

Estudio del efecto sumidero de CO₂ de los materiales de base cemento.

Isabel Galán García. *Dpto. de Químico-física de los materiales de construcción, Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETcc).*

Carmen Andrade Perdrix. *Dpto. de Químico-física de los materiales de construcción, IETcc.*

Miguel Prieto Rábade. *Dpto. de Ingeniería Estructural y Mecánica de materiales compuestos, IETcc.*

Pedro Mora Peris. *Director Técnico de la Agrupación de Fabricantes de Cemento de España (Oficemen).*

Juan Carlos López Agüí. *Dtor. General del Instituto Español del Cemento y sus Aplicaciones (IECA).*

Miguel Ángel Sanjuán Barbudo. *Dtor. Técnico del Dpto. de Calidad Industrial y Medioambiental, IECA.*

1. Introducción

1.1 Cambio climático. Efecto invernadero. Emisiones y sumideros de CO₂

Uno de los principales problemas relacionados con el cambio climático es el efecto invernadero, producido por la absorción parcial de la radiación infrarroja emitida por la Tierra por parte de los gases denominados 'de efecto invernadero', entre los que se incluye el dióxido de carbono.

El trabajo aquí planteado se enmarca dentro de las iniciativas acometidas por la industria del cemento para contribuir a la reducción del efecto invernadero y los estudios realizados para estimar la contribución de los materiales de base cemento en la lucha contra el cambio climático. Para ello se estudia el alcance del efecto sumidero de CO₂ que supone la carbonatación del hormigón.

La Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático de 1992 recoge en su artículo 1 la definición de sumidero: 'Por sumidero se entiende cualquier proceso, actividad o mecanismo que absorbe un gas de efecto invernadero, un aerosol o un precursor de un gas de efecto invernadero de la atmósfera'.

1.2 Carbonatación. Corrosión. Vida útil del hormigón armado. Durabilidad

La carbonatación del hormigón se produce cuando el CO₂ de la atmósfera reacciona con los componentes alcalinos del hormigón, dando lugar a la formación de CaCO₃. Esta reacción produce una disminución del pH de la fase acuosa de los poros del hormigón, pasando de valores muy alcalinos, superiores a 12, a valores por debajo de 8. (Si la reacción alcanzara la armadura de acero, la capa pasivante del mismo podría desaparecer, exponiendo la superficie del acero a la corrosión).

Además de este efecto de disminución de pH, la carbonatación del hormigón puede dar lugar a una disminución de su porosidad debida a la precipitación de CaCO₃, a

la aparición de fisuras debido a la descalcificación de las fases del cemento con liberación de agua, así como al aumento de su resistencia a tracción y compresión.

Los principales factores que influyen en el proceso de carbonatación del hormigón son su porosidad, el tipo y la cantidad de cemento, el nivel de compactación, el tipo y el tiempo de curado, la relación agua/cemento y las condiciones ambientales.

En relación con la corrosión y el descenso de pH, la EHE establece unos requisitos de recubrimientos mínimos para las estructuras de hormigón armado en función de la agresividad del ambiente donde se vaya a colocar el elemento constructivo, del tipo de cemento, de la resistencia característica del hormigón y de la vida útil del elemento, garantizando que, si se cumplen estrictamente, el frente de carbonatación no alcanzará la armadura en el tiempo de vida útil del elemento considerado, evitando de esta manera cualquier posibilidad de corrosión.

1.3 Bibliografía sobre carbonatación. Técnicas de análisis

La mayor parte de las publicaciones relacionadas con carbonatación se centran principalmente en su relación con la corrosión de las armaduras, siendo el objetivo principal de las mismas la medida y predicción del avance del frente de carbonatación y la evolución de la corrosión debida a la despasivación del acero por carbonatación. La principal técnica usada para la medida del frente de carbonatación ha sido y es la coloración por fenolftaleína. Además se utilizan diversas técnicas electroquímicas para medir los parámetros de corrosión.

