2020 ENTAC
XVIII Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído
Futuro da Tecnologia do Ambiente Construído e os Desafios Globais
Porto Alegre, 4 a 6 de novembro de 2020

ANÁLISE DE RESISTÊNCIA E ATAQUE POR CLORETOS EM CONCRETOS COM ADIÇÃO DE METACAULIM

MELO, Rodrigo Henryque Reginato Quevedo (1); COMPARSI, Taís Damian (2); BONSEMBIANTE, Francieli Tiecher (3)

(1) IMED, rodrigohquevedo@gmail.com
(2) IMED, taiscomparsi@hotmail.com
(3) IMED, francieli.bonsembiante@imed.edu.br

RESUMO

Estruturas de concreto armado estão dispostas a manifestações patológicas em decorrência da corrosão, principalmente quando expostas a ambientes agressivos, com elevada presença de cloretos. O Brasil possui uma extensa costa marítima, com grandes cidades portuárias, de modo que é fortemente afetado por fenômenos patológicos derivados da corrosão. Desse modo, o presente trabalho objetivou avaliar a penetração de cloretos em corpos de prova de concreto com adição de metacaulim, submetidos a ambientes agressivos, simulando locais marítimos, sendo essa penetração avaliada através do método colorimétrico de aspersão de nitrato de prata, aliado ao ensaio do "falso positivo". Conclui-se que adição de metacaulim como substituição parcial do cimento Portland demonstra potencial para a proteção de concretos contra a ação dos cloretos, além de apresentar benefícios quanto a resistência mecânica do concreto.

Palavras-chave: *Concreto, durabilidade, ataque por cloreto, metacaulim.*

ABSTRACT

Reinforced concrete structures are prone to pathological manifestations due to corrosion, especially when exposed to aggressive environments, with high presence of chlorides. Brazil has an extensive seacoast with large port cities, so it is strongly affected by pathological phenomena derived from corrosion. Thus, the present paper aimed to evaluate the penetration of chlorides in concrete specimens with metakaolin addition, submitted to aggressive environments, simulating marine locations, this penetration was evaluated by the silver nitrate colorimetric spray method, allied to the "false positive" test. It was concluded that the addition of metakaolin as a partial replacement of Portland cement demonstrates potential for the protection of concrete against the action of chlorides, besides having benefits regarding the mechanical strength of concrete.

Keywords*: Concrete, durability, chloride attack, metakaolin.*

1 INTRODUÇÃO

O concreto armado é um dos materiais estruturais mais importantes para a construção civil. Entretanto, como em toda estrutura que faz uso de componentes metálicos, é suscetível à corrosão. As estruturas de concreto armado, quando acometidas pelo fenômeno da corrosão, têm sua vida útil diminuída, já que este se trata de um mecanismo de deterioração que afeta diretamente sua durabilidade. Visto que, segundo Gentil (1982), a corrosão pode ser entendida como a

deterioração de um material, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos. Os efeitos dessa patologia são agravados por diversas variáveis, como temperatura, ambiente em que a estrutura está exposta, materiais empregados, relação água/cimento e cobrimento das armaduras (PONTES, 2006; SILVA, 2010).

O fenômeno da despassivação das armaduras ocorre, essencialmente, por dois motivos, devido à redução da alcalinidade do concreto, ocasionada pela carbonatação; ou pela presença de cloretos, que mesmo com o pH elevado dissolve o filme passivador da armadura pontualmente, formando pites de corrosão, reduzindo a seção transversal da barra e diminuindo sua capacidade portante. A corrosão induzida por cloretos a principal fonte de deterioração em estruturas de concreto armado, particularmente em estruturas marinhas e pontes (FRANÇA, 2011).

Melhorias constantes no processo construtivo buscam reduzir ao máximo manifestações patológicas nas construções, aliado às preocupações ambientais causadas pela extração de matérias primas e emissão de CO_2 na produção do cimento Portland, surgem como alternativa as adições minerais, tendo em vista a redução do uso de cimento aliada ao aumento na durabilidade dos concretos. Nesse contexto surge o metacaulim (MK), que é um material cimentício suplementar com alta atividade pozolânica, cuja aplicação em estruturas de concreto data da década de 1960, durante a construção da barragem de Jupiá, no Brasil (FIGUEIREDO, 2014).

