Estudo de técnicas eletroquímicas para recuperação de estruturas. Determinação do teor de cloretos em concretos através da espectrofotometria

Study of electrochemical techniques for the recovery of structures. Determination of chloride content in concretes using spectrophotometry

DOI:10.34117/bjdv7n2-313

Recebimento dos originais: 10/01/2021
Aceitação para publicação: 10/02/2021

Wellington Mazer
Professor Doutor na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – DACOC/UTFPR
Endereço: R. Deputado Heitor Alencar Furtado, 5000, Curitiba, PR, Brazil,
E-mail: wmazer@utfpr.edu.br

Anete Gaspar
Aluna de engenharia civil na Universidade Tecnológica Federal do Paraná – DACOC/UTFPR
Endereço: R. Deputado Heitor Alencar Furtado, 5000, Curitiba, PR, Brazil
E-mail: anetegaspar@alunos.utfpr.edu.br

RESUMO
A corrosão da armadura de aço em estruturas de concreto armado, pela penetração de íons livres de cloreto, é uma das patologias mais severas que a engenharia civil enfrenta. Nesse contexto, o objetivo principal desta pesquisa foi estudar a possibilidade da determinação do teor de cloretos utilizando a espectrofotometria, método até então pouco difundido com essa finalidade. Para isso, foi utilizado o espectrofotômetro IL 593 para leitura dos valores de absorbância de diversas soluções e elaborada uma curva de calibração das concentrações de cloreto versus absorbância. Observou-se nos resultados uma linha de tendência dos gráficos gerados, o que permite a identificação do melhor intervalo de comprimento de onda para a realização dos ensaios.

Palavras-chave: Íons de cloreto. Corrosão. Espectrofotometria.

ABSTRACT
The reinforcement steel corrosion in reinforced concrete structures, due to chloride free ions penetration, is one of the most severe condition faced by civil engineering. In this context, the main goal of this research was to study the possibility of determinating the chlorides content by operating a spectrophotometry, wich is remotely widespread for that purpose so far. In this regard, it was utilized the IL 593 spectrophotometry in order to measure the absorbance values of different solutions, and then it was elaborated a calibration curve of chloride's concentrations versus absorbance. It was observed in the results a trend line of the generated graphics, which allows the identification of the best wavelenght interval to execute the trials.

Keywords: Chloride ions. Corrosion. Spectrophotometry.

1 INTRODUÇÃO

A ação dos íons de cloreto tem sido apontada, segundo Aitcin (2000), como o principal mecanismo de deterioração da armadura nas estruturas de concreto armado. Além de Aitcin (2000), Woodson (2009), Nawy (2008), Mietz (1998), são outros autores que também apresentam o teor de íons cloretos como uma das principais causas de degradação das estruturas de concreto armado.

Após a penetração de íons cloreto em estruturas de concreto, estes íons podem estar combinados com o C_3A formando cloroaluminatos ou permanecem livres nos poros do concreto, sendo estes que participam do processo de corrosão das armaduras.

A penetração de íons cloretos no concreto depende de diversos fatores. Ghazy e Bassuoni (2017) estudaram diferentes tipos de sais contendo cloretos analisando a exposição contínua e ciclos de molhagem e secagem além da adição de cinzas volantes e nanossílica, tendo observado que as adições minerais melhoram a resistência à penetração dos íons cloretos e que os diferentes sais e condições de exposição também influenciam nos danos causados.

Wu et al (2017) estudaram exemplares de concreto de uma estrutura situada no golfo de Beibu de regiões expostas à região atmosférica, respingos e variação de nível de água em diferentes idades e verificaram que a região de respingo apresentou a maior concentração de íons cloretos e que o coeficiente de difusão aparente diminui ao longo do tempo. Isteita e Xi (2017) verificaram a influência da temperatura no coeficiente de difusão de cloretos tendo verificado que o aumento da variação da temperatura conduz a um aumento na variação do coeficiente de difusão de cloretos e que este diminui com o aumento da idade do concreto. Mazer et al (2020) verificaram a influência de diferentes regiões de exposição e diferentes temperaturas em diferentes idades, tendo verificado que a maior penetração de íons cloretos ocorre nas primeiras idades de exposição e que para temperaturas superiores a 20ºC uma maior atividade iônica foi observada conduzindo a uma maior concentração de cloretos e os autores também observaram uma maior concentração de íons na região submersa devido ao contato direto com o cloreto de sódio.

