



Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos

10 a 13 de maio de 2011
COTEQ-017

DETERMINAÇÃO DE CLORETOS EM EXTRATO AQUOSO DE SOLOS E EM POSTE DE CONCRETO ATRAVÉS DE SENSOR ELETROQUÍMICO DE PRATA/CLORETO DE PRATA SATURADO.

Príncia Ap. M. Pereira¹ ; Mário Seixas Cabussú² ; Rogério N. Salles³ ; Dailton P. Cerqueira⁴ ;
Kelly J.C. Brambilla⁵ ; José Maurílio Silva⁶ ; Kleber F. Portella⁷

Copyright 2009, ABENDI.

Trabalho apresentado durante a 11ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

31º CONBRASCORR - Congresso Brasileiro de Corrosão

TEMÁRIO: Corrosão pelo solo e correntes de interferência

APRESENTAÇÃO: ORAL

SINOPSE

This work has, as objective, to show the great possibility of use the electrode saturated Ag/AgCl for chloride determination.

For this study, an electrode was developed (saturated Ag/AgCl) together with grafite carbon. It has been applied in different chloride concentrations, in soils aqueous solutions and in concrete.

During this study, the electrode recently developed was shown perfect for obtaining chloride in soils and in concrete.

1 Mestre – LACTEC

2 Mestre – COELBA

3 Engenheiro – COELBA

4 Engenheiro – COELBA

5 Mestre – LACTEC

6 Doutor – LACTEC

7 Doutor – LACTEC

RESUMO

É muito comum a verificação da corrosão nas armaduras de concreto em estruturas marítimas. O concreto é um material que possui uma composição química que o torna alcalino cujo pH é próximo de 12, proveniente da fase líquida e, que quando novo, é formado por uma solução saturada de hidróxido de cálcio “Ca(OH)₂”. Com o passar do tempo, o concreto continua a proporcionar este meio alcalino para o aço, porém sua fase líquida passa a ser composta por hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH). Caso o cloreto (agente agressivo) esteja presente no concreto, o pH pode ser diminuído e pode acontecer a corrosão do aço. Como o produto de corrosão do aço ocupa um volume muito maior que o volume do aço original, a cobertura de concreto pode ser rompida e o aço pode ficar exposto, acelerando o seu processo corrosivo. Este trabalho tem como objetivo mostrar a grande possibilidade de uso do eletrodo de prata/cloreto de prata saturado (Ag/AgCl saturado) como sensor eletroquímico para a determinação de cloretos. Para este estudo, desenvolveu-se um eletrodo de (Ag/AgCl saturado) juntamente com um eletrodo de carbono grafite, ambos imersos em baquelite. Este sensor foi aplicado em diferentes concentrações de cloreto de sódio (0,005 M; 0,01 M; 0,05 M; 0,1 M; 0,5 M; 1 M), em extrato aquoso de solos e em postes de concreto. Durante este estudo, o eletrodo recém desenvolvido mostrou-se perfeito na obtenção da quantidade de cloretos supracitada. A estabilidade dos valores durante a leitura dos potenciais foi muito boa e rápida, ou seja, três minutos foi tempo mais do que suficiente para obtenção da estabilização dos potenciais medidos. Este trabalho, também, tem como objetivo, mostrar a grande importância da obtenção do pH durante a obtenção de cloretos pelo sensor eletroquímico acima mencionado.

Palavras-chave: solos, postes de concreto, corrosão pelo solo, cloretos.

1. INTRODUÇÃO

A corrosão da armadura de concreto foi observada inicialmente nas estruturas marítimas e nas unidades de processamento de produtos químicos(01-03). O concreto é um material que possui uma composição química que o torna alcalino(04) cujo pH é próximo de 12, proveniente da fase líquida, que quando novo, é formado por uma solução saturada de hidróxido de cálcio “Ca(OH)₂”. Com o passar do tempo, o concreto continua a proporcionar este meio alcalino para o aço, porém sua fase líquida passa a ser composta por hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH).

