



## Método colorimétrico por aspersión de nitrato de plata para la evaluación de la penetración de cloruros en concreto: estado del arte

L. V. Real<sup>1</sup>, D. R. B. Oliveira<sup>1</sup>, T. Soares<sup>1</sup>, M. H. F. Medeiros<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Construcción Civil, Universidad Federal de Paraná (UFPR), Brasil.

### Información del artículo

#### DOI:

<http://dx.doi.org/10.21041/ra.v5i2.84>

Artículo recibido el 07 de Enero de 2015, revisado bajo las políticas de publicación de la Revista ALCONPAT y aceptado el 06 de Abril de 2015. Cualquier discusión, incluyendo la réplica de los autores, se publicará en el segundo número del año 2016 siempre y cuando la información se reciba antes del cierre del primer número del año 2016.

### RESUMEN

La durabilidad de las construcciones se ha evaluado mediante inspecciones visuales asociados a los ensayos de campo y de laboratorio. Hoy, para el análisis de carbonatación método colorimétrico por pulverización fenolftaleína se utiliza ampliamente debido a la facilidad y alta fiabilidad. Sin embargo, en la presencia de cloruros, los ensayos no son expeditos y tienen un alto costo. En su lugar, se utiliza la pulverización de nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub>). El uso del método es simple, de bajo costo y permite evaluaciones in situ. Pero cuando, hay presencia de carbonatación, el análisis se hace más compleja debido a que la reducción del pH y los cambios en la coloración de hormigón. Esta investigación presenta estudios sobre el uso del método colorimétrico para evaluar la profundidad de penetración de cloruro en el hormigón. No hay todavía un consenso sobre la forma de eliminar esa influencia o determinar el momento decisivo, sin embargo, hay investigaciones que muestran la influencia del tipo de cemento en el método colorimétrico.

**Palabras clave:** hormigón; corrosión; penetración por cloruros; nitrato de plata; método colorimétrico.

### ABSTRACT

The durability of the buildings has been evaluated through visual inspections associated with field and laboratory tests. Nowadays, for analysis of the carbonation colorimetric method by spraying phenolphthalein is widely used, due to the ease and high reliability. However, when there is the presence of chlorides, the tests are long and expensive. As an alternative, there is a colorimetric method (AgNO<sub>3</sub>). The method is easy to use, low cost and allows for on-site reviews. But when there is presence of carbonation, the analysis becomes more complex, since reducing the pH and leads to discoloration of the concrete. This paper presents studies on the use of the colorimetric method for evaluation of the depth of chloride penetration in concrete. There is no consensus in academic circles as to eliminate this influence and to determine the turning point, however there is research demonstrating the influence of cement type on the colorimetric method.

**Keywords:** concrete; corrosion; chloride penetration; silver nitrate; colorimetric method.

### RESUMO

A durabilidade das construções tem sido avaliada através de inspeções visuais associadas a ensaios de campo e laboratório. Hoje, para análise da carbonatação o método colorimétrico por aspersão de fenolftaleína é amplamente utilizado, devido à facilidade e alta confiabilidade. Porém, na presença de cloretos, os ensaios não são expeditos e possuem alto custo. Como alternativa, há a aspersão de nitrato de prata (AgNO<sub>3</sub>). O método é de fácil aplicação, baixo custo e permite avaliações in loco. Mas quando há presença de carbonatação, a análise torna-se mais complexa, devido a redução do pH e alteração da coloração do concreto. Esta pesquisa apresenta estudos sobre o uso do método colorimétrico para avaliação da profundidade de penetração de cloretos no concreto. Ainda não há consenso de como eliminar essa influência ou determinar o ponto de viragem, entretanto há pesquisas que demonstram a influência do tipo de cimento no método colorimétrico.

**Palavras chaves:** concreto; corrosão; penetração de cloretos; nitrato de prata; método colorimétrico.

Autor de contacto: Marcelo H. F. Medeiros ([medeiros.ufpr@gmail.com](mailto:medeiros.ufpr@gmail.com))

© 2015 ALCONPAT Internacional

### Información Legal

Revista ALCONPAT, Año 5, No. 2, Mayo – Agosto 2015, es una publicación cuatrimestral de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción, Internacional, A.C., Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida Yucatán, C.P. 97310, Tel. 5219997385893, [alconpat\\_int@gmail.com](mailto:alconpat_int@gmail.com), Página Web: [www.alconpat.org](http://www.alconpat.org)  
Editor responsable: Dr. Pedro Castro Borges. Reserva de derechos al uso exclusivo No.04-2013-011717330300-203, eISSN 2007-6835, ambos otorgados por el Instituto Nacional de Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este número, Unidad de Informática ALCONPAT, Ing. Elizabeth Sabido Maldonado, Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida Yucatán, C.P. 97310, fecha de publicación: 30 de mayo de 2015.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor.

Queda totalmente prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin previa autorización de la ALCONPAT Internacional A.C.

## 1. INTRODUCCION

Es bien conocido que el medio altamente alcalino que proporciona la matriz de cemento mantiene el acero presente en el concreto armado pasivo a la corrosión. Sin embargo, se pierde esta pasividad cuando los iones cloruro llegan a la armadura. La corrosión, entonces, es activada.

El fenómeno de la despasivación de las armaduras ocurre, esencialmente, por dos motivos principales: primero, debido a la reducción de la alcalinidad del concreto ocasionada por la carbonatación. Segundo, por la presencia de cloruros, que aun cuando con el pH elevado despasivan la armadura puntualmente, formando picaduras de corrosión que reducen la sección transversal de la barra y disminuyen su capacidad portante (França, 2011).