Algunos autores, Tuutti, Parrott, Bakker y Papadakis entre otros, han propuesto modelos teóricos y experimentales para intentar predecir el avance del frente en función de algunas de las variables que influyen en el proceso. La mayoría de los modelos propuestos se basan en la solución a la ley de Fick de difusión, siendo el más sencillo el basado en la raíz cuadrada del tiempo.

La lentitud del proceso de carbonatación natural ha llevado a numerosos investi-

gadores a realizar estudios mediante carbonatación acelerada, es decir, utilizando cámaras de carbonatación con porcentajes de CO_2 que pueden llegar hasta el 100%. Los resultados de estos estudios en relación con la profundidad de carbonatación han demostrado no ser siempre coherentes con los obtenidos mediante carbonatación natural, por lo que los mecanismos de carbonatación natural y acelerada parecen ser diferentes.

Más cercanos al objeto de esta publicación también se han realizado algunos estudios centrados en la cantidad de CaCO_3 formado durante el proceso de carbonatación, los cuales, además de delimitar mejor la profundidad de la carbonatación, aportan información sobre las cantidades de CO_2 combinadas.

Algunos de los autores que han estudiado la carbonatación desde el punto de vista de la formación de CaCO_3 y de los cuales se han tomado datos para la recopilación bibliográfica realizada en este estudio son Leber, Steinour, Pihlajavaara, Parrott, Gaztañaga, Houst y Pade.

Relacionados con la capacidad de reabsorción de CO_2 de los materiales de base cemento existen algunas publicaciones recientes. Uno de los estudios más exhaustivos, y en el cual se ha inspirado parcialmente el trabajo que aquí se presenta, ha sido el llevado a cabo por el *Danish Technological Institute*. En este trabajo se ha estudiado la capacidad de absorción de CO_2 de los productos de base cemento en Dinamarca, Suecia, Noruega e Islandia a lo largo de su vida útil y después de un proceso de demolición y reciclado, considerando una vida de las estructuras de 100 años, 70 de vida en servicio y 30 de vida secundaria.

En cuanto a las principales técnicas utilizadas para el estudio de la carbonatación, además de la coloración por fenoltaleína, el uso conjunto de la Termogravimetría (TG) y Análisis Térmico Diferencial (ATD) permite el estudio cuantitativo de la carbonatación mediante el análisis de la descomposición del carbonato cálcico. Delimitando el rango de temperatura en el cual ocurre la transformación se puede calcular la pérdida de peso de la muestra y, a partir de ahí, determinar la cantidad de CO_2 presente.

2. Objetivo del estudio

El objetivo principal de este estudio es la estimación de las cantidades de CO_2 que se reabsorben en los productos derivados del cemento debido al fenómeno de la carbonatación, teniendo en cuenta la composición de los cementos, los ambientes a los que están expuestos los materiales, la dosificación del hormigón, la tipología de la estructura y el tiempo.

3. Desarrollo experimental

El trabajo desarrollado para la elaboración de este estudio ha consistido en dos partes complementarias. Por un lado, se han realizado ensayos experimentales y cálculos para determinar las cantidades de CO_2 absorbidas por gramo de cemento en pro-

betas fabricadas para el estudio, así como en muestras antiguas. Por otro lado, para poder relacionar estos resultados con la capacidad de absorción de CO_2 de las estructuras reales construidas y puestas en servicio en España, se han recopilado y estimado datos de producción y consumo de cemento y hormigón y, relacionándolos con los espesores de los principales elementos constructivos, se ha hecho un inventario de las superficies de estos elementos susceptibles de carbonatarse.

Con el objeto de complementar los datos del estudio se ha realizado una revisión bibliográfica exhaustiva de los trabajos publicados relacionados con la medida de la cantidad de CO_2 combinado o de CaCO_3 formado en materiales fabricados con cemento.

3.1 Probetas. Cementos. Ambientes de exposición

Para la fabricación de las probetas se utilizaron 15 tipos de cementos producidos en España cuyas denominaciones, adiciones, fabricantes y procedencia se encuentran en la Tabla 1.

