

Materiales (materiales de reparo, materiales innovadores y materiales sustentables)

Carbonatación acelerada de morteros: Influencia de las adiciones minerales y la edad de curado

Fabián Iloro¹, Jorge Sota² y Néstor Ortega³

¹ Ingeniero, LEMIT, Av. 52 e/ 121 y 122, La Plata, Argentina.

² Profesor, LEMIT, Av. 52 e/ 121 y 122, La Plata, Argentina.

³ Doctor, Dep. de Ingeniería, Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253, Bahía Blanca, Argentina
¹patrimonio@lemit.gov.ar, ²calidad@lemit.gov.ar, ³nfortega@criba.edu.ar

Resumen

Para la durabilidad del hormigón armado la carbonatación es uno de los procesos causales de la patología más crítica, la corrosión de sus armaduras, disminuyendo la alcalinidad ($\text{pH} < 9$) despasivando así a las barras de acero del refuerzo. La carbonatación se origina cuando el CO_2 atmosférico ingresa a la masa del hormigón a través de los poros interconectados con el exterior y en presencia de humedad, transforma al hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) en carbonato de calcio (CaCO_3). La formación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ depende principalmente del calcio (OCa) aportado por el cemento, entonces, la cantidad y tipo de material cementante empleado influye en la velocidad y el perfil de la carbonatación.

En este Trabajo se evalúa la influencia de las adiciones minerales y la edad de curado en la cinética del proceso de carbonatación de morteros de igual razón a/c. Las experiencias se realizaron en morteros elaborados con cemento normal y con adiciones minerales (cenizas volantes, puzolanas naturales, escorias de alto horno y filler calcáreo), como el reemplazo del cemento. Los ensayos, a fin de acelerar el proceso de evaluación, se realizaron en una cámara de carbonatación acelerada, donde se mantuvieron constantes la humedad, la temperatura y la concentración de CO_2 (40.000 ppm).

Palabras-clave: carbonatación, adiciones minerales, edad.

Abstract

Regarding the durability of reinforced concrete, carbonation is one of the processes causing its more critical pathology, reinforcement corrosion, by diminishing alkalinity ($\text{pH} < 9$) and promoting this way depassivation on the steel bars of reinforcement. Carbonation takes place when atmospheric CO_2 enters the concrete mass through the pores interconnected with the outside, and in the presence of humidity it transforms calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) into calcium carbonate (CaCO_3). The formation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ depends mainly on the calcium released by the cement; then, quantity and type of cementitious material influence on velocity and profile of carbonation.

This work evaluates the influence of mineral admixtures and curing age, on the kinetic of carbonation on mortars with the same w/c value. Experiments were performed on mortars made with normal cement and mineral admixtures (fly ashes, natural pozzolans, blast furnace slag and calcareous filler), as cement replacement. In order to accelerate the evaluation, tests were performed in an accelerated carbonation chamber, where humidity, temperature and CO_2 concentration (40 000 ppm) were kept constant.

Keywords: carbonation, mineral admixtures, age.

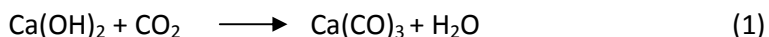
1. Introducción

La unión del hormigón del cemento pórtland y el acero ha dado origen al hormigón armado. La adherencia entre ambos materiales otorga integridad a esta unión y la protección a la corrosión que el hormigón ofrece a las barras asegura una determinada vida útil de la estructura.

El hormigón confiere a las armaduras de acero empotradas una protección de doble naturaleza: es una barrera física que las separa del medio ambiente y por otro, el líquido encerrado en la red de poros y capilares permite formar una película pasiva sobre su superficie (capa de óxidos muy adherente, compacta e invisible). Esa película impide la disolución del hierro e imposibilita la corrosión de las armaduras, incluso cumpliéndose el resto de las condiciones necesarias para la corrosión como es la presencia de humedad y oxígeno [1,2].