Los iones cloruros pueden ser encontrados en la matriz cementicia de dos formas: libres (disueltos en el agua de los poros) o combinados con el  $C_3A$  y  $C_4AF$  hidratados (productos de la hidratación del cemento) formando cloroaluminatos (sal de Friedel). Los cloruros realmente nocivos a las armaduras son los libres. Entretanto, los cloruros combinados pueden convertirse en libres con la presencia de carbonatación o debido al incremento de la temperatura del concreto (Helene, 1993; Pereira & Cincotto, 2001; Cavalcanti & Cavalcanti, 2010).

En el contexto de la inducción de la corrosión por cloruros, como también por carbonatación, es razonable considerar la vida útil de las estructuras de concreto en dos fases: primero cuando la concentración crítica de cloruros alcanza la superficie del acero dentro del concreto (siendo este el tiempo de vida útil de las estructuras) el segundo es la consecuencia de la propagación de la corrosión que se extiende para el tiempo en que la estructura es dañada por la corrosión del acero además de los límites aceptables de conservación (He et al., 2011).

La durabilidad es el resultado de la interacción de las estructuras de concreto, del ambiente, las condiciones de uso, de operación e, inclusive, de mantenimiento. Así, para evaluar el desempeño de las construcciones son utilizadas inspecciones visuales asociadas a ensayos de campo y laboratorio, haciendo posible identificar las causas de las manifestaciones patológicas y escoger las técnicas de recuperación y de protección más adecuada y de mejor costo-beneficio para el mantenimiento de la edificación (Mota, 2011).

Con el fin de evaluar las condiciones de las estructuras de concreto armado, el tiempo de vida útil de la construcción puede ser estimado a partir del coeficiente de difusión de cloruros en el concreto. El método actual más representativo para determinar ese coeficiente es basado en la segunda Ley de Fick. Por ello, ese es un procedimiento lento y para corregir esa situación, los métodos acelerados, como el propuesto por la ASTM C 1202/05, han sido utilizados asociados a la identificación de la profundidad de penetración de cloruros (Kim et al., 2013).

Existen diversos métodos para identificar y cuantificar los cloruros libres y totales a lo largo de la profundidad del concreto (perfil de cloruros), tales como el gravimétrico, y la titulación o la potenciometría directa (Pereira & Cincotto, 2001; Silva, 2006). Para la determinación del perfil de cloruros que requiere corte o perforación, y análisis química de muestras de concreto, son necesarios varios equipamientos y tiempo de análisis (He et al., 2011). En contrapartida, el método colorimétrico basado en  $AgNO_3$  para la medición de la profundidad de penetración de cloruros en la matriz cementicia es práctico y rápido (Jucá, 2002; Meck & Sirivivatnanon, 2003; Yuan et al., 2008; França, 2011; He et al., 2011; Mota, 2011; Kim et al., 2013), por tanto, su eficiencia y condiciones de aplicación deben ser bien entendidas para hacer el método y tener las posibles ventajas de aplicación de esta técnica.

La aspersión de nitrato de plata ha sido utilizada asociada al ensayo acelerado de migración de cloruros prescrito por la ASTM C 1202/05. Se rocía solución acuosa de  $AgNO_3$  0,1 M a las rebanadas fracturadas de concreto posterior al ensayo de migración de iones. Ese procedimiento causa la formación de dos regiones bien definidas (Figura 1): una blanquecina con precipitado de

AgCl, indicando la presencia de cloruros y otra color marrón, que corresponde a la región libre de cloruros (Medeiros, 2008; Trindade, 2011; Marriaga & Claisse, 2011; Marcondes, 2012).

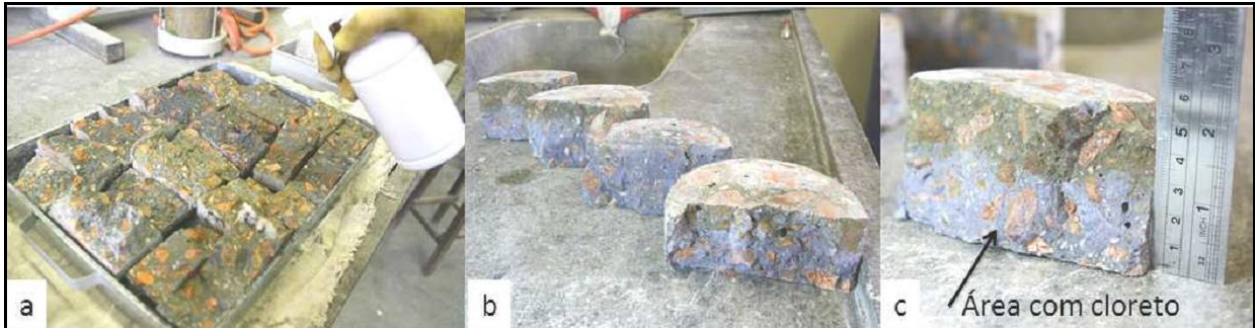


Figura 1. a) Aspersión de la solución de nitrato de plata; b) Comparación entre los cuerpos de prueba; c) Medida de la profundidad de penetración de cloruros (MARCONDES, 2012)

En 2010, Cavalcanti & Cavalcanti utilizaron el método colorimétrico por aspersión de nitrato de plata para la evaluación de las manifestaciones patológicas de un muelle localizado en la playa de Tambaú, en la ciudad de João Pessoa/PB. A través del ensayo los autores pudieron comprobar que la despasivación y corrosión de las armaduras ocurrió porque los iones cloruros excedieron el espesor de recubrimiento del concreto.