Caso o **cloreto** (agente agressivo) esteja presente no concreto, o pH pode ser diminuído e pode acontecer a corrosão do aço. Como o produto de corrosão do aço ocupa um volume muito maior que o volume do aço original, a cobertura de concreto pode ser rompida e o aço pode ficar exposto, acelerando o seu processo corrosivo. Com objetivo de prevenir a corrosão em concreto é desejável saber a concentração de cloretos existentes e portanto uma medição de potenciais usando o eletrodo de prata/cloreto de prata IN-SITU, seria ideal. Assim é possível detectar a quantidade de cloreto existente, ou desenvolver um modelo de ingresso do cloreto ou até mesmo testar impermeabilizantes.

Com intuito de prevenir a degradação do concreto busca-se acompanhar a quantidade de cloretos depositada com o tempo através de um sensor eletroquímico de cloreto a ser desenvolvido. Uma característica muito importante deste sensor eletroquímico está relacionada com uma técnica que não é destrutiva e permite verificar a variação da quantidade de cloretos com o tempo de exposição do poste em um meio salino. Este sensor eletroquímico é bem sensível e permite trabalhar em uma grande faixa de variação de quantidade de cloretos, podendo detectar pequenas quantidades de cloretos (abaixo de centenas de ppm), além de apresentar uma grande estabilidade nas medidas. O fato desse eletrodo estar embutido em baquelite, (ser plano) permite que a leitura de potenciais possa ser realizada em pequenas quantidades de água existente no concreto. Caso o poste esteja

seco, ainda assim, é possível fazer as leituras de potenciais, desde que, deixe o eletrodo embebido em papel absorvente contendo água destilada.

2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste ítem desenvolvem-se procedimentos, tais como: **Preparação** do eletrodo de prata/cloreto de prata saturado, **calibração** do eletrodo de prata/cloreto de prata saturado, **preparação** das soluções de cloretos para serem quantificadas pelo eletrodo recém desenvolvido e **medições de potenciais**.

2.1 Preparação do eletrodo de prata/cloreto de prata saturado

A partir de um fio de prata com 99,99% de pureza, com comprimento de 4 cm e com diâmetro de 0,5 mm, foi feita uma leve decaapagem através da imersão desse metal em uma solução de hidróxido de amônia, NH_4OH (qualidade PA) concentrado durante 6 horas. Em seguida a prata foi imersa em água destilada durante uma noite. No comprimento de 3 cm da prata foi feita anodização em 0,1 M de ácido clorídrico (HCl) por 30 minutos a uma densidade de corrente de $0,4 \text{ mA/cm}^2$. Finalmente, o eletrodo foi imerso em água destilada por uma noite e em seguida o eletrodo foi protegido com Teflon.

2.2 Calibração do eletrodo de prata/cloreto de prata saturado

A calibração do eletrodo recém desenvolvido foi feita a partir da comparação do potencial desse eletrodo contra um eletrodo padrão de prata/cloreto de prata saturado. Ambos foram imersos em solução tampão de carbonato, com $\text{pH}=10$ e cuja solução é conforme segue: 2,092 g de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) e 2,640 g de carbonato de sódio (Na_2CO_3) diluídos em 1000 ml de água destilada contida em um balão volumétrico.

2.3 Preparação das soluções de cloretos

As soluções usadas foram de cloreto de sódio, em quantidade de 25 ml e a diferentes concentrações (0,005 M; 0,01 M; 0,05 M; 0,1 M; 0,5 M; 1 M). Estas concentrações são relativas à (180 a 36000) ppm, onde 0,005 M = 180 ppm; 0,01 M = 362 ppm; 0,05 M = 1800 ppm; 0,1 M = 3524 ppm; 0,5 M = 18000 ppm; 1 M = 36000 ppm.

