

## Método colorimétrico por aspersão de nitrato de prata para avaliação da penetração de cloretos em concreto: estado da 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 Construção Civil, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Brasil. E-mail: [medeiros.ufpr@gmail.com](mailto:medeiros.ufpr@gmail.com)

### Información del artículo

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

### 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 ( $\text{AgNO}_3$ ). 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.

© 2015 ALCONPAT Int.

### 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.mda.cinvestav.mx/alconpat/revista](http://www.mda.cinvestav.mx/alconpat/revista) 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 última modificación: 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.

### 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 ( $\text{AgNO}_3$ ). 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 uno 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 ( $\text{AgNO}_3$ ). 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.

Autor de contacto: Lígia Vitória Real

## 1. INTRODUÇÃO

É bem conhecido que o meio altamente alcalino fornecido pela matriz de cimento mantém o aço presente no concreto armado passivo à corrosão. No entanto, a quebra desta passividade ocorre quando os íons cloreto atingem a armadura. A corrosão, então, é ativada.

O fenômeno da despassivação das armaduras ocorre, essencialmente, por dois motivos principais: primeiro, devido à redução da alcalinidade do concreto ocasionada pela carbonatação. Segundo, pela presença de cloreto, que mesmo com o pH elevado despassivam a armadura pontualmente, formando pites de corrosão que reduzem a seção transversal da barra e diminuem a sua capacidade portante (França, 2011).

Os íons cloreto podem ser encontrados na matriz cimentícia de duas formas: livres (dissolvidos na água dos poros) ou combinados com o C<sub>3</sub>A e C<sub>4</sub>AF hidratados (produtos da hidratação do cimento) formando cloroalumíntos (sal de Friedel). Os cloreto realmente nocivos às armaduras são os livres. Entretanto, os cloreto combinados podem se tornar livres com a ocorrência de carbonatação ou devido à elevação da temperatura do concreto (Helene, 1993; Pereira & Cincotto, 2001; Cavalcanti & Cavalcanti, 2010).

No contexto da indução da corrosão por cloreto, como também por carbonatação, é razoável considerar a vida útil das estruturas de concreto em dois estágios: o primeiro é quando o teor crítico de cloreto atinge a superfície do aço dentro do concreto (sendo este o tempo de vida útil das estruturas) e o segundo é a subsequente propagação da corrosão que se estende para o tempo em que a estrutura é danificada pela corrosão do aço além dos limites aceitáveis de conservação (He et al., 2011).

A durabilidade é resultado da interação das estruturas de concreto, do ambiente, das condições de uso, de operação e, inclusive, de manutenção. Assim, para se avaliar o desempenho das construções são utilizadas inspeções visuais associadas a ensaios de campo e laboratório, tornando possível identificar as causas das manifestações patológicas e escolher as técnicas de recuperação e de proteção mais adequadas e de melhor custo-benefício para a manutenção da edificação (Mota, 2011).

A fim de avaliar as condições das estruturas de concreto armado, o tempo de vida útil da construção pode ser estimado a partir do coeficiente de difusão de cloreto no concreto. O método atual mais representativo para determinar esse coeficiente é baseado na segunda Lei de Fick. Porém, esse é um procedimento demorado e para sanar essa situação, métodos acelerados, como o proposto pela ASTM C 1202/05, têm sido utilizados associados à identificação da profundidade de penetração de cloreto (Kim et al., 2013).

Existem diversos métodos para identificar e quantificar os cloreto livres e totais ao longo da profundidade do concreto (perfil de cloreto), tais como o gravimétrico, a titulometria ou a potenciometria direta (Pereira & Cincotto, 2001; Silva, 2006). Para a determinação do perfil de cloreto - que requer corte ou perfuração, moagem e análise química de amostras de concreto – são necessários vários equipamentos e tempo de análise (He et al., 2011). Em contrapartida, o método colorimétrico baseado em AgNO<sub>3</sub> para medição da profundidade de penetração de cloreto em matriz cimentícia é prático e rápido (Jucá, 2002; Meck & Sirivivatnanon, 2003; Yuan et al., 2008; França, 2011; He et al., 2011; Mota, 2011; Kim et al., 2013), porém, sua eficiência e condições de aplicação devem ser bem entendidas para fazer o método proporcionar as possíveis vantagens de aplicação desta técnica.