Entretanto, a pesar de la simplicidad del método, la reacción química que lleva al cambio de color es afectada por la concentración de la solución de nitrato de plata, por el pH Del medio, la presencia de carbonatos o por el contenido de cloruros del concreto. En consecuencia el método es afectado por la presencia de carbonatación (que lleva a la reducción del pH de la pasta) y por el nivel de contaminación que el material está sometido (Otsuki *et al.*, 1993; Andrade *et al.*, 1999; Meck & Sirivivatnanon, 2003; Jucá, 2002; Bouny *et al.*, 2007; He *et al.*, 2012; França, 2011; Kim *et al.*, 2013). En este contexto, el objetivo del presente artículo es evaluar la aplicación del método colorimétrico por aspersión de nitrato de plata, analizando y comparando diversas investigaciones realizadas y publicadas.

## 2. MÉTODO COLORIMETRICO UTILIZANDO $\text{AgNO}_3$

El desarrollo del método colorimétrico por aspersión de nitrato de plata tuvo sus inicios en Italia, en 1970, por Colleparidi. Consiste en un método cualitativo para identificar la presencia de cloruros libres en materiales a base de cemento (Francia, 2011; Mota, 2011). El método llegó a ser normalizado en Italia, entretanto, según Colombo (2001) apud Jucá (2002), por no presentar resultados seguros, la norma “UNI 7928” fue retirada de uso sin preveer una sustitución. La principal aplicación del método colorimétrico es la determinación de la profundidad del frente de penetración de cloruros que ingresan en el concreto por los fenómenos de la absorción asociada a la difusión. Cuando la solución de nitrato de plata es rociada en la superficie del concreto, ocurre una reacción fotoquímica (Figura 2). Donde hay presencia de cloruros libres ocurre la formación de un precipitado blanco de cloruro de plata. En la región sin cloruros o con cloruros combinados, hay formación de un precipitado marrón, u óxido de plata. Por ello como el frente de penetración de cloruros nano es regular, esto puede modificar las medidas de profundidad de ingreso de los cloruros. En el caso que los cloruros están insertos en la matriz del concreto, la visualización puede volverse un poco más difícil. (Meck & Sirivivatnanon, 2003; Francia, 2011; Mota, 2011).



Figura 2. Posible precipitación de cloruros libres (blanco) y cloruros combinados (marrón) (Medeiros et al, 2009).

Como la penetración de cloruros no es uniforme, la NT BUILD 492 (2000) recomienda realizar siete medidas a cada 10 mm, siendo el resultado el promedio entre todas ellas (Figura 3). En caso de no poderse dar lectura por la presencia de agregados, se debe alterar hasta el punto de la medición o ignorar esta profundidad si hay otras cinco válidas.

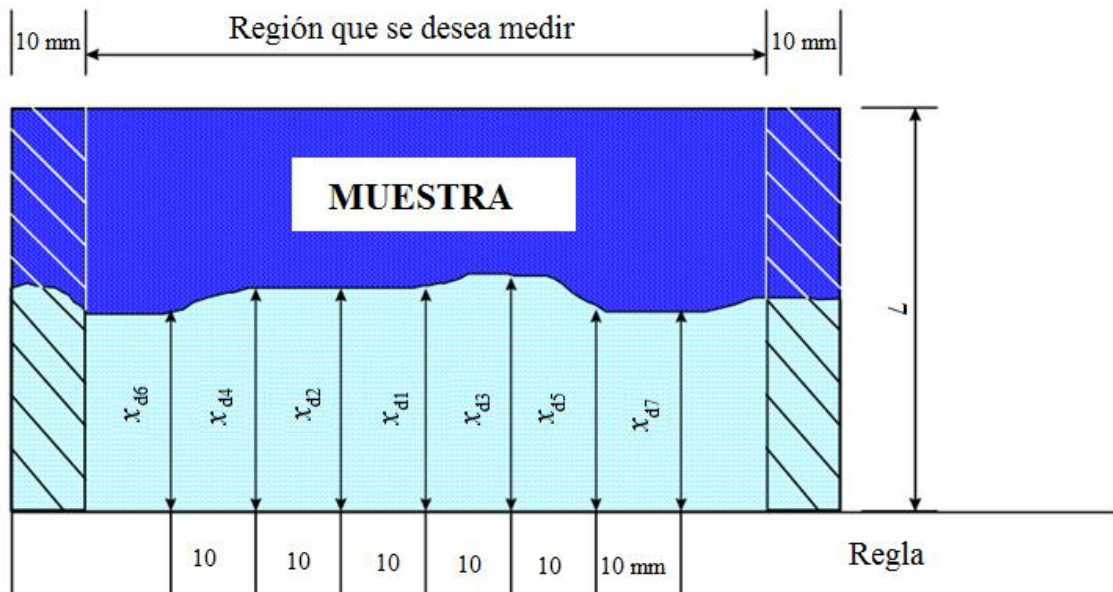
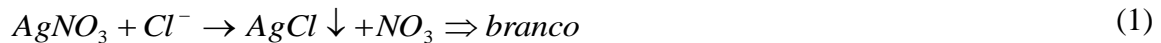


Figura 3. Medidas del frente de penetración de cloruros (NT BUILD 492, 2000).