A difusão de cloretos através do concreto depende, principalmente, da microestrutura do concreto, de sua hidratação e da capacidade de fixação desses íons. O MK afeta a microestrutura e o processo de hidratação do concreto, a fim de melhorar a resistência aos cloretos. Estudos com adição de MK indicaram o refinamento da estrutura de poros, a formação de géis C-S-H extras por reação pozolânica e a imobilização de cloreto por formação de sal de Friedel (ZIBARA, 2008; CASSAGNABERE, 2009).

A durabilidade das construções é avaliada preferencialmente através de ensaios não destrutivos, como inspeções visuais, associadas a ensaios de campo e laboratório. Para a verificação da presença de cloretos, não há um consenso quanto aos métodos de análise *in loco*, sendo a aspersão de nitrato de prata ($AgNO_3$) uma alternativa de fácil aplicação, baixo custo e permite avaliações *in loco*. O Brasil possui uma extensa costa marítima, com grandes cidades portuárias, de modo que é fortemente afetado por fenômenos patológicos derivados da corrosão de armadura, ligado ao ataque de íons cloreto. Desse modo, objetivou-se verificar os efeitos da frente de penetração de cloretos em concretos com e sem adição de MK, através do método colorimétrico de aspersão de nitrato de prata.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para avaliar o efeito da utilização de metacaulim no concreto no que se refere à penetração de cloretos, foi elaborado um programa experimental envolvendo três diferentes concretos. Um concreto de referência, sem substituição da adição mineral; e outros dois, com substituição de 5% e 10% de cimento por metacaulim, respectivamente. Para avaliação da penetração de cloretos foi utilizado o método colorimétrico de aspersão de nitrato de prata, aliado ao teste de "falso positivo", para mensurar a profundidade de penetração dos cloretos no concreto. Além disso, foi verificado a resistência dos mesmos, após 28 e 42 dias.

2.1 Materiais

Para confecção dos concretos nesta pesquisa o aglomerante empregado foi o CP V-ARI, cujas características químicas são apresentadas na Tabela 1. Este cimento foi escolhido pela ausência de adições pozolânicas em sua composição.

Tabela 1: Características dos cimentos

Propriedade químicas determinada	**Notação química**	**Cimento CP V-ARI**	
		Valores encontrados (%)	**Exigências ABNT NBR 16697:2018**
Perda ao fogo		3,62	≤ 6,50
Resíduo insolúvel		0,81	≤ 3,50
Óxidos			
Dióxido de silício	SiO2	19,28	-
Óxido de alumínio	Al2O3	4,46	-
Óxido de cálcio	CaO	61,86	-
Óxido de ferro	Fe2O3	3,00	-
Óxido de magnésio	MgO	2,59	≤ 6,50
Óxido de cálcio livre	CaO	0,97	-
Trióxido de enxofre	SO3	2,95	≤ 4,50

Fonte: Fabricante, 2019

O agregado miúdo empregado foi a areia natural quartzosa, proveniente da cidade de Santa Maria/RS. Já o agregado graúdo utilizado para produzir os concretos foi brita de origem basáltica. Suas características são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Características dos agregados.

Propriedades	**Agregado Miúdo**	**Agregado Graúdo**
Massa Unitária (g/cm³)	1,53	1,46
Massa Específica (g/cm³)	2,62	2,63
Dimensão Máxima	2,36 mm	19 mm
Módulo de Finura	1,78	6,81

Fonte: Próprio autor, 2020.

2.2 Produção dos concretos

Foram confeccionados 36 corpos de prova cilíndricos de concreto utilizando adição de metacaulim em proporções de 5% e 10% da massa total de cimento, além do concreto de referência, sem adição de MK. O traço adotado em massa foi de 1:2:3 (cimento:areia:brita), com relação a/c de 0,7 não sendo utilizado aditivos superplastificantes à mistura. Após 24 horas em temperatura ambiente os corpos de prova foram desmoldados, identificados e armazenados dentro de dois tanques, sendo um com água saturada em cal, de acordo com a NBR 9479 (ABNT, 2006) e outro com água saturada de cloreto de sódio (NaCl), a fim de simular em laboratório o ambiente marítimo. Os corpos de prova permaneceram nessas condições durante 28 e 42 dias, totalizando assim 28 e 42 dias, respectivamente, de cura úmida ou exposto a um ambiente agressivo, sujeito ao ataque de cloretos.