A aspersão de nitrato de prata tem sido utilizada associada ao ensaio acelerado de migração de cloreto prescrito pela ASTM C 1202/05. Asperge-se solução aquosa de AgNO<sub>3</sub> 0,1 M às fatias fraturadas de concreto após o ensaio de migração de íons. Esse procedimento causa formação de duas regiões bem definidas (Figura 1): uma esbranquiçada com precipitação de AgCl, indicando a

presença de cloretos e outra marrom, que corresponde a região livre de cloretos (Medeiros, 2008; Trindade, 2011; Marriaga & Clisse, 2011; Marcondes, 2012).



Figura 1. a) Aspersão da solução de nitrato de prata; b) Comparação entre os corpos de prova; c) Medida da profundidade de penetração de cloretos (MARCONDES, 2012)

Em 2010, Cavalcanti & Cavalcanti utilizaram o método colorimétrico por aspersão de nitrato de prata para avaliação das manifestações patológicas de um píer localizado na praia de Tambaú, na cidade de João Pessoa/PB. Através do ensaio os autores puderam comprovar que a despassivação e corrosão das armaduras ocorreu porque os íons cloretos ultrapassaram a espessura de cobrimento do concreto.

Entretanto, apesar da simplicidade do método, a reação química que leva a mudança de cor é afetada pela concentração da solução de nitrato de prata, pelo pH do meio, pela presença de carbonatos e pelo teor de cloretos do concreto. Consequentemente, o método é afetado pela presença de carbonatação (que leva a redução do pH da pasta) e pelo nível de contaminação a que o material está submetido (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). Neste contexto, o objetivo do presente artigo é avaliar a aplicabilidade do método colorimétrico por aspersão de nitrato de prata, analisando e comparando diversas pesquisas realizadas e publicadas.

## 2. MÉTODO COLORIMÉTRICO EMPREGANDO AgNO<sub>3</sub>

O desenvolvimento do método colorimétrico por aspersão de nitrato de prata teve início na Itália, em 1970, por Collepardi. Consiste em um método qualitativo para identificar a presença de cloretos livres em materiais com base cimentícia (França, 2011; Mota, 2011). O método chegou a ser normalizado na Itália, entretanto, segundo Colombo (2001) apud Jucá (2002), por não apresentar resultados seguros, a norma “UNI 7928” foi retirada de operação sem previsão de substituição. A principal aplicação do método colorimétrico é a determinação da profundidade da frente de penetração de cloretos que ingressam no concreto pelos fenômenos da absorção associada a difusão. Quando a solução de nitrato de prata é aspergida na superfície do concreto, ocorre uma reação fotoquímica (Figura 2). Onde há presença de cloretos livres ocorre a formação de um precipitado branco de cloreto de prata. Na região sem cloretos ou com cloretos combinados, há formação de um precipitado marrom, o óxido de prata. Porém como a frente de penetração de cloretos não é regular, isto pode mascarar as medidas de profundidade de ingresso dos cloretos. No caso em que os cloretos estão inseridos na matriz do concreto, a visualização pode tornar-se um pouco mais difícil. (Meck & Sirivivatnanon, 2003; França, 2011; Mota, 2011).



Figura 2. Possível precipitação de cloreto livres (branco) e cloreto combinados (marrom) (Medeiros et al, 2009).

Como a penetração de cloreto não é uniforme, a NT BUILD 492 (2000) recomenda realizar sete medidas a cada 10 mm, sendo o resultado a média entre todas elas (Figura 3). No caso de impossibilidade de leitura pela presença de agregados, deve-se alterar o ponto de medição ou ignorar esta profundidade se houver outras cinco válidas.

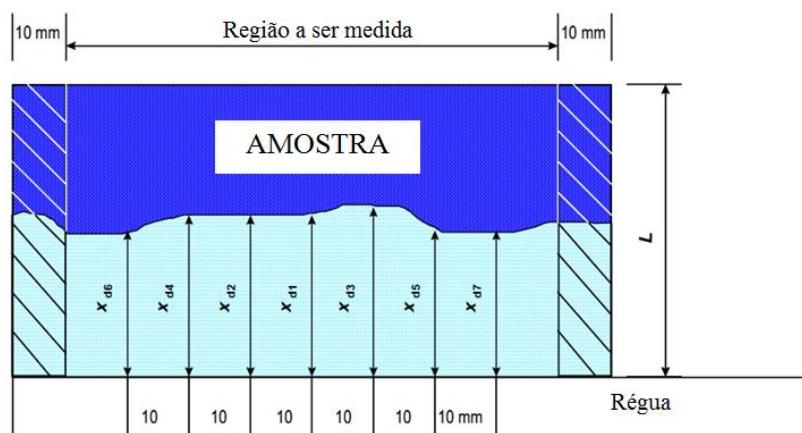
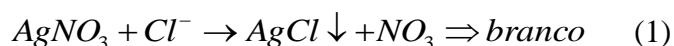


Figura 3. Medidas da frente de penetração de cloreto (NT BUILD 492, 2000).