En la región donde hay cloruros libres, ocurre la reacción química (1). Por tanto, la presencia de carbonatos también hay formación de un precipitado blanco, conforme indica la reacción (2). Por eso, se aconseja el uso de la técnica de realcalinización del material cementicio antes de la aplicación del método colorimétrico (JUCÁ, 2002), pues en caso que el concreto este carbonatado y sin contaminación por cloruros el ensayo irá resultar en falso positivo, siendo este uno de los motivos de dificultad de implementación de esta técnica comúnmente en las inspecciones de campo.



### 3. INFLUENCIA DEL TIPO DE CEMENTO EM LOS RESULTADOS

La técnica de aspersión de nitrato de plata identifica apenas los cloruros libres del concreto y por lo tanto el resultado también podría ser influenciado por la capacidad del cemento de combinarse más o menos con los cloruros (Jucá, 2002). Como se describió anteriormente, los cloruros se combinan con el  $C_3A$  y el  $C_4AF$ , que son productos de la hidratación del cemento Portland. Si hay bajos contenidos de aluminatos, probablemente habra poca capacidad de inmovilizar los iones de cloruro. Es por ello que Pereira & Cincotto (2001) evaluaron la capacidad de combinación de cloruros en concretos vaciados con diferentes tipos de cemento Portland (CP I S, CP II F, CP III, CP IV e CP V ARI) y no observaron diferencias significativas en el contenido de cloruros combinados. En contraparte Jucá (2002) elaboro cuerpos de prueba con los mismos cinco tipos de cemento (CP I S, CP II F, CP III, CP IV e CP V – ARI), incorporando 1 y 2% de cloruros en relación al peso de cemento en las muestras. Posterior al rociado del nitrato de plata, los resultados permitieron visualizar que hay un período de combinación de cloruros y que el contenido de aluminatos de los cementos es un factor preponderante en el proceso de combinación química. Francia (2011) evaluó la combinación de cloruros utilizando el método colorimétrico para 0,4 y 2% de cloruros en relación al peso de los cementos CP II F, CP IV e CP V – ARI y, así como para Jucá (2002), sus resultados mostraron que hay influencia del tipo de cemento en la cantidad de cloruros libres.

Los resultados del estudio de Mota (2011) también permitieron observar que hay fijación de cloruros con el pasar del tiempo. Para una mezcla producida con 2% de cloruros en relación a la masa de cemento, la región blanca (que indica donde hay cloruros libres) se modificó. A pesar de no haber un frente de penetración de cloruros, ya que la contaminación en esa etapa del estudio de Mota (2011) fue interna, es posible observar en la Figura 4 que el área contaminada por cloruros, indicada por la alteración de la coloración para blanquecina al rociar nitrato de plata, disminuye. Es decir, los cloruros estarían dejando de ser libres para combinarse con el  $C_3A$ . Cabe destacar que los bordes claros en la Figura 4 son relativas al efecto de la carbonatación.

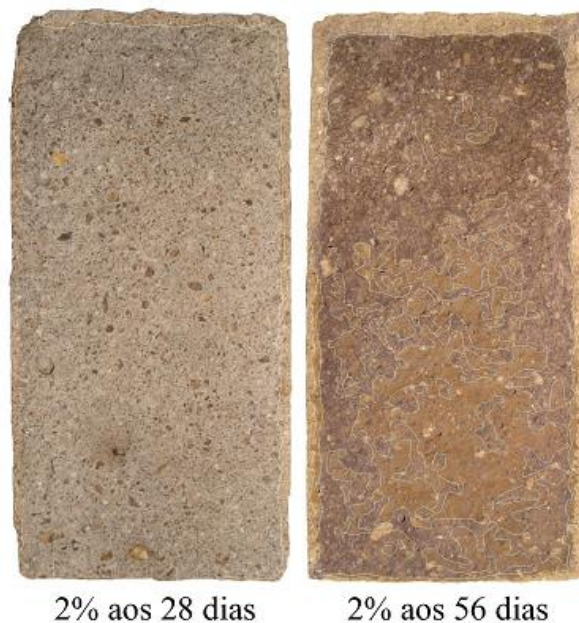


Figura 4. Evolución de la combinación de cloruros (Mota, 2011).

#### 4. PUNTO DE VIRAJE E INFLUENCIA DEL pH

Al aplicar el método colorimétrico, existe un punto de viraje de coloración. Es decir, una determinada concentración de cloruros y de la solución de nitrato de plata que causa el cambio de color (formación de la frontera; *border-change color*), de modo de determinar la profundidad del frente de penetración de cloruros libres. De acuerdo con Otsuki *et al.* (1993), la concentración de la solución de AgNO<sub>3</sub> adecuada para el método colorimétrico es igual a 0,1N. Ese valor ha sido en consenso entre los diversos autores del área (Andrade *et al.*, 1999; Meck & Sirivivatnanon, 2003; Jucá, 2004; Francia, 2011; Mota, 2011).

Aun según Otsuki *et al.* (1993), para la concentración de AgNO<sub>3</sub> igual a 0,1N, el contenido mínimo de cloruros libres que genera esa alteración de color es igual a 0,15% en relación a la masa de cemento. Entretanto, Collepari (1997) defiende que ese contenido mínimo es igual a 0,01% (Jucá, 2004; França, 2011; Mota, 2011). Já Andrade *et al.* (1999) obtuvieron, con 95% de confiabilidad, que el punto de viraje es de 1,14%±1,4 en relación a la masa de cemento. Ese valor está en concordancia al defendido por Meck & Sirivivatnanon (2003), que es igual a 0,9% de cloruros en relación a la masa de cemento. En 2011, He *et al.* encontraron que ese contenido crítico de cloruros está entre 0,011 e 2,27% sobre el peso de cemento. Se debe destacar que no existe consenso sobre el contenido de cloruros libres que causa el cambio de color en la solución de AgNO<sub>3</sub> 0,1N, una vez que los datos disponibles en los estudios citados son tan discrepantes.

