

## Procedimiento para detectar la penetración de cloruros con nitrato de plata en hormigón carbonatado

C. Vieira Pontes<sup>1,2</sup>, G. Costa Reus<sup>1\*</sup>, A. Calvo<sup>1,2</sup>, M. H. F. Medeiros<sup>1,2,3</sup>

\* Autor de Contacto: [giovanacostareus@gmail.com](mailto:giovanacostareus@gmail.com)

DOI: <https://doi.org/10.21041/ra.v11i2.480>

Recepción: 16/04/2020 | Aceptación: 12/02/2021 | Publicación: 01/05/2021

### RESUMEN

Este trabajo tiene como objetivo principal proponer un procedimiento estándar que viabilice el uso del método colorimétrico para medir la profundidad de penetración de cloruros durante las inspecciones de estructuras de hormigón expuestas tanto a cloruros como a carbonatación. Para evitar la aparición de resultados "falsos positivos", se probaron soluciones de hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) e hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) como pretratamiento. Las pruebas se llevaron a cabo en muestras solamente carbonatadas, y en muestras contaminadas por cloruros y carbonatadas. Los resultados muestran que la solución de  $\text{NaOH}$  elimina la interferencia de la carbonatación. Por lo tanto, se llegó a un método adecuado para introducir lecturas de profundidad de contaminación por cloruro en inspecciones de estructuras de hormigón en campo.

**Palabras clave:** durabilidad del hormigón; ataque por cloruros; nitrato de plata; carbonatación; agresividad ambiental.

**Citar como:** Vieira Pontes, C., Costa Reus, G., Calvo, A., Medeiros, M. H. F. (2021), "Procedimiento para detectar la penetración de cloruros con nitrato de plata en hormigón carbonatado", Revista ALCONPAT, 11(2), pp. 76 – 88, DOI: <https://doi.org/10.21041/ra.v11i2.480>

<sup>1</sup> Programa de Pós-graduação em Engenharia de Construção Civil (PPGECC)

<sup>2</sup> Universidade Federal do Paraná (UFPR), Brasil

<sup>3</sup> Centro de Estudos em Engenharia Civil (CESEC)

### Contribución de cada autor

En este trabajo, el autor principal es Réus G. C., contribuyó con la revisión bibliográfica, con la planificación del programa experimental, ejecución de los ensayos previstos, consecuente recolección de datos, análisis de los resultados y posterior redacción del trabajo en cuestión. Con respecto a la autora Pontes, C. V., contribuyó en la realización de los ensayos de laboratorio y recolección de datos. El autor Medeiros, M. H.F. contribuyó con la idea original junto con la autora principal, participó en la redacción del trabajo y en el análisis y discusión de los resultados obtenidos en la etapa experimental. Finalmente, el autor Calvo, A. participó en la revisión y corrección del manuscrito, confeccionó imágenes que aparecen en el texto y lo tradujo para español. De esta forma, la contribución en porcentaje de cada uno de los autores fue: 40%, 25%, 25% y 10%, en el orden que fueron mencionados anteriormente.

### Licencia Creative Commons

Los derechos de autor (2021) son propiedad de los autores. Este trabajo es un artículo de acceso abierto publicado bajo los términos y condiciones de una licencia internacional Creative Commons Attribution 4.0 International License ([CC BY 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)).

### Discusiones y correcciones posteriores a la publicación

Cualquier discusión, incluyendo la réplica de los autores, se publicará en el segundo número del año 2022 siempre y cuando la información se reciba antes del cierre del primer número del año 2022.

## Procedure to detect the penetration of chlorides into carbonated concrete with silver nitrate

### ABSTRACT

The main objective of this work is to propose a standard procedure that enables the use of the colorimetric method to measure the depth of chloride penetration during inspections of concrete structures exposed to both chlorides and carbonation. To avoid the occurrence of false positive results, solutions of calcium hydroxide ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) and sodium hydroxide ( $\text{NaOH}$ ) were tested as a pretreatment. The tests were carried out on carbonated only samples, and on carbonate and chloride contaminated samples. The results show that the  $\text{NaOH}$  solution eliminates the carbonation interference. Therefore, a suitable method was found to introduce depth readings of chloride contamination in concrete field inspections.

**Keywords:** durability of concrete; chloride attack; silver nitrate; carbonation; environmental aggressiveness.

## Procedimento para detectar a penetração de cloretos com nitrato de prata em concreto carbonatado

### RESUMO

Este trabalho tem por objetivo principal propor um procedimento padrão para a utilização do método colorimétrico para medir a profundidade de penetração de cloretos nas inspeções de estruturas de concreto em que existe a exposição aos cloretos e à carbonatação simultaneamente. Para evitar a ocorrência de resultados "falsos positivos" foram testadas as soluções de hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) como tratamento prévio. Os testes foram conduzidos em amostras apenas carbonatadas e em amostras contaminadas por cloretos e carbonatadas. Os resultados mostram que a solução de  $\text{NaOH}$  elimina a interferência da carbonatação. Desse modo, chegou-se a indicação de um método adequado para introdução de leituras de profundidade de contaminação por cloretos nas inspeções do concreto em campo.

**Palavras-chave:** durabilidade do concreto; ataque por cloretos; nitrato de prata; carbonatação; agressividade ambiental.

### Información Legal

Revista ALCONPAT 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)

Reserva de derechos al uso exclusivo del título de la revista No.04-2013-011717330300-203, eISSN 2007-6835, ambos otorgados por el Instituto Nacional de Derecho de Autor. Editor responsable: Dr. Pedro Castro Borges. Responsable de la última actualización de este número, Unidad de Informática ALCONPAT, Ing. Elizabeth Sabido Maldonado.