2.4 Medições dos potenciais

O potencial do eletrodo de prata/cloreto de prata foi medido contra um eletrodo de grafite, o qual também foi embutido em Teflon. Os valores obtidos foram convertidos na escala do eletrodo de referência do hidrogênio, além de deixar os potenciais referenciados ao $\text{pH}=7$. Os valores de potenciais foram registrados após 3 minutos de estabilização.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste item será feita a discussão sobre a variação teórica do potencial do eletrodo de Ag/AgCl saturado à diferentes quantidades de cloretos, variação do potencial de eletrodo de prata comercial à diferentes quantidades de cloretos, influência do pH no eletrodo de Ag/AgCl saturado, variação do potencial de eletrodo de prata comercial à diferentes quantidades de cloretos com potencial corrigido para $\text{pH}=7$ e obtenção da quantidade de cloretos através do sensor eletroquímico em postes e cruzetas localizados na região beira mar de Salvador.

3.1 Variação teórica do potencial do eletrodo de prata/cloreto de prata com a quantidade de cloretos

Ao aplicar a equação de Nerst na equação 1, obtém-se o potencial teórico do eletrodo de prata/cloreto de prata para uma solução saturada de cloreto de potássio. Foi verificado o valor de 230 mV, pois a solução saturada de cloreto de potássio apresenta concentração analítica maior que 1M. Assim a atividade de cloretos nestas condições é próximo de 1 e portanto o $\log a_{Cl^-} = 0$.



onde: Ag é o metal prata, Cl^- é o íon cloreto, AgCl é o cloreto de prata e “é” é o elétron envolvido na reação.

Ao obter o potencial teórico do eletrodo de prata/cloreto de prata para uma solução **0,1 M** de cloreto de potássio, verifica-se o valor de **288 mV**, pois a solução de 0,1 M de cloreto de potássio apresenta uma atividade do cloretos de 0,08. O valor de 288 mV está referenciado com o eletrodo de hidrogênio normal. Ao referenciar este valor com o eletrodo de prata/cloreto de prata saturado, verifica-se uma diferença de **58 mV**.

Ao obter o potencial teórico do eletrodo de prata/cloreto de prata para uma solução **0,01 M** de cloreto de potássio, verifica-se o valor de **344 mV**, pois a solução de 0,01 M de cloreto de potássio apresenta uma atividade do cloretos de 0,009. O valor de 344 mV está referenciado com o eletrodo de hidrogênio normal. Ao referenciar este valor com o eletrodo de prata/cloreto de prata saturado, verifica-se uma diferença de **114 mV**.

Ao obter o potencial teórico do eletrodo de prata/cloreto de prata para uma solução **0,001 M** de cloreto de potássio, verifica-se o valor de **403 mV**, pois a solução de 0,001 M de cloreto de potássio apresenta uma atividade do cloretos de 0,0009. O valor de 403 mV está referenciado com o eletrodo de hidrogênio normal. Ao referenciar este valor com o eletrodo de prata/cloreto de prata saturado, verifica-se uma diferença de **173 mV**.

Ao obter o potencial teórico do eletrodo de prata/cloreto de prata para uma solução sem cloreto de potássio, verifica-se o valor de **521 mV**, pois considera-se uma solução de 10^{-6} M de cloreto de potássio. Neste caso a atividade de cloretos é desprezível. O valor de 521 mV está referenciado com o eletrodo de hidrogênio normal. Ao referenciar este valor com o eletrodo de prata/cloreto de prata saturado, verifica-se uma diferença de **291 mV**.

Ao graficar os valores dos potenciais mencionados acima em função do log da atividade de cloretos, obtém-se a Fig.1.