2.3 Métodos

Realizou-se uma campanha experimental que permitiu analisar o comportamento do concreto com adição de metacaulim exposto à ambiente marítimo simulado, com elevada presença de cloretos, além de também avaliar a influência desta pozolana no desempenho mecânico do concreto. Foram executados ensaios de resistência à compressão axial, segundo a NBR 5739 (ABNT, 2018), avaliação da penetração de cloretos no concreto ao longo do tempo, através da aspersão de nitrato de prata,

seguindo-se a metodologia apresentada por Real *et al*. (2015) e análise de "falso verdadeiro", segundo o método descrito por Medeiros *et al.* (2018). As análises foram realizadas nas idades de 28 e 42 dias, neste período os corpos de prova, expostos aos cloretos, ou em cura úmida, ficaram armazenados em ambiente de laboratório, protegidos de incidência solar, ventos e umidade externa. O detalhamento dos métodos empregados pode ser observado na sequência deste item do trabalho.

2.3.1 Resistência à compressão

Foram realizados ensaios de resistência à compressão nas idades de 28 e 42 dias, nos corpos de prova cilíndricos de cada situação, estudada à compressão axial, seguindo as prescrições de ensaio da norma NBR 5739 (ABNT, 2018).

2.3.2 Ataque de cloretos

Os corpos de prova expostos ao ataque por cloretos foram submetidos à um ambiente marítimo simulado, permanecendo em contato direto com solução de 10% de cloreto de sódio, em massa, em uma água à temperatura ambiente.

2.3.3 Método colorimétrico empregando AgNO3

Para avaliar a penetração de íons cloreto, foram moldados corpos de prova cilíndricos (100 mm x 200 mm), que foram rompidos por compressão diametral nas mesmas idades do ensaio de resistência à compressão, 28 e 42 dias, de acordo com a NBR 7222 (ABNT, 2011). Na face fraturada dos corpos de prova foi feita aspersão de solução de nitrato de prata (0,015 M).

Quando a solução de nitrato de prata é aspergida na superfície do concreto, ocorre uma reação fotoquímica, onde existe a presença de cloretos livres ocorre a formação de um precipitado branco de cloreto de prata. Na região sem cloretos ou com cloretos combinados, ocorre a formação de um precipitado marrom, o óxido de prata. Porém, devido ao fato que a penetração de cloretos ser irregular, podem ser marcadas as medidas de profundidade de ingresso dos cloretos (MECK & SIRIVIVATNANON, 2003; FRANÇA, 2011; MOTA, 2011).

Neste contexto a NT BUILD 492 (2000) recomenda realizar sete medidas a cada 10 mm, sendo o resultado a média entre todas elas. No caso de impossibilidade de leitura pela presença de agregados, deve-se alterar o ponto de medição ou ignorar esta profundidade se houver outras cinco válidas. Esta metodologia foi empregada no presente estudo.

2.3.4 Teste do "falso positivo"

Conforme descrito por Medeiros *et al*. (2018), durante o ensaio colorimétrico na região onde há cloretos livres, ocorre a reação química (1). Porém, na presença de carbonatos também pode ocorrer a formação de um precipitado branco, conforme indica a reação (2).

$$AgNO_3 + Cl^- \rightarrow AgCl \downarrow + NO_3 \Rightarrow branco \qquad (1)$$

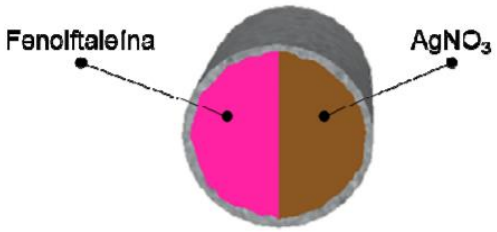
$$2Ag^+ + CO_3^{2-} \rightarrow Ag_2CO_3 \downarrow \Rightarrow branco \qquad (2)$$

Desse modo, recomenda-se a utilização da técnica de realcalinização do material cimentício antes da aplicação do método colorimétrico (JUCÁ, 2002), pois caso o concreto esteja carbonatado e sem contaminação por cloretos o ensaio irá resultar

em falso positivo.