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

La reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación se realiza en apego al código COPE y a la licencia CC BY 4.0 de la Revista ALCONPAT.

## 1. INTRODUCCIÓN

La corrosión del acero es uno de los mecanismos de degradación más común en las estructuras de hormigón armado, y entre las principales causas están la carbonatación y el ataque por iones cloruro (Corral et al., 2013). Ambos fenómenos son responsables por deshacer la fina camada de óxido de hierro, camada pasivadora, que cubre y protege las barras de acero contra la corrosión en ambientes con pH mayor que 11 (Helene, 1993; Montemor et al., 2003; Moreira, 2006; França, 2011).

El ingreso de iones cloruros en el hormigón ocurre a diferentes velocidades en una misma edificación, dependiendo de los distintos microclimas que existen en ella, como citado por Medeiros et al. (2013), Medeiros Junior et al. (2015a) e Medeiros Junior et al. (2015b). Como relatado por diferentes autores (Helene, 1993; Montemor et al., 2003; Medeiros et al., 2009a; França, 2011; Real et al., 2015), la presencia de iones cloruros en el hormigón armado se debe a la difusión de estos elementos iónicos del medio externo para el interior de la estructura, o a la producción del hormigón con materias primas contaminadas.

El ataque por cloruros en el acero genera una reacción expansiva. Los iones cloruro reaccionan con los iones de hierro de la armadura y forman productos (óxidos e hidróxidos de hierro) que poseen volúmenes mayores que los iones de hierro originales. Este fenómeno genera tensiones internas que, si ultrapasan la resistencia a la tracción del hormigón, pueden ocasionar fisuras en la estructura (Cascudo, 1997; Montemor et al., 2003). Además, los iones cloruros corroen la armadura puntualmente (en forma de pites), reduciendo la sección transversal del elemento portante y afectando su función estructural (França, 2011).

Dentro de este contexto, la penetración de cloruros en las estructuras de hormigón es una posible causa de corrosión de armaduras, siendo importante para trabajos de inspección y diagnóstico del hormigón armado, conocer la profundidad de penetración de este ion agresivo.

## 2. RELEVANCIA DEL TEMA

Para inspeccionar o monitorear estructuras de hormigón a fin de detectar la presencia, la profundidad y/o la evolución de la penetración de iones cloruro, existe el método colorimétrico de aspersion de una solución de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) (Baroghel-Bouny et al., 2007; Real et al., 2015). La aspersion del indicador químico, solución de  $\text{AgNO}_3$ , es un método de inspección colorimétrico y visual que fue originalmente regulado por la UNI 7928, en 1978. Es una técnica cualitativa de aplicación práctica en muestras de estructuras de hormigón, además presenta bajo costo en comparación con la extracción de polvo del hormigón y subsecuente determinación del perfil de cloruros en procedimientos de titulación o potenciometría. (França, 2011; He et al., 2012). De acuerdo con Baroghel-Bouny et al. (2007), Medeiros et al. (2009b) e Kim et al. (2013), la técnica consiste en la aspersion de una solución de  $\text{AgNO}_3$  en la sección transversal de testigos de hormigón recién fracturados. Después de asperger la solución se forman dos regiones con coloración distinta: una marrón correspondiente a la región sin cloruros, y otra sin color en la región afectada por cloruros. La Figura 1 ilustra el método colorimétrico de aspersion de la solución de  $\text{AgNO}_3$ , siendo aplicado en una probeta de hormigón.



Figura 1. Medida de la profundidad de penetración de cloruros por el método colorimétrico visual por aspersión de la solución acuosa de  $\text{AgNO}_3$  0,1 M.

Las reacciones fotoquímicas después de asperger  $\text{AgNO}_3$  corresponden a la combinación de iones de plata e iones cloruro libres, formando cloruro de plata ( $\text{AgCl}$ ), que posee coloración blanquecina, de acuerdo con la Ecuación (1). En las regiones con ausencia de cloruros libres, ocurre la reacción fotoquímica entre iones de plata e iones hidroxilo formando hidróxido de plata ( $\text{AgOH}$ ), y posteriormente dióxido de plata ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ), que le confiere al hormigón coloración marrón (Yuan et al., 2008; França, 2011; He et al., 2012; Kim et al., 2013; Real et al., 2015).



El método colorimétrico de aspersión de  $\text{AgNO}_3$  es bastante usado en trabajos experimentales en los que el hormigón que está siendo evaluado se encuentra en condiciones de saturación y libre del proceso de carbonatación. Muchos trabajos publicados en los últimos años en revistas de alto impacto tales como: Ferreira et al., 2016; Weiss et al., 2017; Wei et al., 2018; He et al., 2018; Slomka-Slupik et al., 2018; Fernández-Ruiz et al., 2018; Lau et al., 2018; Azarijafari et al., 2018), confirman su frecuente uso en trabajos actuales.

Sin embargo, algunos estudios (França, 2011; Real et al., 2015) apuntan que los iones de plata ( $\text{Ag}^+$ ) de la solución de  $\text{AgNO}_3$  reaccionan con el producto de la carbonatación,  $\text{CO}_3$ , formando  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , que también provoca una coloración blanquecina en el hormigón. Por eso, existe interferencia de la carbonatación en el método colorimétrico de aspersión de nitrato de plata en materiales cementosos generando un posible resultado “falso positivo”, como relatado por Medeiros et al. (2018).