Considerando a influência dos diversos fatores tanto ambientais quanto do concreto, é de suma importância o estudo de métodos para a determinação da concentração de cloretos no concreto. Nesse sentido, Pilvar et al (2015) apresentaram uma modificação no teste rápido de permeabilidade do concreto a cloretos. Zhang et al (2019) determinaram a concentração de cloretos utilizando a emissão de radicais através da espectroscopia de ruptura induzida por laser acoplada com regressão de mínimos

quadrados parcial. Outra técnica que pode ser utilizada é a espectrofotometria, que consiste em um método de análise baseado em medidas de absorção de radiação eletromagnéticas, sendo que na análise espectrofotométrica a fonte de radiação emite ondas eletromagnéticas até a região do ultravioleta (HAAR, 2007).

As leis que regem a absorção de luz por substâncias são conhecidas como Lei de Lambert e Lei de Beer. Lambert verificou que quanto maior for a intensidade da luz, maior será sua taxa de diminuição com a espessura de um meio transparente, considerando uma luz monocromática atravessando um meio transparente. Esta lei é apresentada nas equações 1 e 2. (VOEGEL, 1992).

$$-\frac{dI}{dl} = \kappa I \quad (1)$$

onde I é a intensidade de luz incidente com determinado comprimento de onda, l é a espessura do meio e k é um fator de proporcionalidade. Integrando a equação (1) e fazendo $I = I_0$ e $l = 0$, tem-se:

$$I_t = I_{0e^{-\kappa l}} \quad (2)$$

onde I_0 é a intensidade de luz incidente, I_t representa a intensidade de luz transmitida, l é a espessura do meio e k é uma constante que depende do comprimento de onda.

Beer estudou o efeito da transmissão ou absorção de luz em soluções com diferentes concentrações de um constituinte em uma solução, verificando o mesmo efeito que Lambert, ou seja, que a intensidade de luz diminui com o aumento da concentração de um produto. Esta lei é representada pela equação 3. (VOEGEL, 1992).

$$I_t = I_0 e^{-\kappa' c} \quad (3)$$

onde c é a concentração da solução e k' é uma constante.

A associação das equações (2) e (3) conduz à Lei de Beer-Lambert, que constitui a equação fundamental da espectrofotometria, dada pela equação 4 (VOEGEL, 1992).

$$I_t = I_0 10^{-acl} \quad (4)$$

onde o valor de a é um fator característico do comprimento de onda da radiação e da natureza do material absorvedor, tanto do solvente quanto do soluto, dependendo das unidades da concentração e é chamado de absortividade.

O processo de absorção de energia ocorre ao nível molecular. Cada molécula caracteriza-se por possuir níveis de energia moleculares quantizados, os quais podem ser ocupados pelos elétrons das moléculas. A absorção da radiação ocorre quando a energia por ela transportada, que depende do comprimento de onda da radiação, é igual à diferença entre dois níveis de energia da molécula, sendo a energia da radiação transferida para a molécula. Como moléculas de diferentes substâncias possuem diferentes níveis moleculares de energia, a absorção de energia das diversas substâncias é diferente. (HAAR, 2007).

Desta forma, é possível verificar a intensidade de luz absorvida por uma substância, em função dos comprimentos de onda da radiação, e construir uma curva denominada "espectro de absorção" da substância. Após a definição do espectro de absorção da substância, é possível determinar a quantidade da substância existente em uma solução. (HAAR, 2007).

Para a utilização deste ensaio, preparam-se soluções com diferentes concentrações conhecidas, construindo-se uma curva de calibração com a quantidade de luz absorvida em relação à concentração de, por exemplo, íons Cloreto. Ao ensaiar a amostra, mede-se a quantidade de luz absorvida, e no gráfico de calibração determina-se a concentração da espécie iônica.

Nesse contexto, o objetivo principal desta pesquisa foi estudar a possibilidade da determinação do teor de cloretos em amostras de concreto utilizando a espectrofotometria, método até então pouco difundido com essa finalidade.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

Para realizar os ensaios em laboratório foram utilizados os seguintes materiais e equipamentos: espectrofotômetro IL 593, balança analítica 210g modelo M214Ai com precisão de 0,0005 gr, aparelho pHmetro, nitrato de prata, cloreto de sódio, água destilada, ácido nítrico.

Figura 1. Espectrofotômetro IL 593.



Fonte: Os autores (2020).