La solución acuosa contenida en los poros está constituida principalmente por iones de hidróxido de calcio, a los que debe su alta alcalinidad conjuntamente con la presencia, en menor proporción de hidróxidos de sodio y de potasio. La cantidad relativa de cada uno de esos iones depende de la composición química y grado de hidratación del cemento, el empleo de adiciones minerales y de la relación agua/material cementante.

La carbonatación se origina por la difusión y reacción del dióxido de carbono (CO_2) con los compuestos hidratados del material cementante empleado. El CO_2 presente en el aire atmosférico, ingresa a la masa del hormigón a través de los poros y capilares interconectados con el exterior y en presencia de humedad, transforma al hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) en carbonato de calcio (CaCO_3) según la siguiente expresión simplificada Ec. (1):



Para que se produzca la reacción, es necesaria la presencia de humedad, siendo la situación más favorable para la carbonatación cuando está comprendida entre 50 y 70 %. Cuando el hormigón tiene sus poros capilares saturados, el CO_2 no puede ingresar, situación que también ocurre cuando la red se encuentra con un contenido de humedad de bajo de 50 %, debido a la ausencia de agua para que se produzca la reacción.

Es conocido que una adición es un material finamente molido que se incorpora a los cementos u al hormigón con el fin de mejorar positivamente algunas características en el estado fresco y/o endurecido de morteros y hormigones. La incorporación de una adición puede producir tres efectos, que dependiendo de las proporciones en que se encuentren mezclados los materiales, y de sus características físicas- químicas, varían su magnitud en función del tiempo; estos son: el efecto de dilución del cemento, presente durante toda su hidratación, el efecto filler, preponderante en las primeras edades y la reactividad puzolánica de la adición que puede ser fuerte, moderada o débil [3].

El efecto principal que origina una adición, ya sea por reacciones hidráulicas (endurecen con el agua), puzolánica (reaccionan con los compuestos hidratados del cemento), y/o física como refinamiento y obstáculo de los poros y capilares (tortuosidad), es densificar la microestructura del hormigón, aumentando la resistencia y mejorando el comportamiento durable [4].

En este trabajo se evalúa la influencia de la incorporación de las adiciones minerales, cuando se utilizan como reemplazo de parte del contenido de cemento Portland Normal en porcentajes similares a los empleados en las construcciones, en la cinética del proceso de carbonatación acelerada en morteros de igual razón agua/material cementante (a/mc) y con distintas edades de curado, 28 y 90 días. Las experiencias que se informan integran un amplio plan de investigaciones sobre la influencias de las adiciones en los procesos de la carbonatación [5]. En las experiencias que se presentan las mezclas tenían similar nivel de resistencia a compresión y con porosidades también similares, acotándose de esta forma las variables en juego. Se empleo una cámara de carbonatación acelerada, en la cual se mantuvieron constantes la humedad a 65 % ± 5 %, la temperatura a 22 °C ± 2 °C y la concentración de CO₂ 40.000 ppm (4 % en volumen).

2. Material carbonatable en el hormigón

En el proceso de carbonatación el contenido de CaO que aporta el cemento es fundamental, ya que el carbonato cálcico que se forma como resultado de la carbonatación proviene de los compuestos hidratados del calcio, es decir, el porcentaje de CaO da una idea de la cantidad de material carbonatable disponible. En experiencias con carbonatación acelerada se ha determinado que existe una relación entre la profundidad de carbonatación y el contenido de cemento; la profundidad aumenta conforme el contenido de cemento disminuye [6]. En el caso de emplear adiciones como reemplazo parcial del cemento participa en el proceso no solo el CaO que aporta el cemento si no también el de la adición.