De esa forma, al inspeccionar estructuras carbonatadas con el método colorimétrico de solución de nitrato de plata, hay un indicio de la presencia de iones cloruro en regiones que no necesariamente tienen cloruros, pero que están carbonatadas con un pH menor que 10. Por este motivo, el resultado “falso positivo” puede impedir la aplicación del método colorimétrico con nitrato de plata en estructuras de hormigón expuestas al ambiente, ya que la carbonatación es un mecanismo de degradación inherente a las construcciones expuestas al medio externo.

Además, debido al aumento de la densidad demográfica en áreas del litoral brasileño producto de procesos de industrialización, se ha verificado que los fenómenos de ataque por iones cloruro y carbonatación ocurren simultáneamente en innumerables estructuras de hormigón armado (Real et al., 2015; Medeiros et al., 2013).

Dentro de ese contexto, existe una limitación para usar el método de aspersión de nitrato de plata para detectar el frente de penetración de cloruros en obras reales, expuestas a ambientes con cloruros y al proceso de carbonatación, ambos interactuando con el hormigón en condiciones de servicio y de forma simultánea. El objetivo de este trabajo es, por tanto, desarrollar un procedimiento estándar, para detectar la profundidad de penetración de cloruros en el hormigón carbonatado.

### 3. MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1 Materiales

Las probetas cilíndricas de hormigón utilizadas en ambas fases del programa experimental fueron producidas con cemento tipo CPV - ARI, con dimensiones de 100 mm de diámetro y 200 mm de altura. Para cada caso del estudio se realizaron tres repeticiones, es decir, 3 probetas en las mismas condiciones para cada medida, y se promediaron los resultados.

La Tabla 1 muestra la composición química del cemento y del filer de cuarzo utilizado en la producción de los materiales. Además, las características físicas del cemento y del filer de cuarzo, están representadas en la Tabla 2.

Tabla 1. Análisis químico, por fluorescencia de rayos X, del cemento CP-V-ARI y del filer de cuarzo.

Aglutinante	Análisis químico (%)							
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
CP V - ARI	73,21	10,45	3,59	3,71	3,66	3,05	1,36	0,00
Filer de cuarzo	0,00	95,65	2,43	0,00	0,00	1,77	0,00	0,04

Tabla 2. Características físicas del cemento CP V-ARI y del filer de cuarzo.

Aglutinante	Masa específica (g/cm <sup>3</sup> )	Área específica BET (m <sup>2</sup> /kg)
CPV-ARI	3,09	1,070
Filer quartzo	2,60	1,227

Como agregado fino se utilizó arena natural cuarzosa proveniente de Balsa Nova - Brasil, que tiene una masa específica de 2,63 g/cm<sup>3</sup>, masa unitaria de 1,54 g/cm<sup>3</sup> y módulo de finura de 2,34. El agregado grueso fue basalto con una dimensión máxima de 19 mm y un peso específico de 2.64 g / cm<sup>3</sup>.

La proporción utilizada en la mezcla de hormigón fue de 1: 0,10: 2,25: 3,00 (cemento: filer de cuarzo: agregado fino: agregado grueso) con relación agua/cemento de 0,50. El slump se mantuvo constante en el intervalo de 10 ± 2 cm. Este hormigón presentó una resistencia a compresión de 43 MPa y la sorbidad del agua fue 0,0059 g/cm<sup>2</sup>.horas<sup>0,5</sup>.

Antes de iniciar la carbonatación acelerada, fue adoptado un proceso de maduración del hormigón que consistió en el método NORIE, presentado en Pauletti (2004). El proceso consiste en colocar las probetas cilíndricas de hormigón en una sala climatizada con humedad y temperatura controladas y, cuando la variación del peso de la probeta sea menor que 0,10 g en 24 horas, está apta para el ensayo de carbonatación acelerada.

Las muestras fueron sujetas a la carbonatación acelerada durante 12 semanas en una cámara de carbonatación con concentración de CO<sub>2</sub> de 5 ± 0,5%. La humedad relativa en el interior de la cámara fue establecida en 60 ± 0,5%, y la temperatura a 40 ± 0,3°C. El coeficiente de carbonatación del sustrato de hormigón fue de 1,96 mm/semana<sup>0,5</sup>. Estos datos concuerdan con los publicados por Medeiros, Raisdorfer y Hoppe Filho (2017).

#### 3.2 Métodos

Hormigón carbonatado – Sin cloruros:

Inicialmente se evaluó la capacidad de las soluciones de hidróxido de sodio (NaOH) e hidróxido de calcio (Ca(OH)<sub>2</sub>) para aumentar el pH de la superficie del hormigón y subsecuente extinción del



resultado “falso positivo” causado por la carbonatación al aplicar el método de aspersión de  $\text{AgNO}_3$ .

En esta etapa se utilizaron probetas carbonatadas y sin cloruros. Cada una fue seccionada, longitudinalmente, en cuatro partes con la misma altura para posteriormente asperger las soluciones de  $\text{NaOH}$  y  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . En dos de las cuatro partes se aspergió una solución acuosa saturada de hidróxido de sodio (150,00 g/L), y en las otras dos secciones, se aspergió una solución acuosa saturada de hidróxido de calcio (1,85 g/L), con el objetivo de probar la eficacia de las soluciones. Con el fin de secar rápidamente las partes, fueron colocadas en una cámara seca con  $60 \pm 3\%$  de humedad relativa y temperatura a  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  por cerca de una hora.

Después de ese procedimiento, en una mitad de la sección transversal de cada una de las cuatro partes, se aplicó una solución de fenolftaleína en la proporción de 5 g de fenolftaleína para 276,15 g de alcohol etílico, para 150 g de agua destilada. En la otra mitad se aspergió la solución de  $\text{AgNO}_3$  con concentración de 0,10 mol/L. Se aplicó  $\text{AgNO}_3$  dos veces seguidas, para aumentar el contraste de colores entre las áreas con y sin cloruros, así como fue ejecutado en el trabajo de Baroghel-Bouny et al. (2007).