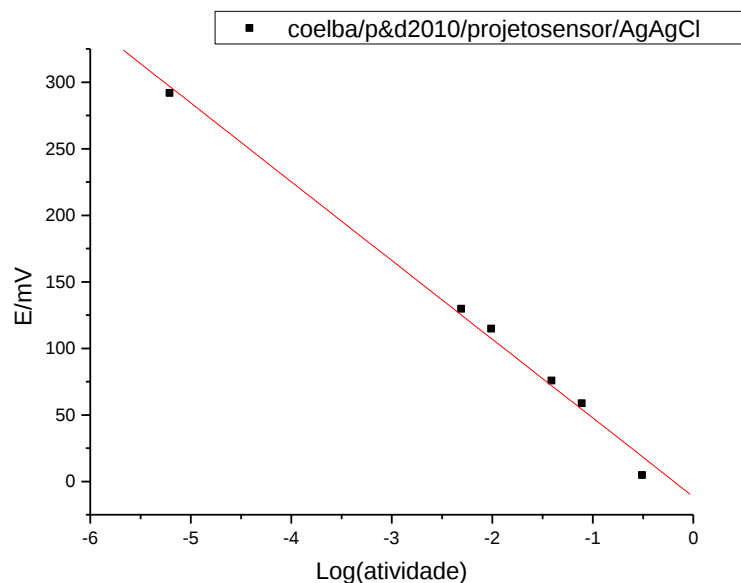


Figura 1: Potenciais de um eletrodo teórico vs eletrodo de prata cloreto de prata saturado em função do logaritmico da atividade de cloretos.

A inclinação da reta mostrada na Figura 1 é de 59 mV/dec, mostrando a grande concordância quando aplica a equação de Nerst na equação 1.

3.2 Variação do potencial do eletrodo de prata/cloreto de prata comercial com a variação da quantidade de cloretos

Para verificar a variação do potencial do eletrodo de prata/cloreto de prata comercial com a variação da quantidade de cloretos, construiu-se a Figura 2. Esta Figura mostra os valores dos potenciais obtidos com o eletrodo de prata/cloreto de prata desenvolvido em função do log da atividade de cloretos.

Para a construção da Fig.2, foram preparadas soluções de cloreto de sódio nas seguintes concentrações: 0,005 M; 0,01 M; 0,05 M; 0,1 M; 0,5 M e 1M. A medida de potencial foi feita contra um eletrodo de prata/cloreto de prata saturado e calibrado, o qual se encontra armazenado no laboratório. A inclinação da reta mostrada na Fig. 2 é de 23 mV/dec, mostrando uma defazagem da inclinação (59 mV/dec) existente na Figura 1.

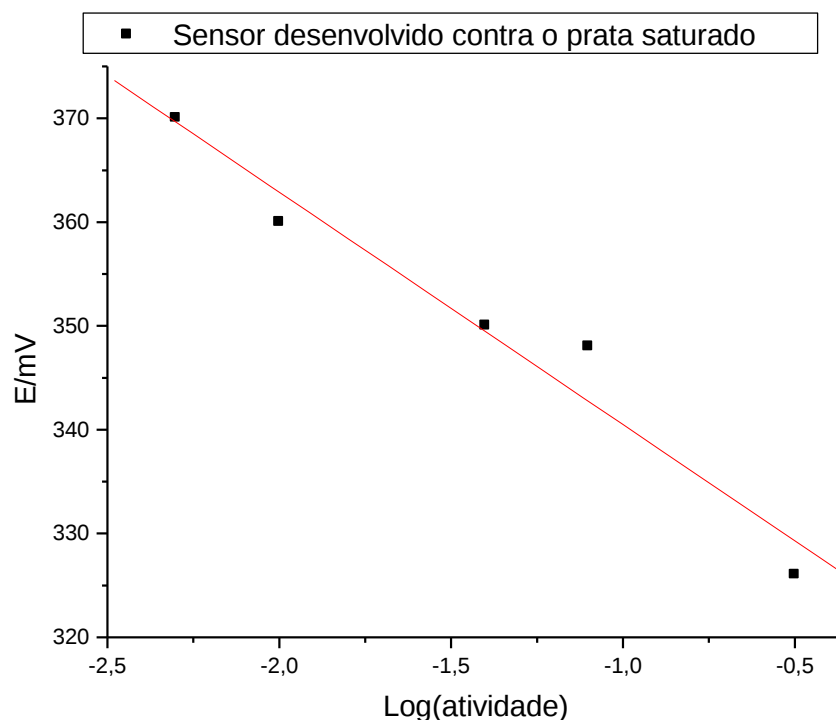


Figura 2: Potenciais do eletrodo desenvolvido vs eletrodo de prata cloreto de prata saturado (armazenado no laboratório) em função do logaritmico da atividade de cloretos.