Para verificar a possível ocorrência do "falso positivo", foi realizado um ensaio a fim de confirmar a sua ocorrência. Para isso foram utilizados os corpos de prova mantidos em cura úmida, sem exposição ao ataque por cloretos. Após realização do ensaio de compressão, os corpos de prova foram seccionados ao meio e aplicou-se fenolftaleína por meio de asperção em metade de uma das faces recém-fraturada, na outra metade, aspergiu-se a solução de nitrato de prata na concentração de 0,015 mol/L. Conforme apresentado na Figura 4.

Figura 4: Ilustração do teste de "falso positivo"



Fonte: Medeiros *et al.*, 2018

Quando se faz uso de aspersão de solução de nitrato de prata, o concreto carbonatado pode mascarar a identificação da penetração do cloreto, por isso, o método de aspersão de solução de $AgNO_3$ não é consagrado em trabalhos de campo, como acontece com a aspersão de fenolftaleína, classicamente utilizada nos diagnósticos de corrosão de armaduras pela frente de carbonatação.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Resistência à compressão

Os valores médios de resistência à compressão dos concretos, aos 28 e 42 dias, são apresentados na Tabela 4. Verifica-se que os concretos sem adição de metacaulim apresentam decréscimo em sua resistência mecânica para ambas as idades, o que se justifica devido ao ataque de cloretos, visto que os corpos de prova de referência que não estavam em ambiente agressivo não apresentaram diferença expressiva para essa propriedade.

Tabela 4: Resistencia média à compressão

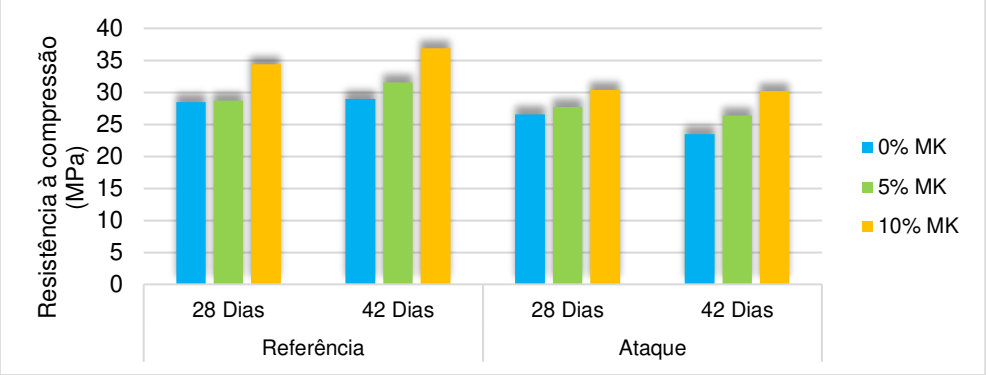
Mistura	**Resistência à compressão (MPa)**	
	28 Dias	**42 Dias**
Referência MK = 0%	28,51	28,96
Referência MK = 5%	28,69	31,59
Referência MK = 10%	34,36	36,89
Ambiente agressivo MK = 0%	26,53	23,48
Ambiente agressivo MK = 5%	27,69	27,69
Ambiente agressivo MK = 10%	30,35	30,25

Fonte: Próprio autor, 2020

A Figura 5 evidencia que a resistência à compressão dos concretos com 5% de adição pozolânica apresentaram resultados semelhantes para os corpos de prova expostos à solução de cloreto de sódio, independentemente do tempo de exposição. Entretanto, para o mesmo percentual de MK, os resultados obtidos foram aproximadamente 4% inferiores em relação ao concreto referência aos 28 dias, e 16% em relação aos 42 dias que não estavam em ambiente agressivo. Já os concretos

com 10% de adição de MK, mesmo expostos ao ataque de cloretos, mantiveram a resistência média muito semelhantes para ambas as idades, 28 e 42 dias, no caso dos corpos de prova que estavam em ambiente sem ataque de cloretos, observou-se um acréscimo na resistência mecânica.

Figura 5: Valores de resistência a compressão 28 e 42 dias.



Fonte: Próprio autor, 2020.

Dos resultados obtidos percebe-se a tendência do benefício da substituição de parte do cimento por metacaulim em relação à resistência mecânica à compressão, uma vez que, de modo geral houve ganhos de resistência. Essas afirmações são corroboradas pela análise de variância (ANOVA) dos resultados de resistência à compressão, apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Análise de variância (ANOVA) da resistência dos concretos ensaiados.