Na região onde há cloreto livres, ocorre a reação química (1). Porém, na presença de carbonatos também há formação de um precipitado branco, conforme indica a reação (2). Por isso, aconselha-se o emprego da técnica de realcalinização do material cimentício antes a aplicação do método colorimétrico (JUCÁ, 2002), pois caso o concreto esteja carbonatado e sem contaminação por cloreto o ensaio irá resultar em falso positivo, sendo este um dos motivos de dificuldade de implementação desta técnica correntemente nas inspeções de campo.



### 3. INFLUÊNCIA DO TIPO DE CIMENTO NOS RESULTADOS

A técnica de aspersão de nitrato de prata identifica apenas os cloreto livres do concreto e, portanto, o resultado também poderia ser influenciado pela capacidade o cimento combinar mais ou menos cloreto (Jucá, 2002). Como descrito anteriormente, os cloreto se combinam ao C<sub>3</sub>A e ao C<sub>4</sub>AF, que são produtos da hidratação do cimento Portland. Se há baixos teores de aluminatos, provavelmente haverá pouca capacidade de imobilizar íons cloreto. Porém, Pereira & Cincotto (2001) avaliaram a capacidade de combinação de cloreto em concretos moldados com diferentes tipos de cimento Portland (CP I S, CP II F, CP III, CP IV e CP V ARI) e não observaram diferenças significativas no teor de cloreto combinado. Em contrapartida, Jucá (2002) confeccionou corpos de prova com os mesmo cinco tipos de cimento (CP I S, CP II F, CP III, CP IV e CP V – ARI), incorporando 1 e 2% de cloreto em relação à massa de cimento às amostras. Após a aspersão do nitrato de prata, os resultados permitiram visualizar que há um período de combinação de cloreto e que o teor de aluminatos dos cimentos é um fator preponderante no processo de combinação química. França (2011) avaliou a combinação de cloreto utilizando o método colorimétrico para 0,4 e 2% de cloreto em relação à massa dos cimentos CP II F, CP IV e CP V – ARI e, assim como para Jucá (2002), seus resultados apresentaram que há influência do tipo de cimento na quantidade de cloreto livres.

Os resultados do estudo de Mota (2011) também permitiram observar que há fixação de cloreto com o passar do tempo. Para uma argamassa produzida com 2% de cloreto em relação à massa de cimento, a região branca (que indica onde há cloreto livre) se modificou. Apesar de não haver uma frente de penetração de cloreto, já que a contaminação nessa etapa do estudo de Mota (2011) foi interna, é possível observar na Figura 4 que a área contaminada por cloreto, indicada pela alteração da coloração para esbranquiçado ao se aspergir nitrato de prata, diminuiu. Ou seja, os cloreto estariam deixando de ser livres para se combinar com o C<sub>3</sub>A. Vale salientar que as bordas claras na Figura 4 são relativas ao efeito da carbonatação.

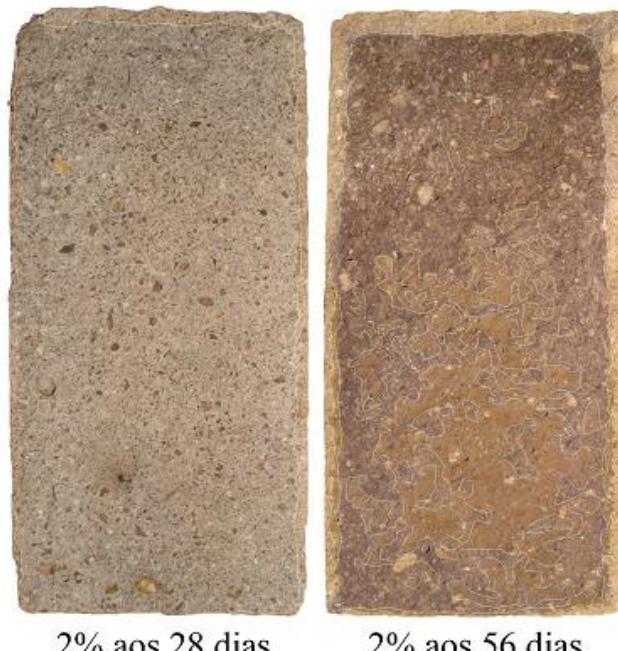


Figura 4. Evolução da combinação de cloreto (Mota, 2011).