Recientemente, Kim *et al.* (2013) re evaluaron las variables que pueden influenciar la técnica. El estudio consiste en verificar si hay mudanza en la coloración al alterar el pH del medio, la concentración de AgNO<sub>3</sub> y el contenido de cloruros. Además de eso, evaluaron si la relación agua/cemento influenciaría en la concentración de cloruros en la frontera de cambio de color (*border-change color*) y si el método colorimétrico es aplicable *in situ*, es decir, en estructuras reales. Los ítems evaluados y sus detalles están presentados en la Tabla 1.

Tabla 1. Variables de teste (Adaptado de KIM et al., 2013).

Item	Que fue evaluado	Detalles
Mecanismo del método colorimétrico	pH	10; 11; 12 e 13
	Concentración de NaCl (kg/m <sup>3</sup> )	0,1-1,0
Influencia de la a/c en la concentración de cloruros y cambio de color	Relación agua/cemento	0,4; 0,5 e 0,6
Concentración óptima de AgNO <sub>3</sub> para realizar el ensayo	Concentración de AgNO <sub>3</sub>	0,03N; 0,04N; 0,05N e 0,1N
Aplicación en el concreto	En laboratorio	Concentración de Cl <sup>-</sup> en región colorida
	<i>In situ</i>	Influencia da carbonatación

Inicialmente fueron realizados ensayos con pH=12 y alteración de las concentraciones de cloruros y de las soluciones de nitrato de plata, como puede ser observado en la Figura 5. Según Kim *et al.* (2013), la alteración de color fue más claramente observada para concentraciones de AgNO<sub>3</sub> superiores a 0,03N. Conforme a la concentración de nitrato de plata aumenta, se observa alteración en la coloración. En las bajas concentraciones, ese cambio no es claramente visualizado y puede generar errores (principalmente en las concentraciones de 0,03 e 0,04N). Por lo tanto, para mesurar la profundidad de penetración de los iones cloruro, los autores recomiendan utilizar concentración de nitrato de plata por encima de 0,05N.

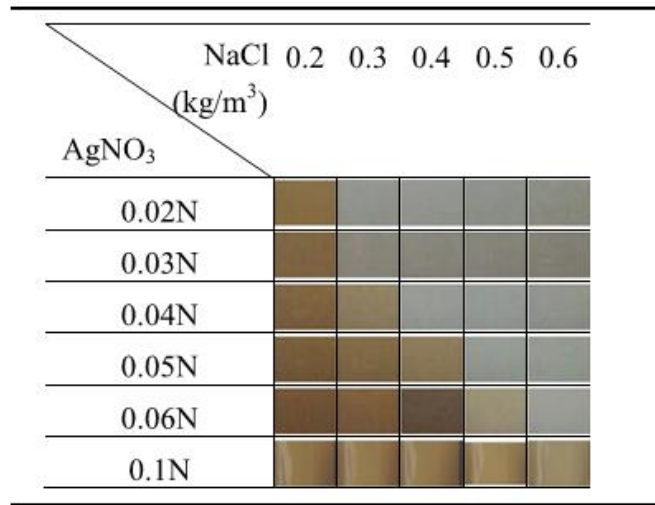


Figura 5. Determinación de la concentración óptima de nitrato de plata y el contenido mínimo de cloruros (KIM *et al.*, 2013).

Continuando con el estudio de Kim *et al.* (2013), cuatro cuerpos de prueba que fueron sumergidos en agua marina por 3 meses, y fueron sometidos al ensayo de rociado de nitrato de plata a diferentes concentraciones de AgNO<sub>3</sub>, como se puede observar en la Figura 6.

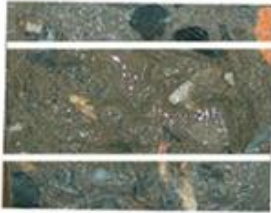
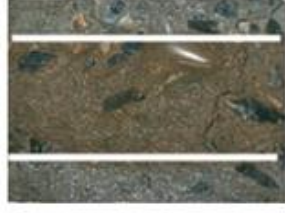
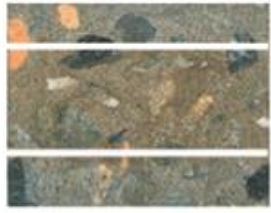

AgNO <sub>3</sub>	Cambio de color	AgNO <sub>3</sub>	Cambio de color
0.03N		0.05N	
0.04N		0.1N	

Figura 6. Cambio de color conforme a la concentración de AgNO<sub>3</sub> (Adaptado de KIM *et al.*, 2013).

Al analizar los valores defendidos por los distintos autores, se puede decir que la concentración de la solución de AgNO<sub>3</sub> más indicada para el método colorimétrico es de 0,1N. Todavía no hay un sobre el contenido de cloruros que provoca el cambio de color. Aun cuando las as investigaciones más actuales (He *et al.*, 2011 e KIM *et al.*, 2013) aun no llegan a valores próximos entre sí, como se ve en la Tabla 2.

Tabla 2. Resumen de las concentraciones de  $\text{AgNO}_3$  e % límite de cloruros para cambio de coloración.