Posteriormente las muestras se evaluaron visualmente. Si la mitad con el indicador químico de fenolftaleína adquiría color rojo carmín en toda su extensión, significaba que la solución alcalina había sido eficaz aumentando el pH de la frente de carbonatación, y evitando un falso positivo. Simultáneamente, la mitad con solución de  $\text{AgNO}_3$  debía adoptar un color marrón, en toda su extensión, o sea, sin resultado “falso positivo” indicando la presencia de iones cloruro, pues los cuerpos de prueba estaban solo carbonatados, sin cloruros. La Figura 2 presenta un esquema del experimento realizado.

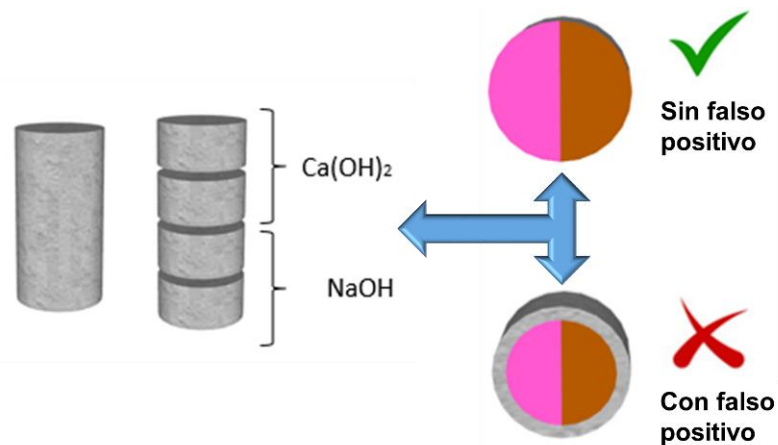


Figura 2. Esquema del experimento realizado para eliminar el resultado “falso positivo” causado por la carbonatación.

#### Hormigón carbonatado – Con cloruros:

La segunda etapa de ensayos tuvo como objetivo medir la profundidad de penetración de cloruros en las probetas afectadas por carbonatación y ataque por cloruros, simultáneamente. Previamente, en la superficie del hormigón fue aplicada la solución alcalina inhibidora de los efectos de la carbonatación. Para ello, se utilizaron tres probetas por cada tiempo de penetración acelerada del cloruro (24h, 48h y 72h), totalizando 9 probetas.

Para inducir la entrada de cloruros en las muestras de forma rápida, se elaboró un sistema inspirado en la migración de cloruros. La migración de los iones es causada por la diferencia de potencial eléctrico entre los medios. Los iones positivos se mueven en dirección al polo negativo, y los iones negativos se mueven en dirección al polo positivo. De acuerdo con Medeiros (2008), ese movimiento de iones ocurre tanto por medio de migración como por difusión, sin embargo, la

migración ejerce mayor influencia en estas condiciones de ensayo.

Para este ensayo, todas las probetas fueron saturadas e inmersas en una solución acuosa con 3% de NaCl, pues la migración ocurre en ambientes saturados. Posteriormente, se conectó una barra de acero y una malla metálica a una fuente eléctrica de 30 V. Seguidamente se introdujo el polo positivo en un orificio en el interior de la muestra. De esta forma, los aniones  $\text{Cl}^-$ , disociados en la solución de cloruro de sodio, fueron electrostáticamente atraídos para dentro de la muestra. La Figura 3 presenta un esquema del aparato montado para inducir la penetración de cloruros en los cuerpos de prueba de hormigón.

Después del período de inmersión/migración de cloruros, los elementos de hormigón fueron colocados en un horno a  $40^\circ\text{C}$  por 24 horas para secar, dispuestos para enfriar durante 1 día, y finalmente seccionadas para asperger las soluciones alcalinas. La solución alcalina fue aplicada para elevar el pH de la frente de carbonatación en la superficie recién fracturada, y así evitar el resultado “falso positivo”. Enseguida, las muestras fueron colocadas en una cámara seca ( $55\pm 5\%$  y  $23\pm 2^\circ\text{C}$  de temperatura) durante 1 hora para eliminar el exceso de humedad en la superficie del hormigón.

Posteriormente, se aplicaron las soluciones de fenolftaleína (para confirmar que la solución alcalinizó la superficie) y la de nitrato de plata para medir la profundidad de penetración de cloruros. Con la distinción de las regiones, blanquecina y marrón, en la mitad con  $\text{AgNO}_3$  fue posible medir la profundidad de penetración de cloruros en la superficie del elemento. Las mediciones se realizaron con un calibre de precisión en cinco puntos diferentes de la mitad de la sección transversal, como se muestra en la Figura 4.



Figura 3. Esquema del ensayo de migración de cloruros: (a) esquema de la conexión eléctrica; (b) foto del experimento montado.

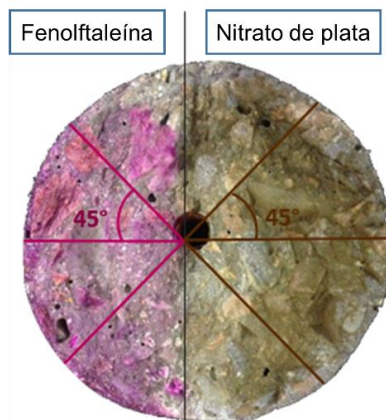


Figura 4. Esquema de los puntos donde fue medida la profundidad de carbonatación y de penetración de iones cloruro.