#### 4. PONTO DE VIRAGEM E INFLUÊNCIA DO pH

Ao se aplicar o método colorimétrico, existe um ponto de viragem de coloração. Ou seja, uma determinada concentração de cloretos e da solução de nitrato de prata que causa a mudança de cor (formação da fronteira; *border-change color*), de modo a se determinar a profundidade da frente de penetração de cloretos livres. De acordo com Otsuki *et al.* (1993), a concentração da solução de  $\text{AgNO}_3$  adequada para o método colorimétrico é igual a 0,1N. Esse valor tem sido consenso entre os diversos autores da área (Andrade *et al.*, 1999; Meck & Sirivivatnanon, 2003; Jucá, 2004; França, 2011; Mota, 2011).

Ainda segundo Otsuki *et al.* (1993), para concentração de  $\text{AgNO}_3$  igual a 0,1N, o teor mínimo de cloretos livres que gera essa alteração de cor é igual a 0,15% em relação à massa de cimento. Entretanto, Collepardi (1997) defende que esse teor mínimo é igual a 0,01% (Jucá, 2004; França, 2011; Mota, 2011). Já Andrade *et al.* (1999) encontraram, com 95% de confiabilidade, que o ponto de viragem é de  $1,14\% \pm 1,4$  em relação à massa de cimento. Esse valor está em concordância ao defendido por Meck & Sirivivatnanon (2003), que é igual a 0,9% de cloretos em relação à massa de cimento. Em 2011, He *et al.* encontraram que esse teor crítico de cloretos está entre 0,011 e 2,27% sobre o peso de cimento. Deve-se destacar que não existe consenso sobre o teor de cloretos livres que causa a mudança de cor na solução de  $\text{AgNO}_3$  0,1N, uma vez que os dados disponíveis nos estudos citados são tão discrepantes.

Recentemente, Kim *et al.* (2013) reavaliaram as variáveis que podem influenciar a técnica. O estudo consistiu em verificar se há mudança na coloração ao se alterar o pH do meio, a concentração de  $\text{AgNO}_3$  e o teor de cloretos. Além disso, avaliaram se a relação água/cimento influenciaria na concentração de cloretos na fronteira de mudança de cor (*border-change color*) e se o método colorimétrico é aplicável *in situ*, ou seja, em estruturas reais. Os itens avaliados e seus detalhes estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Variáveis de teste (Adaptado de KIM *et al.*, 2013).

Item	O que foi avaliado?	Detalhes
Mecanismo do método colorimétrico	pH	10; 11; 12 e 13
	Concentração de $\text{NaCl}$ ( $\text{kg/m}^3$ )	0,1-1,0
Influência do a/c na concentração de cloretos e na mudança de cor	Relação água/cimento	0,4; 0,5 e 0,6
Concentração ótima de $\text{AgNO}_3$ para se realizar o ensaio	Concentração de $\text{AgNO}_3$	0,03N; 0,04N; 0,05N e 0,1N
Aplicação no concreto	Em laboratório	Concentração de $\text{Cl}^-$ na região colorida
	<i>In situ</i>	Influência da carbonatação

Inicialmente foram realizados ensaios com  $\text{pH}=12$  e alteração das concentrações de cloretos e das soluções de nitrato de prata, como pode ser observado na Figura 5. Segundo Kim *et al.* (2013), a alteração de cor foi mais claramente observada para concentrações de  $\text{AgNO}_3$  superiores a 0,03N. Conforme a concentração de nitrato de prata aumenta, pode-se observar alteração na coloração. Nas baixas concentrações, essa mudança não é claramente visualizada e pode gerar erros (principalmente nas concentrações de 0,03 e 0,04N). Portanto, para mensurar a profundidade de penetração dos íons cloreto, os autores recomendam utilizar concentração de nitrato de prata acima de 0,05N.