Se ha propuesto partiendo del análisis de la profundidad de carbonatación determinada en estructuras en servicio, que la cantidad de CO₂ absorbida está definida por la cantidad de material carbonatable por unidad de volumen, determinada como un porcentaje total de CaO contenido en el cemento. El estudio asume que el 100% del CaO presente en el hidróxido de calcio y de los sulfoaluminatos cálcicos hidratados (fases Aft y AFm), así como el 50% del presente en el gel tobermorita (C-S-H), pueden transformarse en carbonato cálcico, lo cual significa que el 75% de todo el CaO presente en el cemento original puede carbonatarse. La cantidad de CO₂ absorbida por el hormigón en el proceso de carbonatación se puede calcular mediante la Ec. (2) [7]:

$$\text{CO}_2 \text{ abs.} = 0,75 \times \text{CUC} \times \text{CaO} \times \text{MCO}_2 / \text{MCA}_2 \quad (2)$$

donde:

- CUC:** Contenido unitario de cemento en kg/m³
- CaO:** Contenido de CaO del cemento, en porciento
- MCO₂ y MCAO:** Peso molecular del CO₂ y del CaO

Cuando se emplean adiciones para estimar la cantidad de material carbonatable la Ec. (2) debe ser modificada [5], reemplazando el término de contenido unitario de cemento por el de material cementante, el cual está conformado por el contenido unitario de cemento mas el contenido de la adición (CUAdc) Ec. (3):

$$\text{CO}_2 \text{ abs.} = 0,75 [(\text{CUC} \cdot \text{CaO}) + (\text{CUAdc} \cdot \text{CaOA})] \text{ M CO}_2 / \text{MCAO} \cdot \quad (3)$$

donde:

- CUC:** Contenido unitario de cemento, en kg/m³
- CaO:** Contenido de CaO del cemento, en porciento
- CUAdc:** Contenido unitario de adición, en Kg/m³
- CaOA:** Contenido de CaO de la adición, en porciento
- MCO₂ y MCAO:** Peso molecular del CO₂ y del CaO

3. Anhídrido carbónico en la atmosfera

Para que se origine y desarrolle el proceso de carbonatación en las proximidades de las estructuras es necesaria la presencia de CO₂, cuya concentración continua incrementándose debido a las actividades antropogénicas, industriales y procesos de la naturaleza. Las concentraciones de CO₂ pueden variar en ambientes exteriores dependiendo si las atmosferas son rurales, urbanas, industriales o mixtas como así también en el ambiente interior, fundamentalmente, por el proceso de respiración de las personas, pudiendo generarse de esta manera ambientes con concentraciones mayores a las del medio exterior.

Mediciones realizadas en distintos ambientes de la Provincia de Buenos Aires, Argentina, Fig. 1, empleando un medidor de CO₂ (Marca TESTO modelo 445 con sonda infrarroja) Fig. 2 muestran valores promedios del orden de 395 ppm en ambientes urbanos y de 362 ppm en ambientes rurales, observándose diferencias para un mismo ambiente según la ubicación del elemento estructural; en puentes carreteros ubicados en ambientes rurales se han detectado concentraciones inferiores sobre la calzada del orden 330 ppm respecto a la determinada debajo de ella, 410 ppm.

Tabla1: Valores medios y desviación standart (s) de concentraciones de CO₂ en ambiente urbano y rural

Ambiente	CO ₂ (ppm)		
	n	Medio	s
Urbano	89	395	35.6
Rural	90	362	29.2



Fig. 1 – Mediciones de CO₂ realizadas en cercanías de un puente.



Fig. 2 - Detalle del equipo TESTO modelo 445 con sonda infrarroja.

4. Consideraciones sobre la carbonatación acelerada

La velocidad del proceso de carbonatación natural es lenta por lo cual para obtener experimentalmente profundidades en cortos periodos de tiempo, se emplean en laboratorio distintos métodos acelerados de carbonatación. El método acelerado consiste en elevar el CO₂ a

concentraciones muy superiores a la existente en la atmosfera. La concentración promedio de dióxido de carbono en la atmósfera es de aproximadamente 380 ppm, por lo cual para poder alcanzar una cierta profundidad en un breve periodo se debe incrementar considerablemente la concentración de CO₂ en un espacio confinado, como por ejemplo a 40.000 ppm (4 % en volumen).

