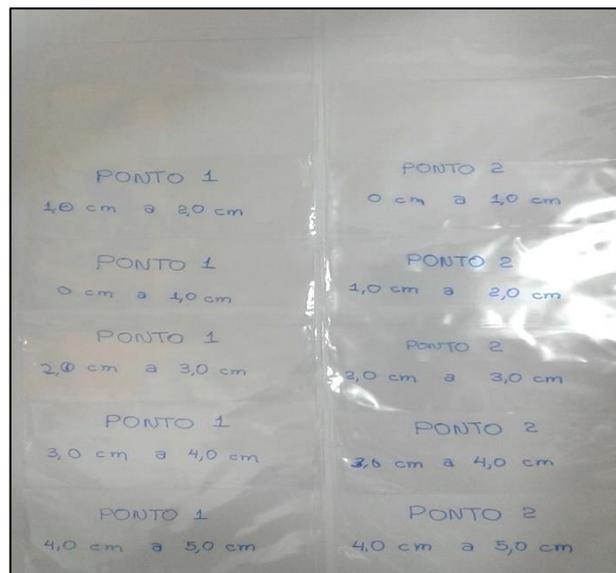
Figura 33 - Momento da realização das perfurações.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 34 mostra as sacolas plásticas de armazenamento do material extraído do pilar de concreto armado estudado, sendo utilizadas 30 unidades.

Figura 34 - Material utilizado para armazenar o pó do concreto.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A separação do material foi feita da seguinte maneira: cinco sacos para cada um dos seis pontos de perfuração, de forma que, cada saco contivesse material referente a 10 mm de perfuração. Com isso foi possível evitar mistura de material ou até contaminação externa. Em cada saco plástico foi marcado o ponto perfurado, e a profundidade de perfuração.

Posteriormente se utilizou o nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) no pó do concreto para verificar se apareceriam algumas partículas de cloreto de prata como resultado da mistura. Com isso tivemos condições de determinar se na profundidade estudada existiam cloros livres.

Figura 35 - Material referente ao furo 1.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 36 - Material referente ao furo 2.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 37 - Material referente ao furo 3.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 38 - Material referente ao furo 4.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 39 - Material referente ao furo 5.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 40 - Material referente ao furo 6.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Após a realização dos furos, foi realizado a colmatção e lavagem de todas as perfurações com o uso de epóxi de alta resistência (procedimento realizado pelo responsável pela residência).

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados e discussões referentes à aplicação do método colorimétrico. Após análise qualitativa, de forma visual, das amostras colhidas, tivemos que:

- Quando misturado o pó do concreto com o nitrato de prata é de se esperar que apareça em poucos segundos, na presença de luz, o precipitado de cloreto de prata (AgCl), mas devido à coloração do cloreto de prata ser branco acinzentado, tornou difícil identificar visualmente o mesmo, visto que, as amostras por serem feitas de pó apresentavam certo grau de turbidez.
- Havia a necessidade de encontrar outra maneira de verificar se existia de fato cloreto de prata em cada uma das amostras, caso existisse, tornar perceptível ao olho humano. Após bastante pesquisa na tentativa de encontrar algum composto químico que inserido na amostra modificasse a pigmentação do AgCl, foi identificado, um método mais simples no texto escrito pelo prof. Dr. Luís Roberto Brudna Holze, do ano de 2013. No texto ele fala que se o precipitado de cloreto de prata for exposto á luz do sol por um período de tempo maior, o material que a princípio é branco, aos poucos, vai adquirindo coloração escura, fato que ocorre devido decomposição do AgCl em prata metálica (escuro).
- Com base nesse conhecimento, foi feito a exposição das amostras a luz do sol, e de fato, após cerca de 40 min, foi possível observar o aparecimento de pigmentação escura em algumas amostras. Soube-se então que havia cloreto de prata presente, e que ele estava sendo transformado em prata metálica. As fotos de número 35 a 40 retratam o pó do concreto já com os pontos escuros de prata metálica e na tabela 5 temos os resultados das amostras:

Tabela 5 - Profundidade de alcance da frente de cloretos encontrada em cada perfuração.