Para confirmar la penetración de cloruros detectados con la prueba colorimétrica, se determinó el perfil de cloruro utilizando el procedimiento de recolección de muestras de la RILEM TC 178-TMC publicado por Vennesland, Climent, Andrade (2013). Así, después del proceso de migración de cloruros, las muestras se secaron en un horno a 40 °C durante 24 horas y se enfriaron al aire durante 24 horas más. Posteriormente, se utilizó un tercio de las probetas cilíndricas de Ø10 x 20 cm para extraer polvo con un taladro. Se recogieron 4 muestras, una a cada 10 mm hasta los 40 mm de profundidad. Para cada profundidad, se determinó la concentración de cloruros solubles en ácido (cloruros totales) mediante titulación con nitrato de plata luego de un ataque con ácido nítrico, como se detalla en la ASTM C1152 (2020).

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Hormigón carbonatado – Sin cloruros:

La Figura 5 muestra los resultados de la primera etapa de ensayos, durante la cual se intentó neutralizar el efecto de la carbonatación en el experimento con nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) mediante la aspersión de una solución acuosa saturada con hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) y una con hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ). Todas las muestras estaban carbonatadas y sin contaminación por cloruros.

En ella se observa que la aspersión de la solución saturada de hidróxido de calcio no elevó el pH de la capa de hormigón carbonatado hasta alcanzar el punto de inflexión de la solución indicadora de fenolftaleína. Probablemente producto de la baja concentración de hidroxilo en la solución saturada con hidróxido de calcio. Esto se debe a la baja solubilidad del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , como relatado por Réus (2017).

Por otro lado, la solución de hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) elevó la basicidad del concreto, lo que fue verificado en el análisis visual después de la aspersión del indicador químico de pH y de la solución de  $\text{AgNO}_3$ , resultado semejante al encontrado por Pontes et al. (2020). La solución de  $\text{NaOH}$  también fue eficaz para re-alkalinizar muestras de hormigón en el trabajo de Réus (2017) y Réus y Medeiros (2020).

Siendo así, se puede afirmar que la aspersión de la solución saturada con hidróxido de sodio fue eficaz en eliminar la aparición del “falso positivo”, en el ensayo colorimétrico con  $\text{AgNO}_3$  en hormigones carbonatados sin contaminación por cloruros.

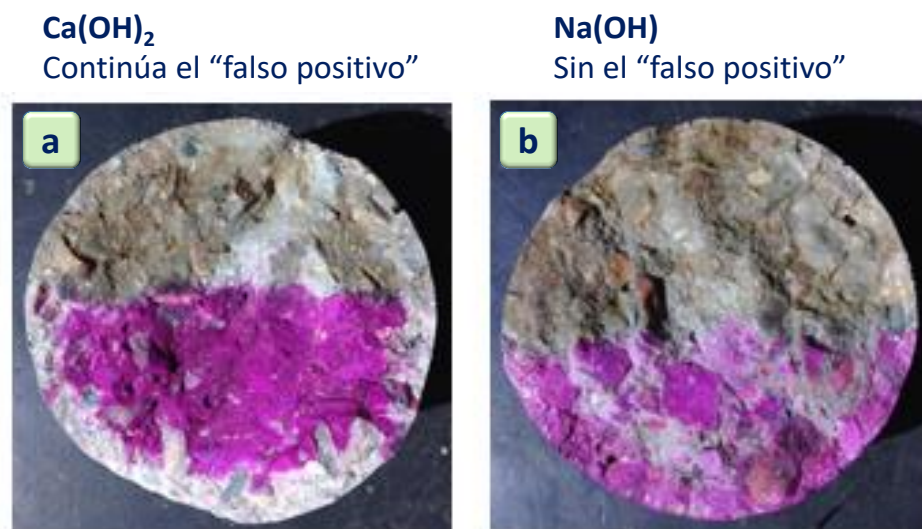


Figura 5. Cuerpos de prueba carbonatados con (a) aspersión previa de la solución de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; (b) aspersión previa de la solución de  $\text{NaOH}$ .



#### 4.2 Hormigón carbonatado – Con cloruros:

Después de sumergir las muestras en la solución de cloruro de sodio (NaCl) durante el ensayo de migración de cloruros, se midió la profundidad de penetración de iones cloruro después de 24 horas, 48 horas y 72 horas del ensayo (Figura 6-a). Esta medición fue realizada después de aplicar la solución de hidróxido de sodio, que demostró ser eficaz para alcalinizar el hormigón carbonatado como indicado en la Figura 5. Este procedimiento fue realizado para cohibir el resultado “falso positivo”, que la solución de nitrato de plata presenta en muestras carbonatadas.

La entrada de cloruros ocurrió gradualmente durante los ensayos. La profundidad final de penetración de cloruros en el hormigón fue de 26,8 mm. La Figura 6-b muestra el perfil de cloruro total determinado en el hormigón de este experimento, luego de 72 h de migración con el voltaje de 30 V. Los datos muestran la coherencia de la profundidad de penetración de cloruro resultante por el método colorimétrico, ya que el cambio de color se produjo para una concentración de cloruros de 0.08% con relación a la masa de cemento. Esta comparación se realizó con el fin de comprobar la congruencia del método propuesto para determinar la profundidad de penetración de los cloruros.