Con cada uno de los tipos de cementos se fabricaron probetas de pasta prismáticas de 10 mm x 10 mm x 60 mm (Figura 1). Se utilizaron dos relaciones agua/cemento (a/c) para las mezclas: 0,6 y 0,45. Para fabricar las probetas con relación a/c 0,6 se utilizaron los cementos numerados del 1 al 12; para las probetas con relación a/c 0,45 se utilizaron los 15 tipos de cemento.

■ **Figura 1. Probetas de pasta fabricadas de dimensiones 10 mm x 10 mm x 60 mm.**



■ **Tabla 1. Cementos seleccionados para los ensayos.**

Ref.	CEMENTO	% CLINKER	ADICIONES	FABRICANTE	PROVINCIA
1	CEM I 42,5R	95-100	Sin adiciones	Lafarge	Toledo
2	I 42,5R/ SR	95-100	Sin adiciones	Uniland	Barcelona
14	CEM II/A-L 42,5R	80-94	Caliza	Cosmos	Huelva
3	CEM II/B-LL 32,5N	65-79	Caliza	Cemex	Alicante
4	CEM II/A-M (V-L) 42,5R	80-94	Ceniza , Caliza	Portland-Valderrivas	Madrid
5	CEM II/B-M (S-V) 42,5N	65-79	Escoria, Ceniza	Holcim	Almería
6	CEM II/A-P 42,5R	80-94	Puzolana	Ceisa	Las Palmas
7	CEM II/B-P 32,5N	65-79	Puzolana	Cemex	Toledo
9	CEM II/A-V 42,5R	80-94	Ceniza volante	Lemona	Vizcaya
10	CEM II/B-V 32,5R	65-79	Ceniza volante	Cosmos	Córdoba
13	CEM IV/B (V) 32,5N	45-64	Ceniza volante	Alfa	Santander
8	CEM II/A-S 52,5N	80-94	Escoria	Tudela Veguín	León
15	III/A 42,5N/SR	35-64	Escoria	Tudela Veguín	Oviedo
11	III/B 32,5N/SR	20-34	Escoria	Alfa	Santander
12	III/C 32,5N/SR/BC	5-19	Escoria	Cemex	Tarragona

■ **Figura 2. Probetas de hormigón fabricadas de dimensiones 75 mm x 150 mm.**



■ **Tabla 2. Dosificaciones de los hormigones fabricados.**

	Dosificación A	Dosificación B
Cemento	300 kg	Cemento 400 kg
Grava 6-12 mm	1144 kg	Grava 6-16 mm 949 kg
Arena 0-2 mm	820 kg	Arena 0-2,5 mm 297 kg
Agua	180 kg	Arena 0-5 mm 614 kg
a/c	0,6	Agua 180 kg
		a/c 0,45

Con el objeto de reproducir condiciones lo más reales posibles, el periodo de curado de las probetas se fijó en 48 horas, 24 antes de desmoldarlas y 24 una vez desmoldadas.

Se fabricaron también probetas de hormigón cilíndricas de 75 mm x 150 mm (Figura 2) con los mismos cementos y con dos dosificaciones diferentes (Tabla 2).

Para fabricar las probetas con la dosificación A se utilizaron áridos gruesos redondeados; para la dosificación B se usaron áridos gruesos de machaqueo. La arena utilizada en la dosificación B fue completamente silíceá, mientras que la de la dosificación A tenía una pequeña parte caliza.

La dosificación A se considera representativa de hormigones usados para construcción de edificación, y la dosificación B de hormigones para construcción civil. Las relaciones agua/cemento utilizadas para las probetas de hormigón fueron las mismas

que para las de pasta. Se fabricaron probetas con la dosificación A con los cementos numerados del 1 al 12 y con la dosificación B con los 15 tipos de cemento.

En el amasado de los hormigones de la dosificación B se utilizó el aditivo Superfluidificante Melcret 222 para conseguir hormigones de consistencias aceptables.

El tiempo de curado de estas probetas también fue de 48 horas.

Las probetas de pasta y hormigón se sometieron a tres condiciones ambientales diferentes:

- Exterior expuesto a la lluvia (exterior) (Figura 3).
- Exterior no expuesto a la lluvia (exterior protegido) (Figura 4).
- Interior (laboratorio) (Figura 5).