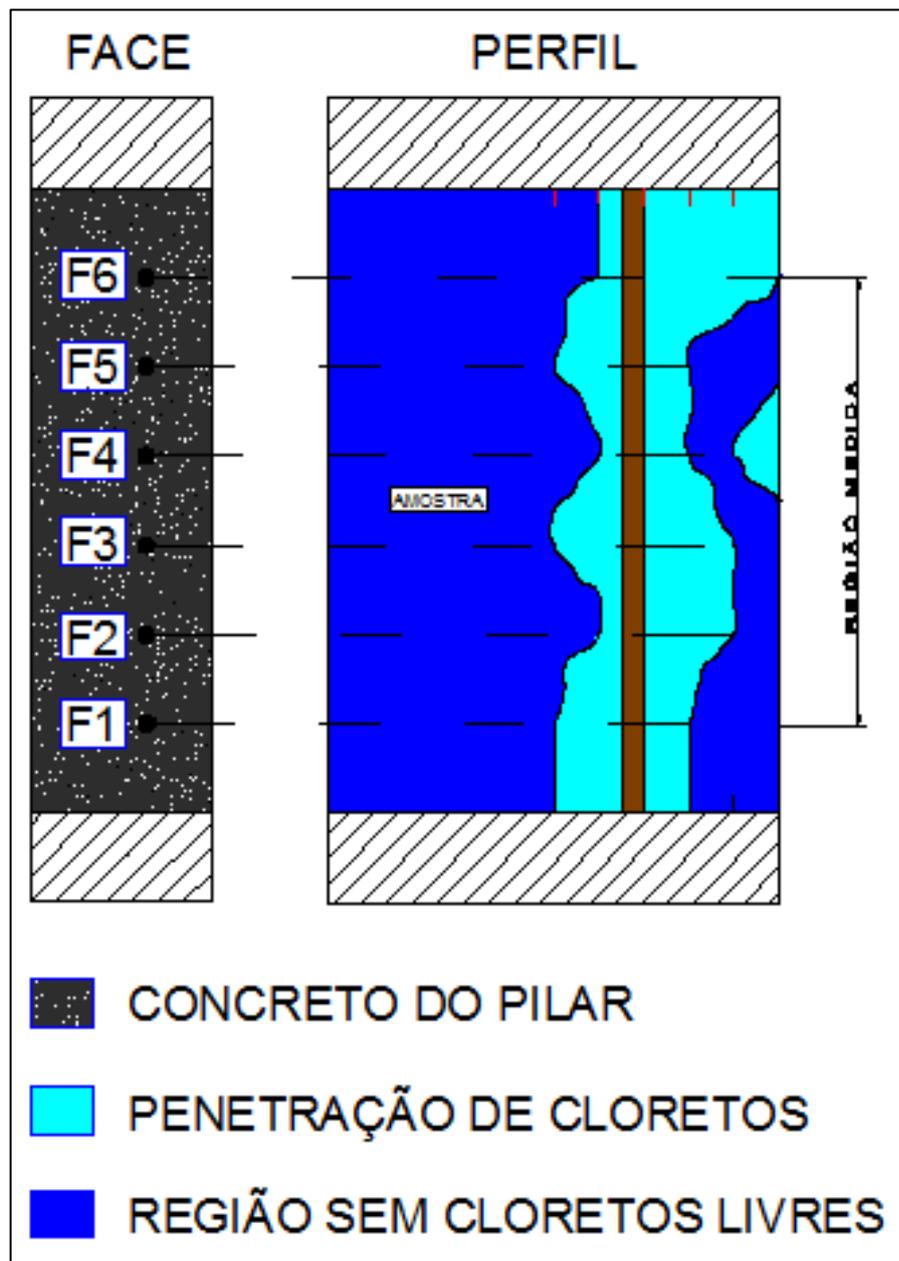
PERFURAÇÕES	0 a 10 (mm)	10 a 20 (mm)	20 a 30 (mm)	30 a 40 (mm)	40 a 50 (mm)
<b>FURO 1</b>	NÃO	NÃO	SIM	SIM	SIM
<b>FURO 2</b>	NÃO	SIM	SIM	SIM	NÃO
<b>FURO 3</b>	NÃO	SIM	SIM	SIM	SIM
<b>FURO 4</b>	SIM	NÃO	SIM	SIM	NÃO
<b>FURO 5</b>	NÃO	NÃO	SIM	SIM	SIM
<b>FURO 6</b>	SIM	SIM	SIM	SIM	NÃO