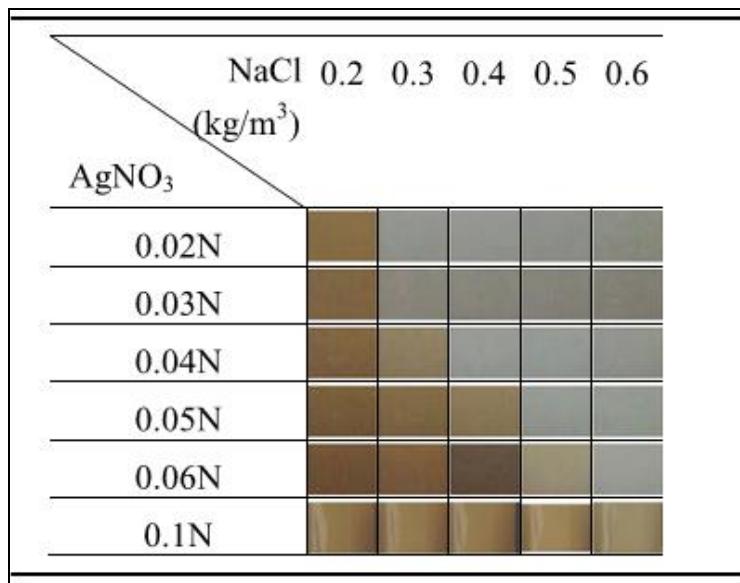


Figura 5. Determinação da concentração ótima de nitrato de prata e do teor mínimo de cloreto (KIM *et al.*, 2013).

Na sequência do estudo de Kim *et al.* (2013), quatro corpos de prova que foram submersos em água marinha por 3 meses, foram submetidos ao ensaio de aspersão de nitrato de prata a diferentes concentrações de AgNO<sub>3</sub>, como se pode observar na Figura 6.