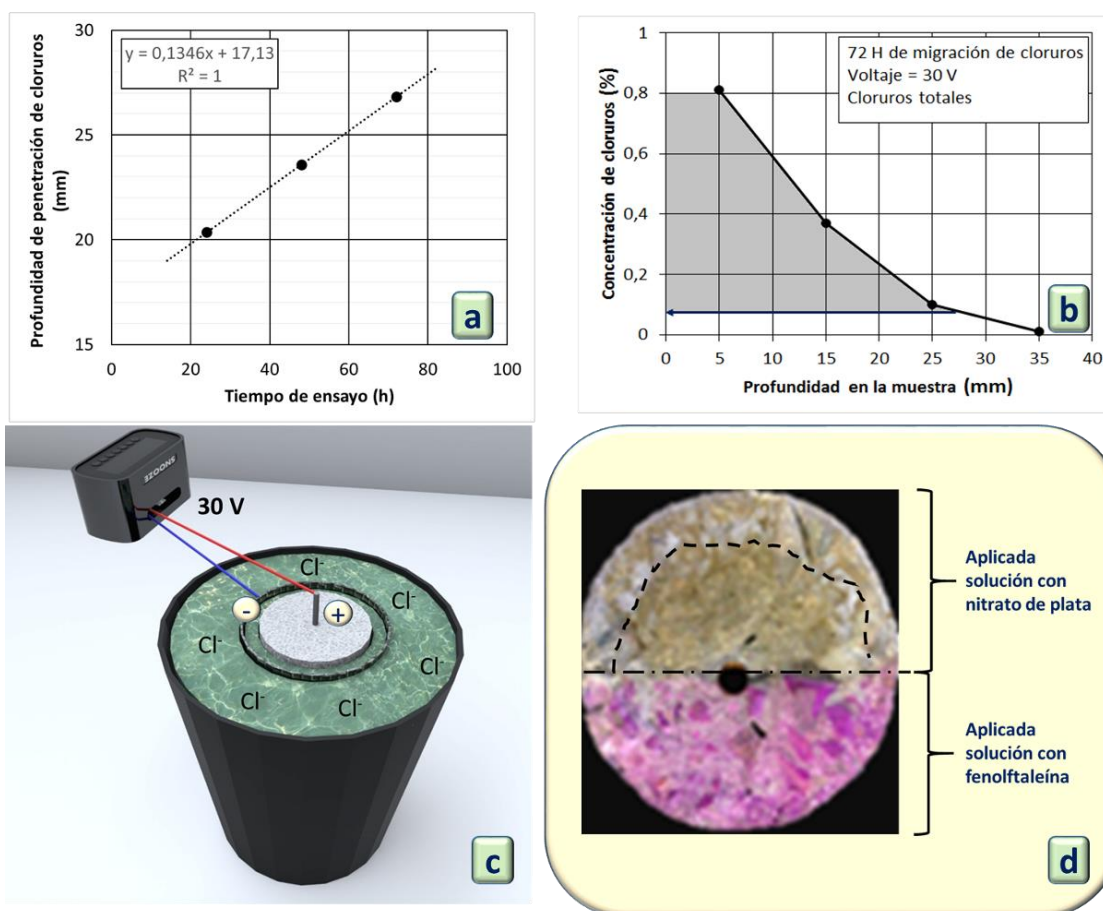


Figura 6. Resultados en las probetas de hormigón carbonatado y contaminadas con cloruros: (a) Profundidad de penetración de cloruros con el método colorimétrico; (b) Perfil de cloruros para verificar la efectividad del método colorimétrico; (c) Ilustración de la aceleración de la entrada de cloruros por migración; (d) Muestras carbonatadas con penetración de cloruro - tratamiento previo con solución de NaOH y posterior aplicación de solución de AgNO<sub>3</sub>.

La Figura 6-c ilustra el experimento de migración de iones cloruro y la Figura 6-d es una foto de una muestra después de aplicar el método colorimétrico. Esta foto muestra un espécimen recién fracturado cuya superficie se trató previamente con aspersión de la solución de NaOH, y luego se

aplicó la solución de  $\text{AgNO}_3$ . Una vez más, se observó que la solución de hidróxido de sodio eliminó el efecto de “falso positivo” generado por la carbonatación del hormigón en el método de aspersión de nitrato de plata. Esto resulta evidente, ya que en la región de las muestras donde se aspergió fenoltaleína no se identificó el área carbonatada, solo en la sección con solución de  $\text{AgNO}_3$  hubo un cambio de color en las regiones con presencia de cloruros libres, ya que en esta etapa las muestras estaban carbonatadas y contaminado por cloruros.

## 5. CONCLUSÕES

Este trabajo presenta un posible camino para viabilizar la aplicación de este método colorimétrico, de aspersión de solución de  $\text{AgNO}_3$ , en condiciones de servicio en que existe la exposición del hormigón armado al ataque por cloruros, y al proceso de carbonatación simultáneamente. El trabajo indica qué se puede hacer antes de la aplicación de la solución de nitrato de plata para evitar el “falso positivo”, que ha impedido el uso de este método colorimétrico en trabajos de inspección en estructuras reales.

En este contexto, se concluye que la metodología a seguir es efectiva para viabilizar el uso del método colorimétrico con nitrato de plata con el objetivo de obtener la profundidad de penetración de los cloruros en el hormigón expuesto a la penetración de cloruros, y al proceso de carbonatación.

Los pasos son:

Paso 1 – Se debe seccionar parte de la pieza de hormigón y sobre la superficie recién fracturada se aplica una solución acuosa saturada de hidróxido de sodio (150 g/L) por proyección. Se debe esperar aproximadamente una hora para que la superficie se seque;

Paso 2 – Asperger la solución de nitrato de plata con una concentración de 0.10 mol/L dos veces sucesivamente (intervalo de 5 minutos entre cada vez). Se debe esperar aproximadamente 1 hora a que se seque la superficie y ocurran las reacciones, generando el contraste de color. Como se ilustra en la Figura 7, el color marrón corresponde a la región sin cloruros, y el otro sin cambio de color corresponde a la región afectada por cloruros;

Paso 3 – Medir la profundidad de penetración de los cloruros con una regla o un calibrador de precisión. Considerar valores promedios, mínimos y máximos para interpretar los resultados de profundidad de penetración de cloruro.