Investigaciones realizadas con el método de carbonatación acelerada han indicado que por más que se eleve la concentración de CO₂ a más de 40.000 ppm, si la humedad relativa se mantiene dentro del rango 50-70 %, no se evidencia un incremento lineal del perfil de carbonatación. Cuando la humedad varía a valores menores de 50 % o mayores a 70% y se mantiene constante la concentración de CO₂, los perfiles de carbonatación pueden resultar inferiores.

Se ha demostrado que la profundidad de carbonatación en el hormigón, para una semana de exposición a 40.000 ppm de CO₂ es muy similar a la profundidad para un año de exposición en ambiente natural [8].

Las experiencias de carbonatación acelerada que se presentan en este trabajo se realizaron en una cámara diseñada y montada en el LEMIT de acuerdo a lineamientos generales especificados en la bibliografía [6] [9]. En la cámara se pueden programar la temperatura y la humedad interior. La presión de trabajo fue la correspondiente al aire atmosférico, Fig. 3. La concentración de CO₂ fue obtenida inyectando CO₂ gaseoso y monitoreada mediante un sensor marca VAISALA modelo GTM 221, Fig 4. La cámara en su interior tiene un circulador de aire para obtener una atmósfera homogénea.



Fig. 3 - Detalle de la cámara de carbonatación acelerada. Se observan los especímenes en su interior.



Fig. 4 - Detalle del lector de CO₂ VAISALA GTM 221. Se observa el nivel de concentración de CO₂ en el interior de la cámara.

5. Desarrollo experimental

5.1 Materiales y mezclas

Para las experiencias se elaboraron morteros, siguiendo los lineamientos de la Norma IRAM 1662 respecto a las condiciones de mezclado, compactación y curado por inmersión en agua saturada en cal. Se moldearon prismas de 4 x 4 x 16 cm. En la Tabla 2 se muestran las dosificaciones empleadas en los morteros.

Los morteros se realizaron con arena natural sílicea con una granulometría y en proporciones según Norma IRAM 1633, un cemento Portland Normal (CPN) y adiciones minerales como reemplazo. Las adiciones empleadas corresponden a una puzolana natural, filler calcáreo, escoria y cenizas volantes de alto horno. Se mantuvo constante la razón agua/material cementante y la cantidad de arena, mientras que la cantidad de cemento vario en función del porcentaje de adición de reemplazo. Se obtuvieron cinco tipos de morteros, uno con cemento portland normal (MCPN) definido como mortero patrón y cuatro con cemento y adiciones, con reemplazos en peso por 30 % de ceniza volante (MC) y puzolana (MP), por 20 % de filler (MF) y por 60 % de escoria (ME). En la Tabla 3, se presenta la superficie específica Blaine y el contenido de oxido de calcio del cemento y de las adiciones.

Tabla 2: Proporciones de los materiales

Componentes (gr)	Mortero				
	MCPN	MC	MP	MF	ME
CPN	450	315	315	360	180
Ceniza volante	--	135	--	--	--
Puzolana natural	--	--	135	--	--
Filler calcáreo	--	--	--	90	--
Escoria de alto horno	--	--	--	--	270
Arena	1350				
Agua	225				
a/mc	0,50				

Tabla 3: Superficie especifica Blaine y Contenido de CaO del cemento y de las adiciones

Características	CPN	Ceniza	Puzolana	Filler	Escoria
Sup. esp. Blaine (m ² /Kg)	293	285	427	434	260
Contenido de CaO (%)	64.9	3.52	5.81	--	41.4

5.2 Volumen de material carbonatable

En la Tabla 4 se informa las cantidades de material carbonatable por m³ de mortero calculada con la Ec. 3. En los morteros donde se ha reemplazado parte del cemento por las adiciones, se verifica que la cantidad de material carbonatable por unidad de volumen es menor al del mortero patrón que presenta el máximo valor 172,1 Kg/m³, siendo los morteros con cenizas volantes y puzolanas los que poseen menor contenido de material carbonatable del orden de 123.26 y 125.08 Kg/m³, respectivamente.