Las tres condiciones ambientales se localizaron en el Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja de Madrid, en el distrito de Chamartín, en Madrid.

Además de las probetas fabricadas expresamente para el estudio, se tomaron y analizaron muestras de probetas y estructuras

■ *Figura 3. Ambiente exterior expuesto a la lluvia.*



■ *Figura 4. Ambiente exterior protegido de la lluvia.*



■ *Figura 5. Ambiente interior, laboratorio.*



antiguas para poder evaluar si el paso del tiempo influye en las cantidades de CO_2 reaccionadas.

Para este estudio se eligieron dos estructuras emblemáticas de hormigón armado diseñadas por Eduardo Torroja. La primera de ellas es el voladizo de la cubierta del Hipódromo de la Zarzuela construido en 1935 (Figura 6), y la segunda es una 'Costilla' de las construidas en 1951 en los jardines del Instituto Eduardo Torroja (Figura 7). Para realizar los cálculos se supuso en ambos casos una relación a/c de 0,5 y 300 kg de cemento sin adiciones por m^3 de hormigón.

■ *Figura 6. Hipódromo de la Zarzuela de Eduardo Torroja.*



■ **Tabla 3. Dosificaciones y dimensiones probetas fabricadas en 1991.**

Año de fabricación 1991						
Probetas de hormigón prismáticas de 7cm x 7cm x 28cm						
Exposición: exterior protegido de la lluvia						
Cantidades (kg/m ³)	1991-1	1991-2	1991-3	1991-4	1991-5	1991-6
Cemento CEM I 42,5R	296	395	300	356	296	296
Humo de sílice				40		40
Ceniza volante alto CaO	99					
Ceniza volante bajo CaO					99	59
Arena	885	885	910	885	885	885
Grava	1010	1010	1060	1010	1010	1010
Agua	130	130	130	130	130	130
Plastificante	1,276	1,276	1,276	1,276	1,276	1,276
Superplastificante	7,9	7,9	7,9	7,9	7,9	7,9

■ **Tabla 4. Dosificaciones y dimensiones probetas fabricadas en 1999.**

Año de fabricación 1999	
Probetas de hormigón cilíndricas de 7,5cm x 15cm	
Exposición: interior	
Cantidades (kg/m ³)	1999-1
Cemento I 42,5R/SR	224
Microsilíce	36
Ceniza volante	140
Arena 0-2,5mm	297
Arena 0-5mm	614
Grava 6-16mm	949
Agua	125,44
Superfluidificante Melcret 222	4,81

■ **Tabla 5. Dosificaciones y dimensiones probetas fabricadas en 2001.**

Año de fabricación 2001	
Probetas de hormigón cilíndricas de 15cm x 30cm	
Exposición: exterior no protegido de la lluvia/protegido	
Cantidades (kg/m ³)	2001-1
Cemento CEM I	350
Arena	900
Grava	950
Agua	175

En cuanto a las probetas se eligieron tres series fabricadas en 1991, 1999 y 2001 respectivamente. Las características, dosificaciones, dimensiones y tipos de exposición de estas probetas se encuentran en las tablas 3, 4 y 5.

■ **Figura 7. Paseo de las Costillas del Instituto Eduardo Torroja.**



3.2 Técnicas de caracterización de las muestras. Cálculo de las cantidades de CO₂ reaccionado por gramos de cemento

Las muestras de las probetas fabricadas así como las muestras tomadas de probetas y estructuras antiguas se caracterizaron mediante ensayos de Termogravimetría, TG, y Análisis Térmico Diferencial, ATD. A las edades de ensayo se midió la profundidad de carbonatación mediante la coloración por fenolftaleína en todas las probetas y estructuras donde fue posible.

Los parámetros característicos de las condiciones ambientales, es decir, la temperatura, la humedad relativa, las precipitaciones y la concentración de CO₂, se midieron periódicamente tanto en el interior como en el exterior.