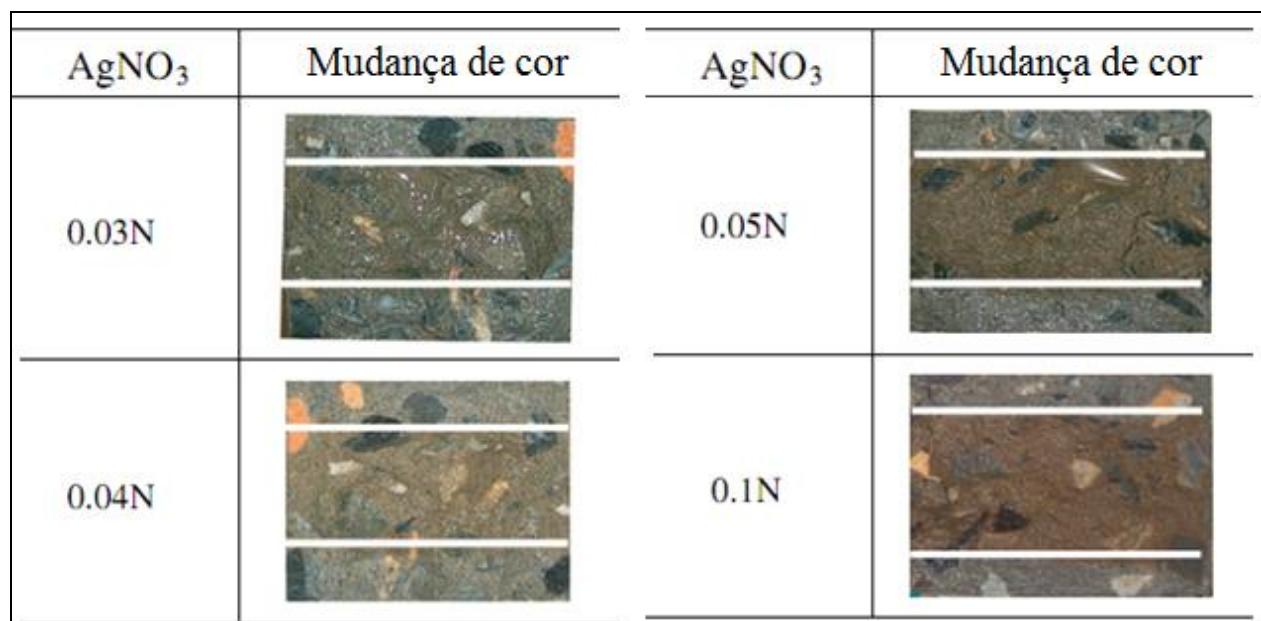


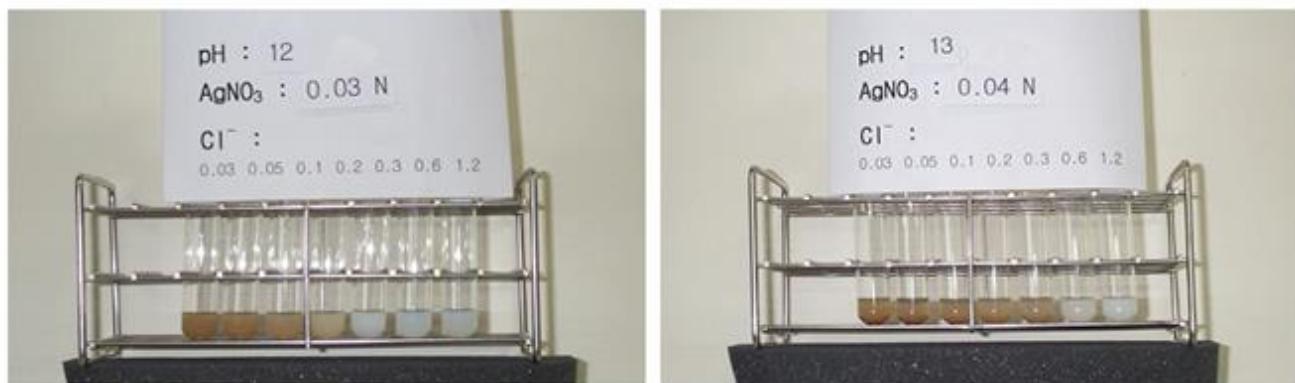
Figura 6. Mudança de cor conforme a concentração de AgNO<sub>3</sub> (Adaptado de KIM *et al.*, 2013).

Ao analisar os valores defendidos pelos distintos autores, pode-se dizer que a concentração da solução de AgNO<sub>3</sub> mais indicada para o método colorimétrico é de 0,1N. Porém, ainda não há um consenso quanto ao teor de cloreto que leva a mudança de cor. Mesmo as pesquisas mais atuais (He *et al.*, 2011 e KIM *et al.*, 2013) ainda não chegaram a valores próximos entre si, como pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2. Resumo das concentrações de  $\text{AgNO}_3$  e % limite de cloreto para viragem de coloração.

Autor	Concentração de $\text{AgNO}_3$	% de cloreto sobre o peso de cimento
Otsuki <i>et al.</i> (1993)	0,1N	0,15%
Collepardi (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 avaliar a influência do pH na coloração, Kim *et al.* (2013) ensaiaram, como apresenta a Figura 7, diversas concentrações de nitrato de prata e cloreto para diferentes valores de pH.

Figura 7. Análise da influência do pH na mudança de cor (KIM *et al.*, 2013).

Os resultados apresentaram que quando o pH está abaixo de 10, a medida da penetração de cloreto é impraticável (Figura 8). Portanto, quando a estrutura está exposta ao ataque por cloreto e ao  $\text{CO}_2$ , a profundidade de carbonatação deve ser mensurada antes da profundidade de cloreto. Quando a profundidade de carbonatação é superior a de penetração de cloreto, é impossível, de acordo com Kim *et al.* (2013) determinar a segunda variável (penetração de cloreto livre) através da aspersão de nitrato de prata.

A relação água/cimento não influenciou a concentração de cloreto na fronteira de mudança de cor (KIM *et al.*, 2013), ou seja, ela não afeta o ponto de viragem para o método colorimétrico.

O método colorimétrico por aspersão de nitrato de prata pode ser utilizado, ao menos, como primeiro passo para quantificar a penetração dos cloreto dentro do concreto (Bouny *et al.*, 2007). No caso de estruturas expostas a ambientes marinhos e ao  $\text{CO}_2$ , o emprego do método de aspersão de nitrato de prata torna-se complicado, sendo necessário associar o método com outros ensaios (Jucá, 2004; França, 2011; Mota 2011). Kim *et al.* (2013) aplicaram o método colorimétrico a estruturas de concreto armado expostas a cloreto e a rodovias expostas a sais de degelo para confirmar a aplicabilidade do ensaio. Como a carbonatação foi mais profunda do que a penetração de cloreto, foi

impossível aplicar o método colorimétrico, uma vez que ao se aspergir o nitrato de prata, a região de mudança de cor poderia indicar presença de carbonatação e não apenas a contaminação por cloreto.