Tabla 4: Cantidad de material carbonatable por m³ de mortero

Mortero	Material carbonatable (Kg/m ³)
MCPN	172.10
MC	123.60
MP	125.08
MF	137.68
ME	134.71

6. Resultados

6.1 Características físico mecánicas

Luego de la edad de curado a 28 y 90 días se determinó la resistencia a compresión según la Norma IRAM 1622. Complementariamente se determinó la densidad seca de las muestras calculada como el peso seco a 100 °C dividido el volumen, Tabla 5.

Tabla 5: Resistencia a compresión y densidad seca a la edad de 28 y 90 días

Curado (días)	Mortero				
	MCPN	MC	MP	MF	ME
	Resistencia a compresión (MPa)				
28	40.2	38.3	37.7	37.4	37.9
90	47.1	46.8	49.7	38.1	44.2
	Densidad seca (Kg/m³)				
28	2.072	2.057	2.048	2.068	2.082
90	2.110	2.110	2.060	2.140	2.083

6.2 Profundidad de carbonatación

Para las pruebas de carbonatación acelerada, luego de cumplidos los 28 y 90 días de curado se seccionaron cubos de 4x4x4cm y se colocaron en la cámara. Previo a la inyección del CO₂ se realizó un acondicionamiento de los especímenes para equilibrarlos higrométricamente respecto a la humedad de la cámara, realizando pesadas hasta obtener una variación del peso de 0,1 gr. Alcanzado el equilibrio higrométrico, se comenzó a inyectar en el receptáculo de la cámara la mezcla de aire con CO₂. El tiempo de exposición fue de 7 días.

Finalizado el periodo de carbonatación se seccionó cada espécimen a la mitad aplicando una fuerza diametral, luego se limpiaron las superficies de corte mediante sopleteo con aire a presión y por último, se rociaron con una solución alcohólica de fenolftaleína al 1 %. Luego de transcurrido unos minutos se tomaron las profundidades con un calibre, considerando como límite de la zona carbonatada la frontera entre la incolora y la coloreada, realizándose 4 lecturas por lado de las mitades obtenidas de 3 especímenes por mortero. En la Tabla 6 se informan las profundidades de carbonatación media (Xm) y la desviación estándar (s) correspondientes al análisis estadístico de las 96 lecturas realizadas por mortero.

Tabla 6: Profundidades de carbonatación y desviación estándar

Edad (días)	Mortero									
	MCPN		MC		MP		MF		ME	
	Profundidad de carbonatación (mm)									
	Xm	s	Xm	s	Xm	s	Xm	s	Xm	s
28	1,20	0,10	3,50	0,14	3,10	0,08	2,80	0,14	2,90	0,15
90	0,90	0,09	3,90	0,10	3,60	0,10	3,10	0,12	3,10	0,10

7. Consideraciones finales

Del análisis de los resultados obtenidos en los ensayos de carbonatación acelerada sobre morteros de razones agua/material cementante igual a 0,50 empleando un cemento portland normal con reemplazos parciales de adiciones a la edad de 28 y 90 días de curado en inmersión de agua saturada con cal, se verifica que:

- a. Las resistencias a compresión de todos los morteros se han incrementado con la edad de curado; los mayores incrementos se observan en los morteros con reemplazo de puzolanas y cenizas, del orden de 32% y 22% respectivamente. El mortero con escoria presenta un incremento casi similar a la del mortero patrón, alrededor del 17 % mientras que en el mortero con reemplazo de filler se presenta el mínimo incremento 2%. Se confirma que con la evolución de la hidratación por la edad de curado las adiciones han desarrollado el efecto puzolánico originando estructuras más densas. El mortero con filler ha desarrollado su máxima resistencia a los 28 días de curado, lo cual resulta lógico de prever ya que esta adición no presenta efectos puzolánicos.
- b. Los valores de densidad seca confirman la densificación de las mezclas con el tiempo de curado, lo cual se corrobora en parte por el incremento de la resistencia.
- c. La cantidad de material carbonatable estimando que solamente el 75 % del total de CaO que incorpora el cemento y las adiciones es el que se carbonata, es la variable de mayor significancia, ya que la sustancia reactiva presenta en la experiencias un volumen constante (CO₂: 40.000 ppm). El mortero patrón presenta el mayor volumen de material carbonatable y consecuentemente la menor profundidad de carbonatación mientras que los otros morteros con reemplazo de adiciones han presentado mayores profundidades en concordancia con el volumen de material carbonatable.