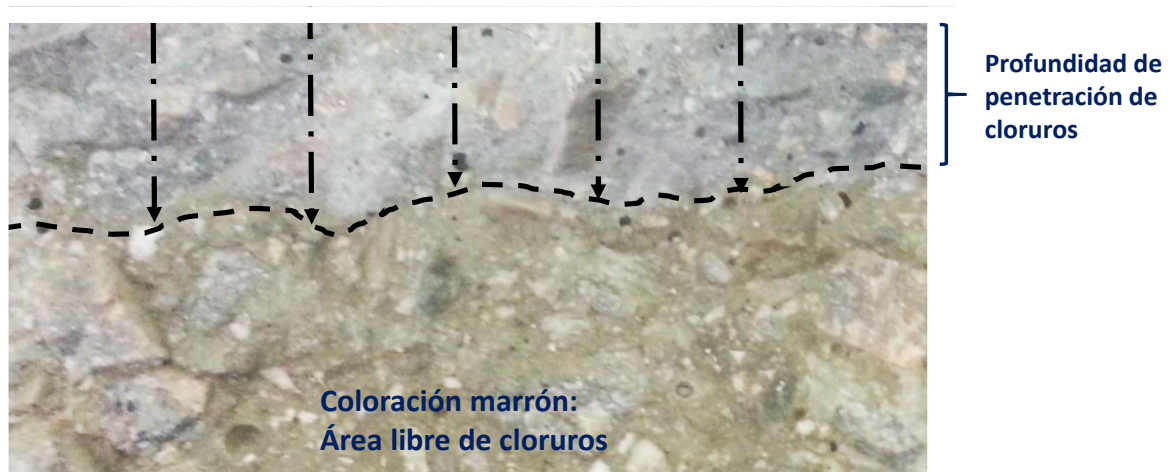


Figura 7. Ilustración del contraste obtenido con la aplicación del método colorimétrico para determinar la profundidad de penetración de cloruros, mediante aspersión de una solución de  $\text{NaOH}$  y una de  $\text{AgNO}_3$ .

## 6. AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento a las agencias brasileñas CNPq, Capes y Fundación Araucária por la beca y apoyo financiero, a la Universidad Federal de Paraná (UFPR), al Centro Politécnico, al Departamento de Construcción Civil (DCC), al Programa de Pós-Graduación en Ingeniería de Construcción Civil (PPGECC), al Centro de Estudios de Ingeniería Civil (CESEC), al Laboratorio de Materiales y Estructuras (LAME) y al grupo de investigación en Patología y Recuperación de la Construcción (PRC).

## 7. REFERENCIAS

- ASTM International. (2020). *ASTM C1152/C1152M-20 Standard Test Method for Acid-Soluble Chloride in Mortar and Concrete*. [https://doi.org/10.1520/C1152\\_C1152M-20](https://doi.org/10.1520/C1152_C1152M-20)
- Azarijafari, H., Azarijafari H., Tajadini, A., Rahimi, M., Berenjian, J. (2018), *Reducing variations in the test results of self-consolidating lightweight concrete by incorporating pozzolanic materials*. Construction and Building Materials. 166: 889-897. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.121>
- Baroghel-Bouny, V., Belin, P., Maultzsch, M., Henry, D. (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. 40: 759-781. <https://doi.org/10.1617/s11527-007-9233-1>
- Cascudo, O. (1997), *"Controle da Corrosão de Armaduras em concreto: inspeções e técnicas eletroquímicas"*. PINI, 1.ed., São Paulo, Brasil.
- Corral, R., Arredondo, S., Almaral, J., & Gómez, J. (2013). *Chloride corrosion of embedded reinforced steel on concrete elaborated from recycled coarse aggregates and supplementary cement materials*. Revista Ingeniería de Construcción, 28(1): 21-35. <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-50732013000100002>
- Fernández-Ruiz, M. A., Gil-Martín, L. M., Carbonell-Márquez, J. F., Hernández-Montes, E. (2018), *Epoxy resin and ground tyre rubber replacement for cement in concrete: Compressive behaviour and durability properties*. Construction and Building Materials. 173: 49-57. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.004>
- Ferreira, R. M., Castro-Gomes, J. P., Costa, P., & Malheiro, R. (2016). *Effect of metakaolin on the chloride ingress properties of concrete*. KSCE Journal of Civil Engineering, 20(4), 1375-1384. <https://doi.org/10.1007/s12205-015-0131-8>
- França, C. B. (2011), *"Avaliação de cloretos livres em concretos e argamassas de cimento Portland pelo método de aspersão de solução de nitrato de prata"*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Católica de Pernambuco, Recife, 85 p.
- He, F., Shi, C., Yuan, Q., Chen, C., Zheng, K. (2012), *AgNO<sub>3</sub>-based colorimetric methods for measurement of chloride penetration in concrete*. Construction and Building Materials. 26: 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.06.003>
- He, F., Shi, C., Yuan, Q., An, X., Tong, B. (2018), *Corrosion of cement pastes made of CEM I and CEM III/A caused by a saturated water solution of ammonium chloride after 4 and 25 days of aggressive immersion*. Construction and Building Materials. 170: 279-289. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.073>
- Helene, P. (1993), *"Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado"*. Tese de Livre Docência, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 231 p.
- Kim, M-Y., Yang, E-I., Yi, S-T. (2013), *Application of the colorimetric method to chloride diffusion evaluation in concrete structures*. Construction and Building Materials. 41: 239-245. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.11.084>