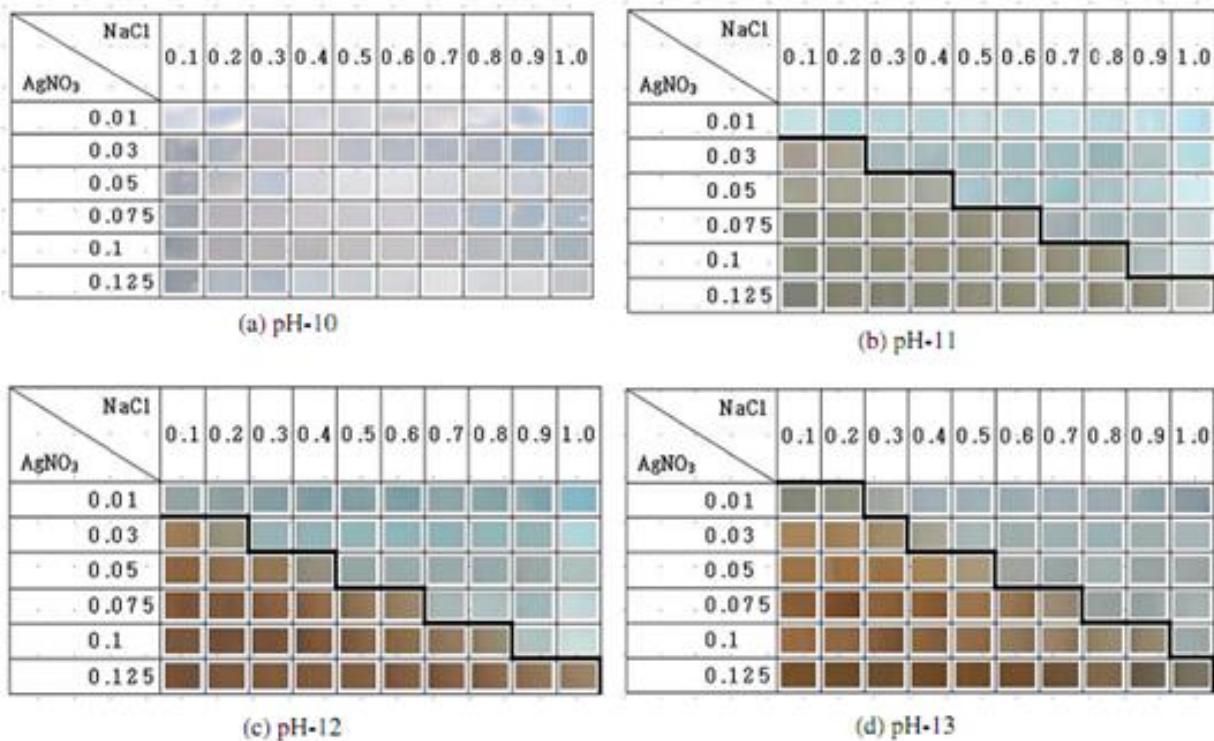


Figura 8. a) Coloração para pH=10 b) Coloração para pH=11 c) Coloração para pH=12 d) Coloração para pH=13 (KIM *et al.*, 2013)

## 5. OUTROS MÉTODOS COLORIMÉTRICOS UTILIZANDO NITRATO DE PRATA

Desde 1970, três métodos colorimétricos baseados em  $\text{AgNO}_3$  ( $\text{AgNO}_3 + \text{fluoresceína}$ ,  $\text{AgNO}_3 + \text{K}_2\text{CrO}_4$  e  $\text{AgNO}_3$ ) têm sido propostos para medir a profundidade de penetração de íons cloreto no concreto em campo e laboratório. Os dois métodos ainda não abordados estão descritos a seguir (He *et al.*, 2011):

**$\text{AgNO}_3 + \text{fluoresceína}$ :** nos anos 70, Collepardi *et al.* (1970; 1972) desenvolveram um método colorimétrico para determinar o cloreto livre contido no concreto, no qual, primeiramente, uma solução de fluoresceína (1g/L em uma solução de 70% de álcool etílico em água) foi aspergida em uma seção de concreto com penetração de cloreto. Em seguida, foi aplicado 0,1 mol/L de solução de nitrato de prata. Imediatamente depois da aspersão de nitrato de prata, houve a formação de  $\text{Ag}_2\text{O}$  e  $\text{AgCl}$ . A fluoresceína é um ácido orgânico fraco, que em solução se desassocia em um íon verde amarelado. Esse método foi definido como a Italian Standard 79-25 (1978).

**$\text{AgNO}_3 + \text{K}_2\text{CrO}_4$ :** Neste método, primeiramente, uma solução de 0,1mol/L de  $\text{AgNO}_3$  de pH=3-5 é aspergida em uma seção de concreto. Após uma hora de secagem natural, aplica-se a solução de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (5% em massa). Uma vez que a solução de cromato de potássio é aspergida, a zona contaminada por cloreto fica amarela devido à formação de  $\text{AgCl}$  branco e, em seguida, a aplicação da solução de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  a deixa amarelada.

**Comparação entre os três métodos:** O método colorimétrico que utiliza apenas nitrato de prata é o mais simples entre os três; o uso de cromato de potássio e de fluoresceína exige maior tempo de reação para obter melhor efeito da coloração. O uso de  $\text{AgNO}_3$  resulta em uma mudança clara na maioria dos casos, portanto, é o método mais utilizado. Na Figura 9 é possível observar que o limite de mudança de cor entre a zona que contém cloreto e a zona livre de cloretos é visível nos três casos. Entre os três, o uso de  $\text{AgNO}_3 + \text{fluoresceína}$  e o método  $\text{AgNO}_3$  são muito similares. No entanto, o método  $\text{AgNO}_3 + \text{fluoresceína}$  não apresenta uma fronteira muito clara.