Para poder expresar los valores obtenidos mediante TG en gramos de CO₂ reaccionado por gramos de cemento se realizaron los cálculos necesarios para conocer los gramos de cemento en las muestras, y las cantidades de CO₂ reaccionadas, teniendo en cuenta el porcentaje fijo de carbonato cálcico presente inicialmente en el cemento.

3.3 Inventario de superficies susceptibles de carbonatarse

Utilizando el modelo de losa equivalente y estimando los espesores medios de los principales elementos constructivos se realizó un inventario de las superficies susceptibles de carbonatarse a partir de los porcentajes de volumen sobre el total de la producción de hormigón para el sector de obra civil y el de edificación.

4. Resultados obtenidos del estudio

A continuación se muestran algunos de los resultados más relevantes obtenidos del estudio llevado a cabo.

4.1 Condiciones ambientales

Los datos de humedad relativa (HR), temperatura, precipitaciones y concentración de CO_2 ambiental medidos en el período de ensayos de las probetas fabricadas para el estudio se encuentran en los siguientes rangos (Tabla 6):

■ **Tabla 6. Condiciones ambientales en el periodo de ensayos.**

	Interior	Exterior
Temperatura (°C)	13-25	0-31
HR (%)	24-68	27-97
[CO_2] (ppm)	500-850	500
Precipitación diaria (mm)		0-39,6

4.2 Profundidades y velocidades de carbonatación

En las probetas de pasta fabricadas para el estudio se encontró un comportamiento muy homogéneo en las profundidades de carbonatación respecto de los ambientes de exposición. En general las probetas del exterior protegido de la lluvia presentaron profundidad máxima después de 1 año, apareciendo toda la superficie ensayada incolora. Las del interior también presentaron profundi-

dad máxima, pero en este caso con tonalidad rosa muy claro, es decir, indicando que se han carbonatado, que el pH ha bajado por debajo de 12, pero no por debajo de 8. Por último, en las probetas del exterior no protegido aproximadamente la mitad presentan profundidad máxima incolora y la otra mitad profundidad parcial. Estos resultados se cumplieron en todas las probetas de pasta de a/c 0,6. En las de a/c 0,45 se encontraron algunas excepciones, probetas con profundidad máxima en los tres ambientes y probetas con profundidad parcial en los tres ambientes.

En las figuras 8 y 9 se encuentran representadas las velocidades de carbonatación de las probetas de hormigón de relación a/c 0,6 y 0,45 respectivamente en los 3 ambientes de exposición, calculadas a partir de la fórmula $x=k\sqrt{t}$. Las probetas se encuentran agrupadas según el tipo de adiciones, con los números de referencia que aparecen en la Tabla 1 del apartado 3.1 del Desarrollo Experimental. El ambiente exterior no protegido de la lluvia se expresa como 'Exterior', y el ambiente exterior protegido de la lluvia se denomina 'Exterior protegido'.

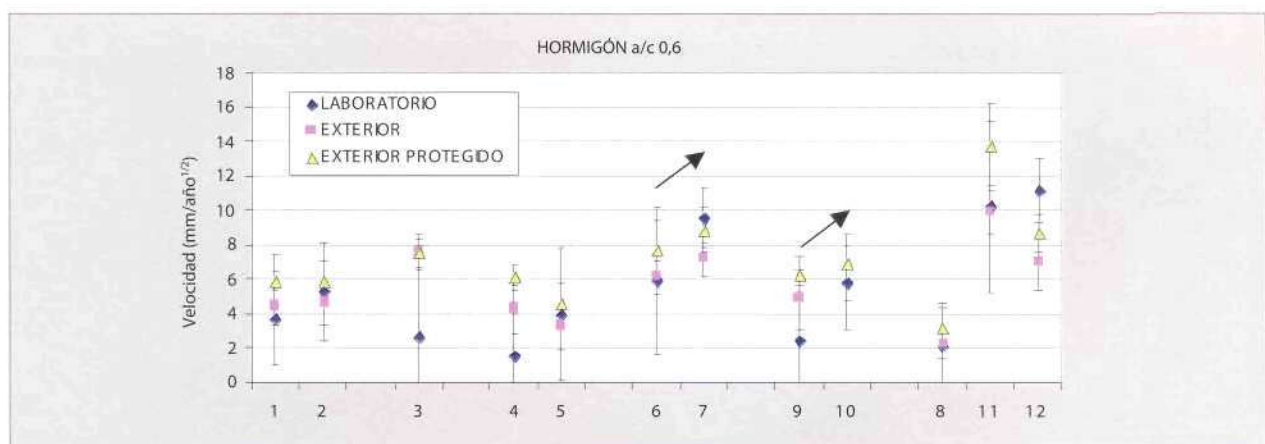
En estas gráficas se aprecia claramente una mayor velocidad de carbonatación en los hormigones fabricados con la dosificación considerada 'tipo edificación' que aquellos fabricados con la dosificación 'tipo obra civil', en algunos casos llegando incluso al doble de profundidad.