3.3 Interferência do pH na variação do potencial do eletrodo de prata desenvolvido

Ao fazer a medição do pH nas soluções trabalhadas, verificou-se uma certa variação do pH, conforme a concentração da solução de cloreto de sódio trabalhada: O pH da solução 0,005 M de cloreto de sódio foi de 8,37. O pH da solução de cloreto de sódio 0,01 M foi de 7,90. O pH da solução de cloreto de sódio 0,05 M foi de 7,20. O pH da solução de cloreto de sódio 0,1 M foi de 6,50. O pH da solução de cloreto de sódio 0,5 M foi de 6,35. O pH da solução de cloreto de sódio 1 M foi de 5,99.

Durante a formação do eletrodo de prata/cloreto de prata, existe a reação anódica de oxidação da prata e como, reações catódicas existem: a redução do hidrogênio e a redução do oxigênio além da reação de formação do cloreto de prata. Tanto a redução de hidrogênio quanto a redução do oxigênio são dependentes do pH. Diante disso, decidiu-se por corrigir os valores dos potenciais para pH=7, de acordo com a equação 2.

$$E_{\text{corrigido}} = E_{\text{medido}} + 150 + 59(\text{pH} - 7) \quad (2)$$

onde:

$E_{\text{corrigido}}$ é o potencial do eletrodo de prata corrigido.

E_{medido} é o potencial do eletrodo de prata medido.

O valor de 150 é devido ao uso do eletrodo de grafite no sensor

Com objetivo de contornar o problema detectado na Fig.2, onde a inclinação da reta foi de 23 mV/dec e não conforme o esperado de 59 mV/dec, apresentado na Fig.1, decidiu-se corrigir os potenciais descontando a interferência da redução do hidrogênio. Ao graficar os valores dos potenciais em função do log da atividade de cloretos descontando a interferência do pH, obteve-se a Fig.3.

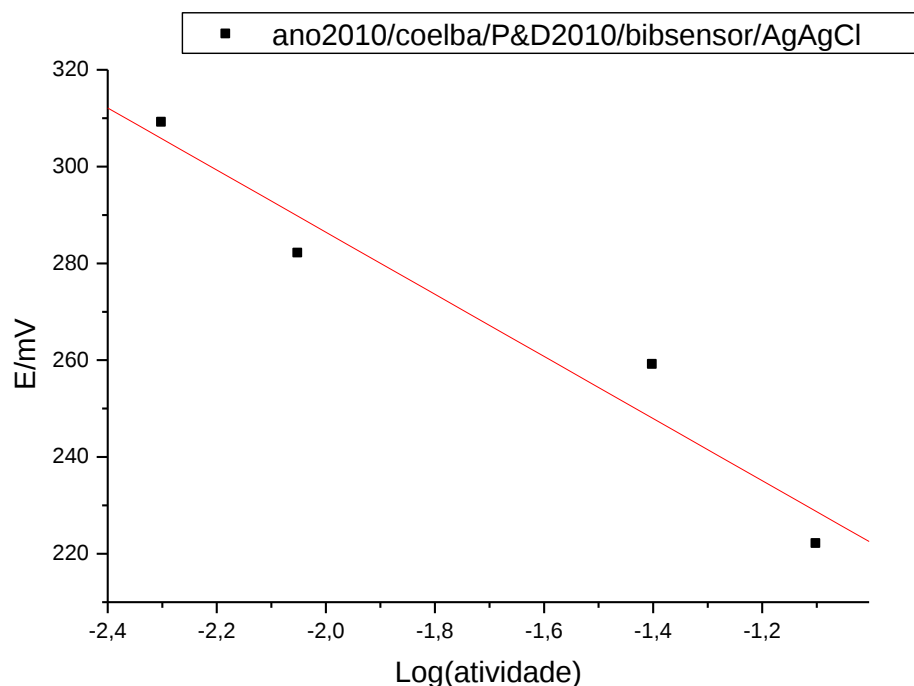


Figura 3: Potenciais (eletrodo desenvolvido vs eletrodo de grafite contendo a correção do pH) em função do log da atividade de cloretos.