- Lau, P. C., Teo, D. C. L., Mannan, M. A. (2018). *Mechanical, durability and microstructure properties of lightweight concrete using aggregate made from lime-treated sewage sludge and palm oil fuel ash*. Construction and Building Materials. 176: 24-34. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.179>
- Medeiros, M. H. F. (2008), "*Contribuição ao estudo da durabilidade de concretos com proteção superficial frente à ação de íons cloretos*". Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Medeiros, M. H. F., Hoppe Filho, J., Helene, P. (2009a), *Influence of the slice position on chloride migration tests for concrete in marine conditions*. Marine Structures. 22: 128-141. <https://doi.org/10.1016/j.marstruc.2008.09.003>
- Medeiros, M. H. F., Helene, P. (2009b), *Surface treatment of reinforced concrete in marine environment: Influence on chloride diffusion coefficient and capillary water absorption*. Construction and building materials. 23(3): 1476-1484. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.06.01>
- Medeiros, M. H. F., Gobbi, A., Réus, G. C., Helene, P. (2013), *Reinforced concrete in marine environment: Effect of wetting and drying cycles, height and positioning in relation to the sea shore*. Construction and Building Materials. 44: 452-457. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.02.078>
- Medeiros Junior, R. A., Lima, M. G., Brito, P. C., Medeiros, M. H. F. (2015a), *Chloride penetration into concrete in an offshore platform-analysis of exposure conditions*. Ocean Engineering. 103: 78-87. <https://doi.org/10.1016/j.oceaneng.2015.04.079>
- Medeiros-Junior, R. A., Lima, M. G., Yazigi, R., Medeiros, M. H. F. (2015b), *Carbonation depth in 57 years old concrete structures*. Steel and Composite Structures. 19(4): 953-966. <https://doi.org/10.12989/scs.2015.19.4.953>
- Medeiros, M. H. F. D., Raisdorfer, J. W., & Hoppe Filho, J. (2017). Influência da sílica ativa e do metacaulim na velocidade de carbonatação do concreto: relação com resistência, absorção e relação a/c. Ambiente Construído, 17(4), 125-139. <https://doi.org/10.1590/s1678-86212017000400189>
- Medeiros, M. H. F., Réus, G. C., Pontes, C. V. (2018), "Nitrato de prata como método colorimétrico para detecção da penetração de cloretos: análise crítica". in: 3º Simpósio Paranaense de Patologia das Construções, 2018, Curitiba., v. único. pp. 35-46. <https://doi.org/10.4322/2526-7248.017>
- Montemor, M. F., Simões, A. M. P., Ferreira, M. G. S. (2003), *Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques*. Cement and Concrete Composites. 25: 491-502. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(02\)00089-6](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(02)00089-6)
- Moreira, C. (2006), "*Recalcalinização de estruturas de concreto carbonatado com utilização de gel saturado de solução alcalina*". Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 122 p.
- Pauletti, C. (2004), "*Análise comparativa de procedimentos para ensaios acelerados de carbonatação*". Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 176 p.
- Pontes, C. V., Réus, G. C., Araújo, E. C., Medeiros, M. H. F. (2020), *Silver nitrate colorimetric method to detect chloride penetration in carbonated concrete: how to prevent false positives*. Journal of Building Engineering. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2020.101860>
- Real, L. V., Oliveira, D. R. B., Soares, T., Medeiros, M. H. F. (2015), *Método colorimétrico por aspersão de nitrato de prata para avaliação da penetração de cloretos em concreto: estado da arte*. Revista Alconpat. 5(2): 149-159. <https://doi.org/10.21041/ra.v5i2.84>
- Réus, G. C. (2017), "*Recalcalinização química como meio de recuperação de estruturas de concreto armado carbonatadas*". Dissertação de Mestrado, Pós-graduação em Engenharia de Construção Civil, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 104 p.



- Réus, G. C., Medeiros, M. H. F. (2020), *Chemical realkalization for carbonated concrete treatment: Alkaline solutions and application methods*. Construction and Building Materials, 262, 120880. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120880>
- RILEM. TC 178-TMC - Testing and modelling chloride penetration in concrete. Madrid: Elsevier; 2013. p. 3.
- Vennesland, Ø., Climent, M. Á., Andrade, C. (2013). *Recommendation of RILEM TC 178-TMC: Testing and modelling chloride penetration in concrete*. Materials and Structures. 46: 337-344. <https://doi.org/10.1617/s11527-012-9968-1>
- Slonka-Slupik, B., Podwórny, J., Staszuk, M. (2018), *Corrosion of cement pastes made of CEM I and CEM III/A caused by a saturated water solution of ammonium chloride after 4 and 25 days of aggressive immersion*. Construction and Building Materials. 170: 279-289. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.073>
- Yuan, Q., Shi, C., He, F., Schutter, G. D., Audenaert, K., Zheng, K. (2008), *Effect of hydroxyl ions on chloride penetration depth measurement using the colorimetric method*. Cement and Concrete Research. 38: 1177-1180. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.04.003>
- Wei, Y., Guo, W., Liang, S. (2018), *Chloride Ingress in Internally Cured Concrete under Complex Solution*. Journal of Materials in Civil Engineering. 30(4) p. 04018037. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002215](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002215)
- Weiss, J., Couch, J., Pease, B., Laugesen, P., Geiker, M. (2017), *Influence of Mechanically Induced Cracking on Chloride Ingress in Concrete*. Journal of Materials in Civil Engineering 29(9): 04017128. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001922](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001922)