2.2 MÉTODOS

Inicialmente foi preparada a curva de calibração, sendo utilizada uma solução com 50ml de água destilada com uma concentração de 0,001% de cloreto, que corresponde a 0,005g de cloreto de sódio, e 10 ml de ácido nítrico. A mistura foi aquecida até 50ºC e após o resfriamento para temperatura ambiente foram feitas leituras de absorbância nos comprimentos de onda (λ em nm) de 200, 250, 300 - faixa de raios ultravioletas, utilizada a cubeta de quartzo - e 350, 500, 750, 1000 - na região visível com a cubeta de vidro.

O mesmo procedimento foi realizado para concentrações de cloreto de sódio de 0,001%, 0,005%, 0,01%, 0,05%, 0,1%, 0,2%, 0,5% e 1% (0,005 g, 0,025 g, 0,05 g, 0,25 g, 0,5 g, 1 g, 2,5g e 5 g respectivamente).

Considerando que a concentração crítica de íons cloreto em concreto armado sugerido pela NBR 12655 (ABNT, 2006) apresentar teores máximos de íons cloreto em relação à massa de cimento para estruturas expostas ao ambiente marinho de 0,15%, escolheu-se o intervalo de 0,001% a 1% para a realização dos ensaios. E os comprimentos de onda foram definidos de modo que fossem realizadas leituras em ambos espectros.

A segunda fase dos ensaios consistiu em, para cada dosagem determinada, preparar a solução, aquecer até a temperatura de 50°C, leitura da absorbância, adição de 10 ml de ácido nítrico e nitrato de prata até todo o cloreto ser precipitado como cloreto de prata e nova leitura da absorbância. O objetivo dessa etapa foi traçar um gráfico de tendência de cada concentração e compará-lo com o obtido pelos métodos convencionais.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 1 são apresentados os resultados de absorbância obtidos no ensaio da primeira solução efetuada, apenas com a adição de ácido nítrico, para a escolha comprimento de onda mais adequado para os próximos ensaios, ou seja, possuir maior

absorbância. A absorbância foi encontrada a partir da leitura do espectrofotômetro para todas as concentrações pré determinadas.

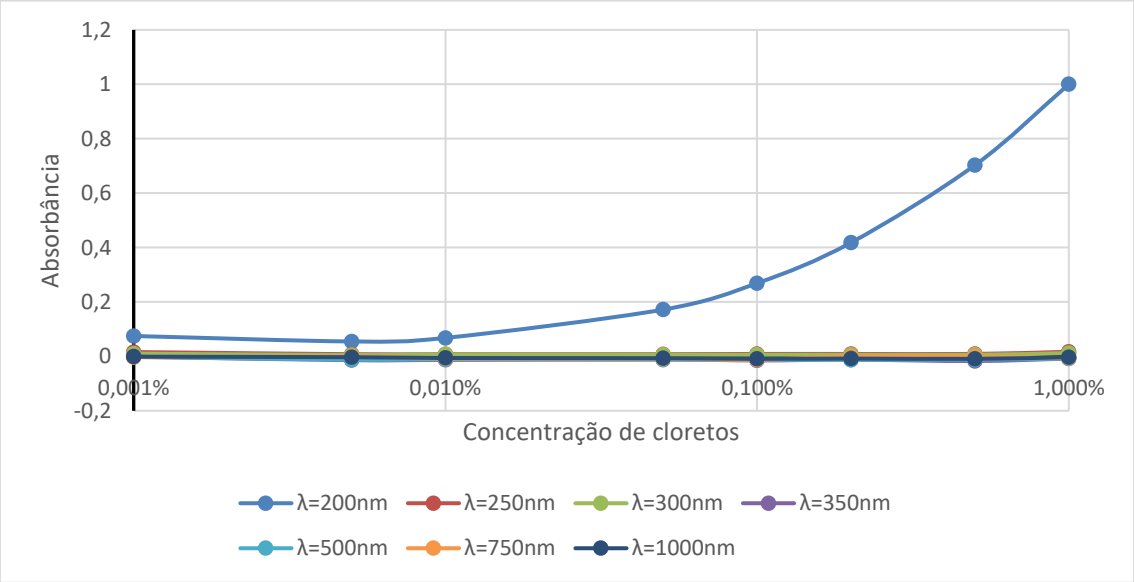
Tabela 1 - Resultados para determinação do comprimento de onda da primeira solução.