Como conclusión de las experiencias realizadas puede plantearse que se pueden alcanzar comportamientos físicos mecánicos similares entre morteros elaborados con cemento portland normal y con reemplazos parciales de distintas adiciones como por ejemplo cenizas volantes, puzolanas naturales y escorias de alto horno, pero con comportamientos diferenciales en lo que respecta a la durabilidad, en particular a los procesos de corrosión debido a la carbonatación del hormigón de recubrimiento. La variable más crítica, frente a las mismas condiciones medioambientales, resulta ser el volumen de material carbonatable, para lo cual debe evaluarse cuáles son los porcentajes máximos de reemplazo que pueden emplearse para cada tipo de adición, especificando convenientemente el contenido mínimo de cemento que debe emplearse.

Esta situación debe analizarse fundamentalmente en estructuras sometidas durante su vida útil a procesos de carbonatación que pueden desencadenar la corrosión de las armaduras.

8. Agradecimientos

Al Ing. Luis P. Traversa por sus aportes y colaboración en el desarrollo de este trabajo.

9. Bibliografía

- [1] A.A. Di Maio, J.D. Sota, L.P. Traversa: *Patología de estructuras de hormigón. Análisis de algunos casos más relevantes ocurridos en la Argentina en los últimos años*. III Congreso Iberoamericano de Patología de la Construcción y V Congreso Iberoamericano de Control de Calidad. La Habana, Cuba (1999).
- [2] L.P. Traversa: *Evaluación y diagnóstico de Puentes de Hormigón Armando ubicados en ambientes rurales y marinos*. 16º Reunión Técnica AATH, Mendoza, Argentina, 2006.
- [3] Bonavetti V.L., Rahhal V. F., Irassar E. F., “Evolución de la hidratación en cementos con adiciones”. *Materiales de Construcción*. Vol. 52. (268), p.p 57-63, 2002.
- [4] V.L. Bonavetti, V.F. Rahhal, Interacción de adiciones minerales en pastas de cemento. *Revista de la Construcción*, Vol. 5, Nº 2, pp. 33-41, Santiago de Chile, 2006.
- [5] Iloro F. H., Sota J., Ortega N., “Influencia del tipo de cemento en el proceso de carbonatación acelerada de morteros”. VIII CINPAR Congreso Internacional sobre Patología y Recuperación de Estructuras. La Plata, Argentina. 2012.
- [6] E.I. Moreno, G. Domínguez Lara, E.J. Cob Sarabia, F. Duarte Gómez: Efecto de la relación agua/cemento en la velocidad de carbonatación del concreto utilizando una cámara de aceleración. *Revista Ingeniería 8-2*, pp 117-130. México, 2004.
- [7] Kjellsen K., Guimaraes M., Nilsson A. “The CO₂ Balance of Concrete in a Life Cycle perspective”. Nordic Innovation Centre. 2005.
- [8] J.M. Chi, R. Huang, C.C. Yang: Effects of carbonation on mechanical properties and durability of concrete using accelerated testing method. *Journal of Marine and Technology*, Vol. 10, No. 1, pp. 14-20, 2002.
- [9] D. Linares, M. Sánchez “Construcción, operación y puesta en funcionamiento de una cámara para carbonatación acelerada”. *Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia*. Vol. 26, Nº 1, pp. 34-44, 2002.