En general la mayor velocidad la presentan las probetas del exterior protegido y la menor las del interior. En este sentido las probetas de a/c 0,45 presentan un comportamiento más homogéneo que las de a/c 0,6.

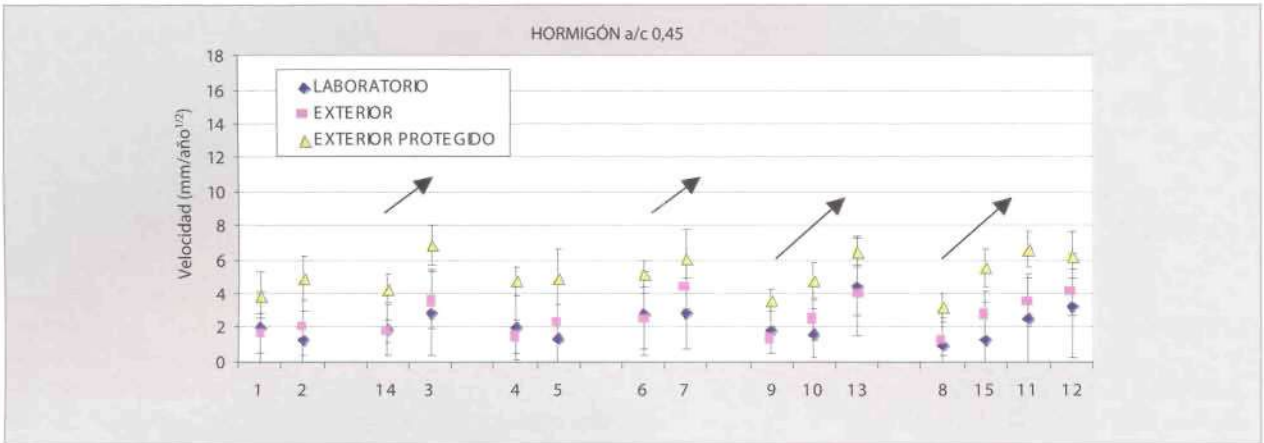
Es interesante destacar el aumento de la profundidad con el porcentaje de adición dentro de alguno de los grupos de tipos de cemento, indicados mediante flechas (figuras 8 y 9).

Las probetas de hormigón fabricadas con cementos sin adiciones 1 y 2 presentan un comportamiento muy similar en cuanto a la velocidad de carbonatación en cada uno de los ambientes, tanto las de a/c 0,6 como las de a/c 0,45, es decir, el hecho de que un cemento sea resistente a sulfatos y el otro no resistente, no parece que tenga un efecto en la velocidad de carbonatación.

■ **Figura 8. Velocidad de carbonatación de las probetas de hormigón con una relación a/c=0,6.**