Autor	Concentración de $\text{AgNO}_3$	% de cloruros sobre o peso de cemento
Otsuki <i>et al.</i> (1993)	0,1N	0,15%
Collepari (1997)	0,1N	0,01%
Andrade <i>et al.</i> (1999)	0,1N	1,14% $\pm$ 1,4%
Meck & Sirivivatnanon (2003)	0,1N	0,90%
He <i>et al.</i> (2011)	0,1N	0,011% a 2,27%
Kim <i>et al.</i> (2013)	Acima de 0,05N	0,05%

Para evaluar la influencia del pH en la coloración, Kim *et al.* (2013) ensayaron, como se presenta en la Figura 7, diversas concentraciones de nitrato de plata y cloruros para diferentes valores de pH.

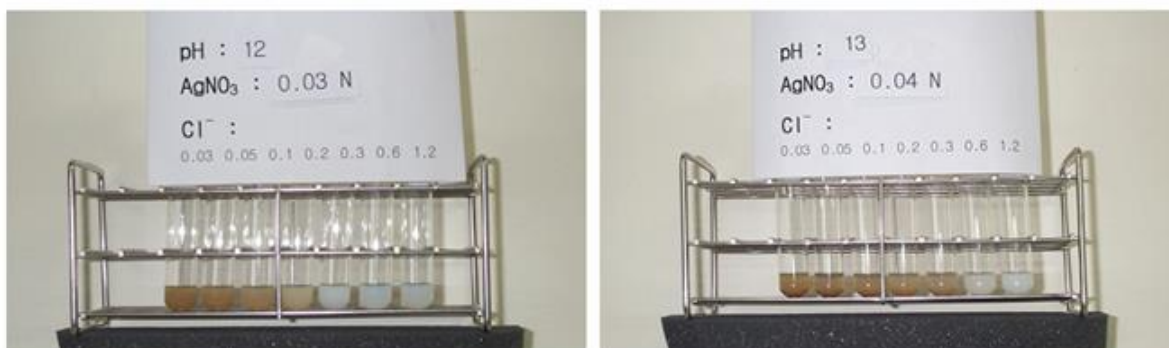


Figura 7. Análisis da influencia del pH en el cambio de color (KIM *et al.*, 2013).

Los resultados se presentaron cuando el pH está por debajo de 10, la medida da penetración de cloruros es impracticable (Figura 8). Por tanto, cuando la estructura está expuesta al ataque por cloruros y al  $\text{CO}_2$ , la profundidad de carbonatación debe ser medida antes de la profundidad de cloruros. Cuando la profundidad de carbonatación es superior a la de penetración de cloruros, es imposible, de acuerdo con Kim *et al.* (2013) determinar la segunda variable (penetración de cloruros libres) a través de rociado de nitrato de plata.

La relación agua/cemento no influyo en la concentración de cloruros en el borde de cambio de color (KIM *et al.*, 2013), es decir, ella no afecta el cambio de color para el método colorimétrico.

El método colorimétrico por aspersión de nitrato de plata pode ser utilizado, al menos, como primer paso para cuantificar la penetración de los cloruros dentro del concreto (Bouny *et al.*, 2007). En el caso de estructuras expuestas a ambientes marinos y al  $\text{CO}_2$ , el uso del método de aspersión de nitrato de plata se vuelve complicado, siendo necesario asociar el método con otros ensayos (Jucá, 2004; Francia, 2011; Mota 2011). Kim *et al.* (2013) aplicaron el método colorimétrico a estructuras de concreto armado expuestas a cloruros y a autopistas expuestas a sales de deshielo para confirmar la aplicación del ensayo. Como la carbonatación fue más profunda que la penetración de cloruros, fue imposible aplicar el método colorimétrico, una vez que al regar el nitrato de plata, la región de



cambio de color pudiera indicar presencia de carbonatación y no apenas la contaminación por cloruros.