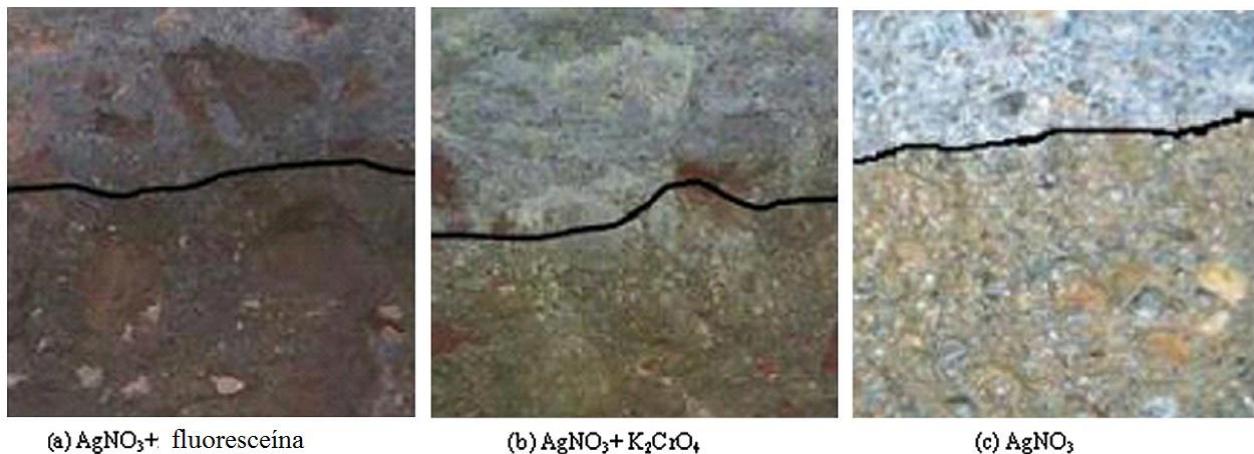


Figura 9. a)  $\text{AgNO}_3 + \text{fluoresceína}$  b)  $\text{AgNO}_3 + \text{K}_2\text{CrO}_4$  c)  $\text{AgNO}_3$  (Adaptado de He *et al.*, 2011).

#### 4. CONCLUSÕES

O objetivo deste artigo foi produzir uma visão geral do estado da arte sobre o emprego do método colorimétrico por aspersão de nitrato de prata. Neste contexto tentou-se avaliar a aplicabilidade do método e a seguir estão algumas constatações produzidas com o estudo realizado:

1. O tipo de cimento influencia os resultados do método colorimétrico por combinar mais ou menos cloretos. Conforme o concreto passa dos 28 aos 56 dias, por exemplo, combina mais cloretos, reduzindo os cloretos livres, que são os responsáveis pela mudança de cor;
2. Recomenda-se a concentração de 0,1N  $\text{AgNO}_3$ , pois essa permite uma clara mudança de cor, porém estudos com concentrações acima de 0,1N não foram encontradas e poderiam ser desenvolvidos para verificar se existiria melhora no contraste;
3. Ainda não há um consenso quanto ao teor de cloretos que leva a alteração da coloração, pois os estudos encontrados sobre o assunto são muito contraditórios com conclusões muito discrepantes entre si;
4. Quando o pH do concreto é inferior a 10 ou há carbonatação superior a penetração de cloretos, o método colorimétrico não pode ser aplicado sozinho. Deve-se empregar uma técnica de realcalinização, porém este tipo de prática para viabilizar o uso do método ainda não passa de uma ideia e o procedimento efetivo disso não está bem definido no meio técnico;
5. Para casos onde o ataque é exclusivamente por cloretos, o método colorimétrico é uma técnica qualitativa eficiente, prática e de baixo custo.

## 5. REFERÊNCIAS

- 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), *Inspeção técnica do píer de atracação de Tambaú.* Concreto e construção, v. 57, p. 45-55.
- França, C. B. (2011), *Avaliação de cloreto 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.* 231 p. 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 cloreto 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 cloreto 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 en la penetración de los cloruros en el concreto.* Ingenieria e investigatión, 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 cloreto 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 cloreto 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 cloreto.* 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-sílica e penetração de cloreto.* 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.