Fonte: Elaborada pelo autor.

- De acordo com a observação visual das amostras na tabela 5, tem-se que, as profundidades de penetração onde foram encontrados os pigmentos escuros eram partículas de cloreto de prata anteriormente.
- Pela tabela 5 acima também se observa que em algumas das perfurações a profundidade chegou aos 50 mm, porém o recobrimento da armadura é de 30 mm da superfície da face estudada, ou seja, a frente de penetração do cloro está chegando às armações ao longo de parte da estrutura. Pode-se observar também que, como esperado, não existe homogeneidade no nível de penetração dos cloretos, visto que, as condições dos poros capilares responsáveis pelo processo de transporte dos íons cloretos são diferentes dentro da própria estrutura.
- É importante observar que na maioria das perfurações de 0 a 10 mm não apresentaram cloreto de prata, isso se deve ao fato do concreto ser de localização externo a residência, descoberto e suscetível às chuvas. Cascudo (1997) afirma que as concentrações de cloretos na superfície do concreto tende a ser pequena, pois as águas pluviais que possibilitam a molhagem da peça retiram os cloretos impregnados superficialmente.
- A região com maior índice de penetração de cloretos livres corresponde às perfurações 1, 3 e 5. Esse alto valor de profundidade pode ser causado pela presença da fissura existente em toda proximidade de borda da estrutura. Sabe-se que as fissuras são fatores que contribuem para o processo de entrada de cloretos na estrutura, visto que, sua abertura permite a passagem dos íons cloros com maior facilidade, permitindo o acesso a maiores profundidades.

Na figura 41 podemos observar o desenho esquemático resultante da aplicação do método colorimétrico que expressa com maior clareza como está sendo a frente de penetração dos cloretos no pilar analisado.

Figura 41 - Desenho esquemático da frente de penetração.



Fonte: Elaborada pelo autor.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Dentre um dos objetivos desse estudo, que foi produzir uma visão geral sobre o emprego do método colorimétrico por aspersão de nitrato de prata como método preliminar para determinação de patologias em estruturas de concreto chegamos as seguintes conclusões:

- Com as profundidades de penetração medidas para este estudo de caso, o método colorimétrico contribuiu como exame preliminar de avaliação, deixando indícios que a fissura foi causada devido à corrosão da armadura, provenientes da penetração de cloretos.
- O método colorimétrico por aspersão de nitrato de prata se mostrou extremamente aplicável ao pó do concreto, sendo avaliado como um ótimo método para estudo preliminar para verificação de frente de penetração de cloretos.
- O pilar encontra-se com possível armação despassivada necessitando de ensaios mais específicos para viabilizar o melhor tipo de recuperação para a estrutura, de modo que se evite maiores transtornos futuros com gastos bem mais elevados.

## 6 REFERENCIAS

ABNT – **Associação Brasileira de Normas Técnicas**. NBR 6118/2014: Projeto de estruturas de concreto – procedimento. Rio de Janeiro, 2014.

ANDRADE, M. C. **Manual para Diagnóstico de Obras Deterioradas por Corrosão de Armaduras**. Trad. Antonio Carmona e Paulo Helene. São Paulo: Pini, 1992. 104 p.

ARAÚJO, José Milton de. **Curso de concreto armado**. Volume 1. 3ª Ed. Rio Grande: Dunas. 2010. 257 p.

BOTELHO, Manoel; MARCHETTI, Osvaldemar. **Concreto armado eu te amo**. 3ªed. São Paulo: Edgard Blücher, 2002.