Fonte	**DF**	**SS**	**MS**	**F**	**P**
Idade	1	13,083	13,0833	2,35	0,142
Adição	2	114,084	57,0421	10,26	0,001
Interação	2	8,866	4,4330	0,80	0,466
Erro	18	100,075	5,5597		
Total	23	236,108			

S = 2,358 R - Sq = 57,61% R - Sq(adj) = 45,84%

Fonte: Próprio autor, 2020.

Através ANOVA dos resultados de resistência à compressão pode-se afirmar, com 95% de confiabilidade, que a utilização da adição de metacaulim, em substituição parcial ao cimento Portland, promove efeito significativo sobre os resultados de resistência. Ao passo que a variável idade e a interação entre idade e teor de MK não apresentam efeito significativo para essa propriedade.

3.2 Análise da frente de cloretos pelo método colorimétrico

O desenvolvimento do método colorimétrico por aspersão de nitrato de prata teve início na Itália, em 1970, por Collepardi. Este é um método qualitativo para identificar a presença de cloretos livres em materiais com base cimentícia (FRANÇA, 2011; MOTA, 2011). A principal aplicação do método colorimétrico é a determinação da profundidade da frente de penetração de cloretos que ingressam no concreto pelos fenômenos da absorção associada a difusão.

A aspersão de nitrato de prata forneceu um resultado visual (Figura 6), onde foi possível identificar e mensurar a profundidade do avanço da frente de cloretos através de medidas propostas na NT Build 492:2000, conforme descrito no item 2.3.3.

Figura 6: Profundidade de penetração de íons cloreto.



Fonte: Próprio autor, 2020.

A partir de sete medidas feitas, a cada 10 mm, em cada corpo de prova ensaiado, foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Penetração de cloretos média, avaliada pela aspersão de nitrato de prata.

Adição de MK	**Média do ataque lateral (mm)**	
	28 Dias	**42 Dias**
0%	27,9	28,4
5%	26,1	26,3
10%	24,6	24,8

Fonte: Próprio autor, 2020.

Os resultados obtidos com a aspersão do nitrato de prata nos corpos de prova submetidos ao ataque de cloretos, evidenciam que os concretos que possuem adição de metacaulim foram mais resistentes ao ataque dos cloretos. A mistura com substituição de 10% apresentou uma diminuição na penetração de 12% em relação ao concreto sem adição, já para a mistura contendo 5% de MK a redução foi de 7%.

3.3 Teste do "falso positivo"

Realizou-se o ensaio do "falso positivo" nos corpos de prova que não estavam submetidos ao ambiente com solução de cloreto de sódio, a fim de verificar se haveria influência de possível frente de carbonatação como interferência ao resultado do teste de aspersão de nitrato de prata. Desse modo, aplicou-se fenolftaleína em metade do corpo de prova, e nitrato de prata na outra metade, conforme apresentado na Figura 7.

Figura 7: Teste do "falso positivo"



Fonte: Próprio autor, 2020

Sabe-se que o método de aspersão de solução de nitrato de prata, quando usado em trabalhos que envolvem ensaios de migração de cloretos, onde o concreto sai do processo de cura e é submetido ao ensaio, a aplicação do método colorimétrico é factível, pois os corpos de prova não estão carbonatados e a medida de penetração de cloretos pela mudança de cor é válida (LUPING e NILSSON, 1992; MEDEIROS, 2008; MEDEIROS *et al.*, 2009; MEDEIROS *et al.*, 2013), no entanto, a fim de eliminar possíveis dúvidas o teste foi empregado nesta pesquisa, comprovando que

não houve a interferência da carbonatação dos concretos no teste colorimétrico com nitrato de prata. Porém, em estruturas reais, que necessitem passar por inspeção in loco, o método é considerado ineficiente devido ao fato de que estas estruturas apresentam certo avanço da frente de carbonatação associada, ou não, à contaminação por cloretos (MEDEIROS *et al*., 2013; MEDEIROS JUNIOR *et al.,* 2015).