A inclinação da reta mostrada na Fig. 3 é de 64 mV/dec, mostrando uma similaridade muito boa com o valor teórico da inclinação (59 mV/dec) existente na Figura 1.

3.4 Variação do potencial de eletrodo de prata comercial à diferentes quantidades de cloretos com potencial corrigido para pH=7

Ao utilizar o eletrodo de prata/cloreto de prata como sensor de cloreto é necessário medir o pH da amostra durante pelo menos 3 minutos. Após obtenção do pH (criteriosamente no final dos 3 minutos), coloca-se o sensor de cloreto (conectado a um multímetro de alta impedância) na amostra e, criteriosamente após 3 minutos obtém-se o valor do potencial. O pólo positivo do multímetro deve estar conectado ao eletrodo de grafite e o pólo negativo do multímetro deve estar ligado ao eletrodo de prata. O multímetro deve ter no mínimo 10 k Ω de impedância interna. O valor do potencial lido deve ser somado a 150 mV (valor do grafite em relação ao eletrodo de hidrogênio) e corrigir o potencial no valor do pH=7 e converter o valor de potencial em quantidade de cloretos em ppm.

Por motivo de comparação, foi obtido a quantidade de cloretos em solos, através do sensor eletroquímico e através do método analítico, convencionalmente utilizado. A determinação de cloretos pelo método analítico é feita a partir de titulação volumétrica. Pipeta-se alíquota de 25ml, do extrato aquoso, através de uma pipeta volumétrica e adiciona-se em um erlenmeyer de 125ml. Adiciona-se 5 gotas do indicador cromato de potássio (a solução fica verde claro) no erlenmeyer e agita-se com bastão de vidro. Titula-se com uma solução padrão de nitrato de prata 0,0082N, através de uma bureta de 10ml com escala de 0,02ml em 0,02ml. O ponto de viragem pode ser verificado pelo aparecimento de uma turvação de coloração laranja. A preparação do cromato de potássio (K_2CrO_4) é feita colocando 5g do sal em 50ml de água destilada.

O cálculo da quantidade de cloreto para o procedimento acima citado (método analítico) para o extrato aquoso de uma amostra de solo (Auto Posto São Bento Ltda de Pinhal de São Bento, Paraná), obteve-se 0,4 ml. Ao aplicar as equações do método obteve-se um valor próximo de 5ppm de cloreto para o solo supracitado.

O cálculo da quantidade de cloretos, feito a partir do sensor de cloreto pelo método eletroquímico, para o extrato aquoso da amostra de solo supracitada, cujo pH=6,38, obteve-se o valor de -16 mV. Ao referenciá-lo com o eletrodo de grafite e corrigir o potencial para pH=7, obteve-se um potencial de 97 mV. Ao converter o valor do potencial em quantidade de cloretos, verifica-se uma quantidade de cloretos menor que 180 ppm.

3.5 obtenção da quantidade de cloretos através do sensor eletroquímico em postes e cruzetas localizados na região beira mar de Salvador.

O sensor de cloreto recém desenvolvido foi usado para determinar a quantidade de cloretos em postes localizados na cidade de Salvador. Com objetivo de comparar a quantidade de cloretos existentes entre postes enterrados em pontos distantes ao mar com postes enterrados em pontos próximos ao mar, construiu-se as Tabelas 1 e 2. A Tabela 1 mostra os valores de pH e potenciais obtidos em campo e a Tabela 2 mostra os valores de cloretos em “ppm” calculados.

TABELA 1. VALORES DE “PH” E POTENCIAIS OBTIDOS EM CAMPO.