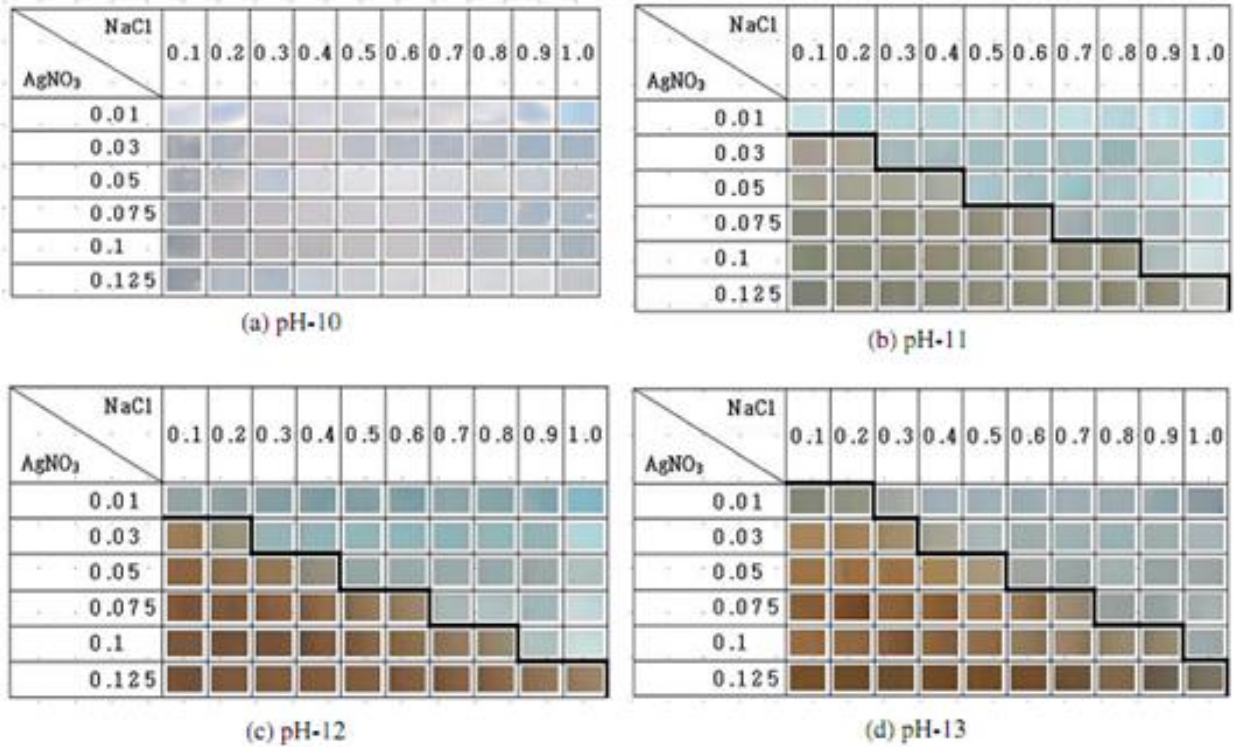


Figura 8. a) Coloración para pH=10 b) Coloración para pH=11 c) Coloración para pH=12 d) Coloración para pH=13 (KIM *et al.*, 2013)

## 5. OTROS MÉTODOS COLORIMÉTRICOS UTILIZANDO NITRATO DE PLATA

Desde 1970, tres métodos colorimétricos basados en  $\text{AgNO}_3$  ( $\text{AgNO}_3$  + fluoresceína,  $\text{AgNO}_3$  +  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  e  $\text{AgNO}_3$ ) han sido propuestos para medir la profundidad de penetración de iones cloruro en el concreto en campo y laboratorio. Los dos métodos todavía no abordados se describen a continuación (He *et al.*, 2011):

**$\text{AgNO}_3$  + fluoresceína:** en los años 70, Collepardi *et al.* (1970; 1972) desarrollaron un método colorimétrico para determinar el cloruro libre contenido en el concreto, en el cual, primeramente, una solución de fluoresceína (1g/L en una solución de 70% de alcohol etílico en agua) fue regada en una sección de concreto con penetración de cloruros. Enseguida, fue aplicado 0,1 mol/L de solución de nitrato de plata. Inmediatamente después de la aspersión de nitrato de plata, hubo la formación de  $\text{Ag}_2\text{O}$  y  $\text{AgCl}$ . La fluoresceína es un ácido orgánico débil, que en solución se disocia en un ion verde amarillento. Ese método fue definido como la Italiana Standard 79-25 (1978).

**$\text{AgNO}_3$  +  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ :** Este método, primeramente, una solución de 0,1mol/L de  $\text{AgNO}_3$  de pH=3-5 y regada en una sección de concreto. Luego de una hora de secado natural, se aplica la solución de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (5% en peso). Una vez que la solución de cromato de potasio es colocada, en la zona contaminada por cloruros se torna amarilla debido a la formación de  $\text{AgCl}$  blanco y, enseguida, la aplicación de la solución de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  la convierte en amarillenta.

**Comparación entre os tres métodos:** El método colorimétrico que utiliza apenas nitrato de plata y el más simple entre los tres; el uso de cromato de potasio y de fluoresceína exige mayor tiempo de reacción para obtener mejor efecto de la coloración. El uso de  $\text{AgNO}_3$  resulta en una mudanza clara en la mayoría de los casos, por lo tanto, es el método más utilizado. En la Figura 9 es posible

observar que el límite de cambio de color entre la zona que contiene cloruro y la zona libre de cloruros es visible en los tres casos. Entre los tres, el uso de  $\text{AgNO}_3$  + fluoresceína es el método  $\text{AgNO}_3$  son muy similares. No en tanto, el método  $\text{AgNO}_3$  + fluoresceína no presenta una frontera muy clara.

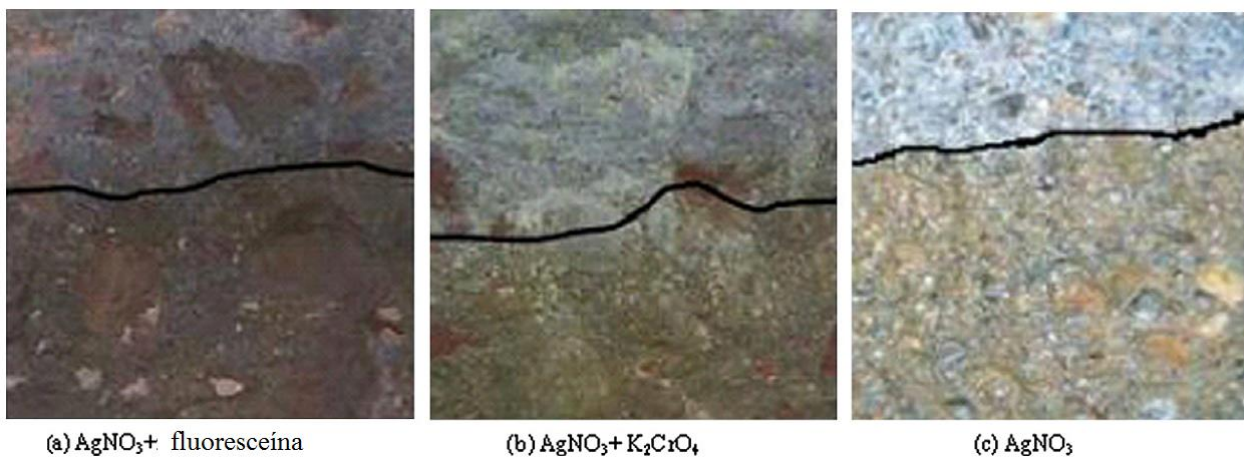


Figura 9. a)  $\text{AgNO}_3$  + fluoresceína b)  $\text{AgNO}_3$  +  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  c)  $\text{AgNO}_3$  (Adaptado de He *et al.*, 2011).