(nm)	0,001% 0,005g	0,005% 0,025g	0,01% 0,05g	0,05% 0,25g	0,1% 0,5 g	0,2 % 1 g	0,5 % 2,5 g	1,0 % 5,0 g
000	0,075	0,055	0,068	0,172	0,269	0,418	0,703	1,001
500	0,016	0,008	0,008	0,008	0,009	0,009	0,009	0,017
000	0,010	0,005	0,007	0,006	0,006	0,006	0,006	0,012
500	-0,001	-0,014	-0,013	-0,011	-0,015	-0,012	-0,017	-0,008
000	-0,002	-0,012	-0,011	-0,012	-0,013	-0,012	-0,012	-0,008
500	-0,003	-0,001	-0,008	-0,009	-0,012	-0,001	-0,001	-0,006
000	-0,001	-0,003	-0,006	-0,007	-0,009	-0,008	-0,009	-0,003

Fonte: Os autores (2020).

A representação gráfica dos valores de comprimento de onda versus absorbância é denominada espectro de absorção e está representado na Figura 2.

Figura 2. Espectro de absorção



Considerando os diversos comprimentos de onda estudados, apenas o comprimento de 200nm diferentes absorbâncias para as diferentes concentrações de cloretos.

Para a segunda solução, onde além do ácido nítrico também foi adicionado nitrato de prata para a formação de cloreto de prata, os resultados de absorbância estão apresentados na Tabela 2.

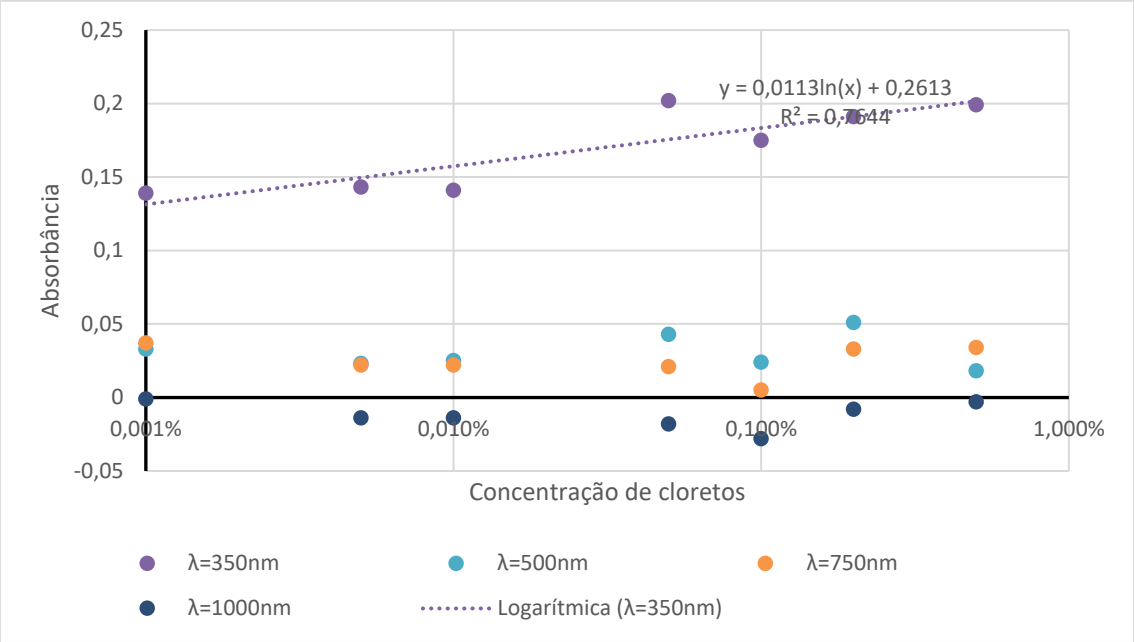
Tabela 2 - Resultados para determinação do comprimento de onda da segunda solução.

(nm)	0,001%	0,005%	(0,01%	(0,05%	(0,1%	(0,2 %	(0,5 %
	0,005g	0,025g	(0,05g	(0,25g	(0,5 g	1 g	2,5 g
00	2,497	2,806	3,000	2,804	3,000	3,000	(0,649
50	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
00	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
50	0,139	0,143	(0,141	(0,202	(0,175	(0,191	(0,199
00	0,033	0,023	(0,025	(0,043	(0,024	(0,051	(0,018
50	0,037	0,022	(0,022	(0,021	(0,005	(0,033	(0,034
000	-0,001	-0,014	-0,014	-0,018	-0,028	-0,008	-0,003

Fonte: Os autores (2020).