CÁNOVAS, M. F. **Patologia e terapia do concreto armado**. Tradução de Maria Celeste Marcondes, Carlos W.F. dos Santos, Beatriz Cannabrava. 1ª Ed. São Paulo: Pini, 1988. 522 p.

Cavalcanti, A. N.; Cavalcanti, G. A. D. (2010), *Inspeção técnica do píer de atracação de Tambaú*. Concreto e construção, v. 57, p. 45-55.

CASCUDO, O. M. **O controle da corrosão de armaduras em concreto: Inspeção e técnicas eletroquímicas**. 1ª Ed. São Paulo: Pini, 1997. 237 p.

DUTRA, Aldo Cordeiro; NUNES, Laerce de Paula. **Proteção catódica: Técnica de combate à corrosão**. 5. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011. 343 p.

GOOGLE. Google Earth. Version X. ano. Nota (nome do local). Disponível em: <site download>. Acesso em: 12 out 2017.

HOLZLE, Luís Roberto Brunad. **Nitrato de prata em ácido clorídrico**. 2013. Disponível em <<https://imagens.tabelaperiodica.org/nitrato-de-prata-em-acido-cloridrico/>>. Acesso em: 14 out. 2017.

FRANÇA, (2011), **Avaliação de cloretos livres em concretos pelo método de aspersão de solução de nitrato de prata**. Dissertação (mestrado), universidade católica de Pernambuco, Recife, Brasil.

FELTRE, Ricardo. **Química**. Volume 2. 6ª Ed. São Paulo: Moderna. 2004. 415 p.

FUSCO, Péricles Brasiliense. **Tecnologia do concreto estrutural: tópicos aplicados**. 1ª Ed. São Paulo: Pini, 2008.

GEMILLE, Enori. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. 1ª Ed. Rio de Janeiro: LTC. 2001. 200 p.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 6ª Ed. Rio de Janeiro: LTC. 2011.

HELENE, P. R. L. **Corrosão em armaduras para concreto armado**. 1 ed. São Paulo: Pini: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1986. 46 p.

HOLZE, Roberto Brudna. **Nitrato de prata em ácido clorídrico**. Disponível em <<https://imagens.tabelaperiodica.org/nitrato-de-prata-em-acido-cloridrico/>>. Acesso em: 11 out. 2017.

JUCÁ, T. R. P. (2002), **Avaliação de cloretos livres em concretos e argamassas de cimento Portland pelo método de aspersão de solução de nitrato de prata**. Dissertação (mestrado), Universidade Federal de Goiás. Goiânia, Brasil.

MOÇAMBIQUE, E. A. **Corrosao de Armadura em Betao Armado**. Monografia (Monografia em Engenharia Civil) - Universidade Jean Piaget de Moçambique. Moçambique. 2013.

MOTA, A. C. M. (2011), **Avaliação da presença de cloretos livres em argamassas através do método colorimétrico de aspersão da solução de nitrato de prata**. Dissertação (mestrado). Escola Politécnica da Universidade de Pernambuco, Recife, Brasil.

NT BUILD 492 – **Concrete, mortar and cement-based repair materials:** chloride migration coefficient from non-steady-state migration experiments, 1999.

ROSSIGNOLO, João Adriano. **Concreto leve estrutural:** produção, propriedades, microestrutura e aplicações. São Paulo: Pini, 2009. 144 p.

SOUZA, Vicente Custódio Moreira de; RIPPER, Thomas. **Patologia, Recuperação e reforço de estruturas de concreto.** São Paulo: Pini, 1998. 255 p.

TRINDADE, Evandro. **Solução de Nitrato de Prata (AgNO<sub>3</sub>) 0,1 M.** 2016. Disponível em < <https://quimicandovzp.com.br/solucao-de-nitrato-de-prata-ago3-01n/>>. Acesso em: 10 out. 2017.

YAZUGI, Walid. **A técnica de edificar.** 10<sup>a</sup> Ed. São Paulo: Pini. 2009. 769 p.