4 CONCLUSÃO

Conclui-se que a adição de metacaulim como substituição parcial do cimento Portland demonstra potencial para a proteção de concretos contra a ação dos cloretos, pois permite o refinamento da estrutura da matriz cimentícia, além da fixação dos íons cloreto através do sal de Friedel. Desse modo é capaz de retardar o início da corrosão das armaduras, aumentando a durabilidade das estruturas. A utilização do metacaulim permite também reduzir a quantidade de aglomerante no concreto, mantendo a resistência mecânica, ou até elevando-a. Assim, verifica-se que o uso do MK gera benefícios técnicos, econômicos e ambientais, por reduzir no consumo de cimento Portland e, ainda assim, elevar a resistência mecânica da estrutura. O estudo também permitiu concluir que os concretos com adição de metacaulim resultaram em penetração de cloretos inferior, comparativamente ao concreto comum sem adição, desse modo foi possível concluir que além dos benefícios à resistência mecânica, a adição de metacaulim também apresenta potencial para reduzir o ataque de cloretos em estruturas de concreto.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT NBR 9479: Argamassa e concreto - Câmaras úmidas e tanques para cura de corpos-de-prova. Rio de Janeiro, 2006.

____ ABNT NBR 5739: Concreto - Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2018.

CASSAGNABERE, F., ESCADEILLAS, G., Mouret, M. Study of the reactivity of cement/ metakaolin binders at early age for specific use in steam cured precast concrete, Constr. Build. Mater. 775–784, 2009.

FIGUEIREDO, C. P., Santos, F. B., Cascudo, O., Carasek, H., Cachim, P., & Velosa, A. et al. The role of metakaolin in the protection of concrete against the deleterious action of chlorides. Revista IBRACON de Estruturas e Materiais, v. 7, n. 4, p. 685-708, 2014.

FRANÇA, C. B. de. Avaliação de cloretos livres em concretos pelo método de aspersão de solução de nitrato de prata. 2011. Dissertação (Mestrado). Universidade Católica de Pernambuco, Recife, 2011.

GENTIL, V. Corrosão. Guanabara Dois, Rio de janeiro. 2ª.ed., 1982.

JUCÁ, T. R. P. 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, 2002.

LUPING, T.; NILSSON, L. Rapid Determination of the chloride diffusivity in concrete by applying an electrical field. ACI Materiais Journal, v. 89, n. 1, p. 49-53, 1992.

MECK, E.; SIRIVIVATNANON, V. Field indicator of chloride penetration depth. Cement and Concrete Research, 2003.

MEDEIROS JUNIOR, R. A.; LIMA, M. G.; BRITO, P. C.; MEDEIROS, M. H. F. Chloride penetration into concrete in an offshore platform-analysis of exposure conditions. Ocean Engineering, v. 103, p. 78-87, 2015.

MEDEIROS, M. H. F. Contribuição ao estudo da durabilidade de concretos com proteção de superficial frente à ação de íons cloreto. 2008. 140 p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

MEDEIROS, M. H. F.; GOBBI, A.; RÉUS, G. C.; HELENE, Paulo. Reinforced concrete in marine environment: Effect of wetting and drying cycles, height and positioning in relation to the sea shore. Construction & Building Materials, p 452-457, 2013.

MEDEIROS, M. H. F.; HOPPE FILHO, J.; HELENE, P. Influence of the slice position on chloride migration tests for concrete in marine conditions. Marine Structures, v. 22, p. 128-141, 2009.

MEDEIROS, M. H. F.; RÉUS, G. C.; PONTES, C. V. NITRATO DE PRATA COMO MÉTODO COLORIMÉTRICO PARA DETECÇÃO DA PENETRAÇÃO DE CLORETOS: ANÁLISE CRÍTICA. Revista Técnico-Científica, v. 1, n. 12, 2018.

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

NORDTEST: NT BUILD 492: Concrete, mortar and cement-based repair materials: Chloride migration coefficient from non-steady-state migration experiments. Finland, 1999.

PONTES, R. B. Disseminação de Íons Cloreto na Orla Marítima do Bairro de Boa Viagem, Recife – PE. Recife-PE, 2006. 123p. Dissertação (Mestrado). Universidade Católica de Pernambuco, 2006.

SILVA, N. S. L. Avaliação de concretos estruturais produzidos segundo as prescrições da NBR 6118, quando submetidos a ensaio de penetração de cloretos. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

ZIBARA, H.; HOOTON, R. D.; THOMAS, M. D. A; STANISH, K. Influence of the C/S and C/A ratios of hydration products on the chloride ion binding capacity of lime-SF and lime-MK mixtures. Cement and Concrete Research, v. 38, p. 422-6, 2008.