Na Tabela 2 é possível observar que os comprimentos de onda iniciais do espectro ultravioleta não apresentam resultados factíveis pois a adição do nitrato de prata na solução para a formação do cloreto de prata absorveu toda a luz deste espectro, por este motivo os três primeiros espectros não foram analisados, como apresentado na Figura 3.

Figura 3. Espectro de absorção da segunda amostragem.



Fonte: Os autores (2020).

Na Figura 3 é possível observar que o comprimento de onda de 350 nm pode representar a concentração de cloretos em soluções onde foi adicionado o nitrato de prata para a formação de cloreto de prata. Para este comprimento de onda foi possível ajustar uma curva logarítmica com coeficiente de correlação 0,7644, indicando um bom ajuste.

4 CONCLUSÕES

A presente pesquisa teve como objetivo verificar a possibilidade da determinação do teor de cloretos em amostras de concreto utilizando a técnica de espectrofotometria. Com base nos resultados obtidos foi possível observar que o composto solubilizado interfere no comprimento de onda a ser utilizado, sendo que com a presença apenas de íons cloretos o comprimento de onda no espectro do ultravioleta se apresentou mais viável, porém com a adição de nitrato de prata para a formação de cloreto de prata foi necessário utilizar comprimentos de onda próximo ao início do espectro visível.

Os resultados obtidos indicam a viabilidade de utilizar a técnica de espectrofotometria para determinar a concentração de cloretos em soluções, tendo sido determinada uma curva de concentração para amostras de soluções que contém íons cloretos dissolvidos e outra curva de concentração para amostras com a formação de cloreto de prata.

A continuidade da pesquisa se dará com a dissolução de amostras de concretos contaminadas com cloretos e a determinação do teor de cloretos existente nas amostras

por técnicas de titulometria potenciométrica, método de Volhard e a comparação com as curvas de concentração construídas.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo incentivo à pesquisa nas universidades brasileiras.

REFERÊNCIAS

AITCIN, P. C. **Concreto de Alto Desempenho**. 1ª edição. São Paulo: Pini, 2000. 667p.

Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, NBR 12655: Concreto de cimento Portland - Preparo, controle e recebimento - Procedimento, versão 2006.

GHAZY, A.; BASSUONI, M. T. Resistance of concrete to different exposures with chloride-based salts. **Cement and Concrete Research,** v. 101, p. 144–158, 2017.

HAAR, E. Notas de aulas. Disponível em: http://euclides.if.usp.br/~ewout/ensino/. Acessado em fevereiro de 2007.

ISTEITA, M.; XI, Y. The effect of temperature variation on chloride penetration in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 156, p. 73–82, 2017.

MAZER, W.; LIMA, M. G.; MEDEIROS-JUNIOR, R. A.; WICKZICK, L. F. S. Chloride ingress into concrete under diferente conditions of temperature and marine zones. **Magazine of Concrete Research**, https://doi.org/10.1680/jmacr.19.00451

MIETZ, J. **Electrochemical Rehabilitation Methods for Reinforced Concrete Structures**. CRC Press; 1st edition, 1998.

NAWY, E. G. **Concrete Construction Engineering Handbook**. CRC Press; Second Edition. 2008.

PILVAR, A.; RAMEZANIANPOUR, A. A.; RAJAIE, H. New method development for evaluation concrete chloride ion permeability. **Construction and Building Materials**, v. 93, p. 790–797, 2015.

VOEGEL, A. I., **Análise Química Quantitativa**. 5ª edição, LTC, Rio de Janeiro, 1992.

WOODSON, R. D.; **Concrete Structures: Protection, Repair and Rehabilitation**. Butterworth-Heinemann; 1st edition, 2009.

WU, L.; LI, W.; YU, X. Time-dependent chloride penetration in concrete in marine environments. **Construction and Building Materials**, v. 152, p. 406–413, 2017.

ZHANG, W.; ZHOU, R.; YANG, P.; LIU, K.; YAN, J.; GAO, P.; TANG, Z.; LI, X.; LU, Y.; ZENG, X. Determination of chlorine with radical emission using laser-induced breakdown spectroscopy coupled with partial least square regression. **Talanta**, v. 198, p. 93–96, 2019.