#### 4. CONCLUSIONES

El objetivo de este artículo fue producir una visión general del estado del arte sobre el uso del método colorimétrico por aspersión de nitrato de plata. En este contexto se intentó evaluar la aplicabilidad del método y seguidamente están algunas comprobaciones producidas con el estudio realizado:

1. El tipo de cemento influye en los resultados del método colorimétrico por combinar más o menos cloruros. Conforme el concreto pasa de los 28 a los 56 días, por ejemplo, combina más cloruros, reduciendo los cloruros libres, que son los responsables por la mudanza del color;
2. Se recomienda la concentración de 0,1N  $\text{AgNO}_3$ , pues esa permite un claro cambio de color, por lo tanto los estudios con concentraciones por encima de 0,1N no fueron encontradas y pueden ser desarrollados para verificar se existiría mejoras en el contraste;
3. Todavía no hay consenso cuanto el contenido de cloruros que lleva a la alteración del color, pues los estudios encontrados sobre este asunto son muy contradictorios y discrepantes entre sí.;
4. Cuando el pH del concreto es inferior a 10 o hay carbonatación superior a la penetración de cloruros, el método colorimétrico no puede ser aplicado solo. Se debe emplear una técnica de realcalinización, pues este tipo de práctica para viabilizar el uso del método todavía no pasa de una idea y el procedimiento efectivo no está bien definido en el medio técnico.;
5. Para casos donde el ataque es exclusivamente por cloruros, el método colorimétrico es una técnica cualitativa eficiente, práctica y de bajo costo.

#### 5. REFERENCIAS

- Bouny, B. V. *et al.* (2007), *AgNO<sub>3</sub> spray tests: advantages, weaknesses, and various applications to quantify chloride ingress into concrete. Part 1: Non-steady-state diffusion tests and exposure to natural conditions.* Materials and Structures, p. 759-781.
- Cavalcanti, A. N.; Cavalcanti, G. A. D. (2010), *Inspecção técnica do píer de atracação de Tambaú.* Concreto e construção, v. 57, p. 45-55.
- França, C. B. (2011), *Avaliação de cloretos livres em concretos pelo método de aspersão de solução de nitrato de prata.* Dissertação de Mestrado. Universidade Católica de Pernambuco, Recife, Brasil.

- Helene, P. (1993), *Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado*. 231p. Tese (Livre docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.
- He, F. *et al.* (2012), *AgNO<sub>3</sub>-based colorimetric methods for measurement of chloride penetration in concrete*. Construction and Building Materials, v. 26, n. 1, p. 1-8.
- He, F. *et al.* (2011), *Calculation of chloride concentration at color change boundary of AgNO<sub>3</sub>*. Construction and Building Materials, v. 41, n. 11, p. 1095-1103, 2011.
- 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.
- Kim, M. *et al.* (2013), *Application of the colorimetric method to chloride diffusion evaluation in concrete structures*. Construction and Building Materials. v. 41, p. 239-245.
- Marcondes, G. N. (2012), *Adição de nanotubos de carbono em concretos de cimento Portland – absorção, permeabilidade, penetração de cloretos e propriedades mecânicas*. Dissertação (mestrado). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil.
- Marriaga, J. L.; Claisse, P. (2003), *Influencia de la adición de escoria de alto horno em la penetración de los cloruros en el concreto*. Ingenieria e investigación, v.31, p. 38-47, 2011.
- Meck, E.; Sirivivatnanon V. *Field indicator of chloride penetration depth*. Cement and Concrete Research, v.33, p.1113-1117.
- Medeiros, M. H. F. (2008), *Contribuição ao estudo da durabilidade de concretos com proteção de superficial frente à ação de íons cloreto*. Tese (doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.
- Medeiros, M. H. F.; Hoppe Filho, J.; Helene, P. (2009), *Influence of the slice position on chloride migration tests for concrete in marine conditions*. Marine Structures, v. 22, p. 128-141.
- 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.
- Otsuki, N.; Nagataki, S; Nakashita, K. (1992), *Evaluation of AgNO<sub>3</sub> solution spray method for measurement of chloride penetration into hardener cementitious matrix materials*. ACI Materials Journal. v. 89, n. 6, p. 587-592.
- Pereira, L. F. C.; Cincotto, M. A. (2001), *Determinação de cloretos em concreto de cimentos Portland: influência do tipo de cimento*. Boletim Técnico da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.
- Silva, F. G. (2006), *Estudo de concretos de alto desempenho frente à ação de cloretos*. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil.
- Trindade, G. H. (2011), *Durabilidade do concreto com cinza de casca de arroz natural sem moagem: mitigação da reação álcali-silica e penetração de cloretos*. Dissertação (mestrado) Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Brasil.
- Yuan, Q.; Shi, C.; Schutter, G.; Audenaert, K.; Deng, D. (2008), *Effect of hydroxyl ions on chloride penetration depth measurement using the colorimetric method*. Cement and concrete research, v. 38, n. 10, p. 1177-1180.