NOME	Potencial em mV	
	pH	
SE AML (Amaralina) Topo da parede da SE	7,11	-152
Complexo Sawipi (Cruzeta B1)	6,43	-91
SE PIT (Pituba) Poste M1 Gaveta frente ao mar	6,61	-32
SE PIT (Pituba) Poste M1 Gaveta atrás do mar	6,57	128
SE SPS (Sauipe)	6,21	50
SE CMU (Camaçari)	6,82	-28

TABELA 2. DISTÂNCIAS DAS ECA's AO MAR EM KILÔMETROS.

NOME	DISTÂNCIA DA ECA ATÉ O MAR (Km)	Concentração de cloretos em ppm
SE AML (Amaralina) Topo da parede da SE	0,15	3.600
Complexo Sawipi (Cruzeta B1)	0,19	960
SE PIT (Pituba) Poste M1 Gaveta frente ao mar	0,5	25
SE PIT (Pituba) Poste M1 Gaveta atrás do mar	0,5	2
SE SPS (Sauipe)	2,87	10
SE CMU (Camaçari)	20,5	50

Ao analisar a Tabela 1, observa-se que os valores de pH estão no intervalo de 6 a 7. Isto mostra que o pH na superfície do concreto é diferente do pH do interior do concreto, pois o pH do concreto no interior do poste deve estar próximo de 12, como é comumente mencionado na literatura e que já comprovado em ensaios químicos feitos em laboratório. O fato do pH superficial estar próximo do neutro facilita o uso do sensor eletroquímico, pois de acordo com a Figura 4, quanto menor o pH menor é o erro cometido na obtenção do cloreto pela técnica eletroquímica.

Ao analisar a Tabela 2, observa-se uma alta concentração de cloretos na subestação de anergia elétrica “Amaralina”. Esta subestação está a uma distância de 150 metros da orla marítima. De acordo com a Tabela 2, a concentração de cloretos diminui na medida em que se distancia da orla marítima. Também observa-se que a quantidade de cloretos é maior na face do poste frente ao mar devido a exposição direta desta face na maresia.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho mostra-se a grande possibilidade de usar o eletrodo de prata/cloreto de prata saturado (Ag/AgCl saturado) para a determinação de cloretos. Para este estudo, desenvolveu-se um eletrodo de (Ag/AgCl saturado) juntamente com um eletrodo de carbono grafite, ambos imersos em baquelite. Este eletrodo foi usado em diferentes concentrações de cloreto de sódio (0,005 M; 0,01 M; 0,05 M; 0,1 M; 0,5 M; 1 M) e também foi usado para determinação de cloretos em postes e cruzetas ao longo das regiões (beira mar de Salvador). Durante este estudo o eletrodo recém desenvolvido mostrou-se perfeito na obtenção da quantidade de cloretos acima citada. A estabilidade dos valores durante a leitura dos potenciais, foi muito boa e rápida, isto é, três minutos é tempo mais que suficiente para obtenção da estabilização dos potenciais medidos.

5. AGRADECIMENTOS

A equipe técnica agradece:

À COELBA (Companhia de Eletricidade do Estado da Bahia); ao Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC; à Agência Nacional de Energia Elétrica – ANEEL, pelo apoio recebido, confiança depositada, liberação de recursos financeiros e disponibilização da

infra-estrutura, para a realização deste trabalho. E agradece a todos aqueles profissionais que, de forma direta e indireta, colaboraram para a conclusão deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (01) Tremper, B.; Beaton, J.L. and Stratfull, R.F. Causes and repair of deterioration to a California bridge due to corrosion of reinforcing steel in a marine environment. Fundamental factors causing corrosion – Bulletin No 182, Highway research board, Washinton D.C. – (1958)18-41.
- (02) Evans, U.R. The corrosion and oxidation of metals: Scientific principles and practical applications, Edward Arnold. London (1960) 303p.
- (03) Biczok, I. Concrete Corrosion and concrete protection, 3rd edition. Akademiai Kiadó. Budapest (1964).
- (04) REZENDE, Z.S., MIRANDA, L.R.M., BRASIL, S.L.D.C. Avaliação do alcance da proteção catódica galvânica em estruturas de concreto armado. **9^a COTEQ** – Conferência sobre tecnologia de equipamentos. Salvador. Bahia. Junho (2007).