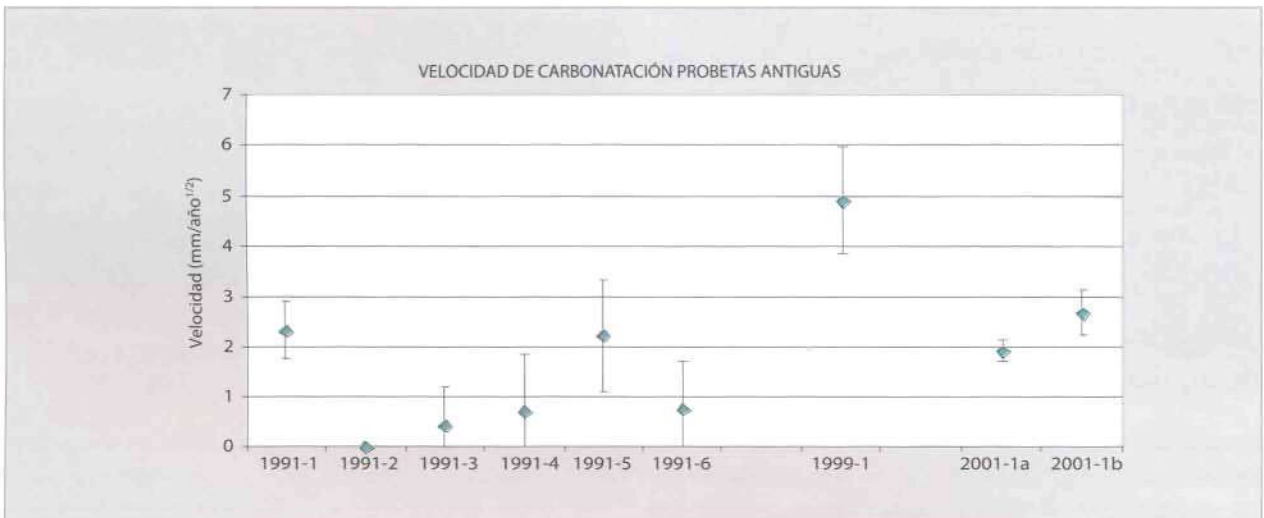
■ Figura 9. Elocidad de carbonatación de las probetas de hormigón con la relación a/c=0,45.



En la gráfica de la Figura 10 están representadas las velocidades de carbonatación de las probetas antiguas. La mayoría de las probetas tienen una velocidad inferior a 3 mm/año^{1/2}, no llegan-

do cuatro de las probetas fabricadas en 1991 a 1 mm/año^{1/2}. La probeta fabricada en 1999 es la que presenta mayor velocidad de carbonatación, cercana a 5 mm/año^{1/2},

■ Figura 10. Velocidad de carbonatación de las probetas antiguas.



■ Figura 11. Velocidades de carbonatación de Parrott 1989, Parrott 1991/92 y Houst 2002.



En la Figura 11 está representadas las velocidades de carbonatación de algunos de los autores de la bibliografía que han estudiado el fenómeno de la carbonatación también desde el punto de vista de la formación de carbonato cálcico. Se trata de ensayos con probetas y condiciones ambientales diferentes, difícilmente comparables, pero, en cualquier caso, se puede observar que ninguna de las velocidades supera los 6,5 mm/año^{1/2}.

4.3 Cantidades de CO₂ combinadas

En las gráficas de las figuras 12 y 13 se encuentran representados los porcentajes de CO₂ absorbidos (por gramos de cemento) en 1 año en las pastas fabricadas con relación a/c 0,6 y 0,45 respectivamente.

El comportamiento de las probetas de a/c 0,6 (Figura 12) es muy homogéneo en cuanto a la influencia del ambiente en la capacidad de absorción. Se observa claramente que las probetas que menos CO₂ absorben son aquellas que permanecieron en el laboratorio, no alcanzando valores superiores al 6%. Por el contrario, las que más absorben son las del exterior no protegido de la lluvia las cuales llegan hasta valores de absorción de 12 g de CO₂ por cada 100 gramos de cemento en la zona carbonatada. Las probetas que permanecieron en el exterior protegidas de la lluvia absorben entre un 5 y un 10% de CO₂ por gramos de cemento carbonatado.

En las probetas de a/c 0,45 (Figura 13) son también las probetas del laboratorio las que menos CO₂ absorben, con excepción de la probeta 2 sin adiciones y de la 4 con ceniza y caliza. Ahora, sin embargo, las probetas que más absorben son en la mitad de los casos las del exterior protegido y en la otra mitad las del exterior no protegido.

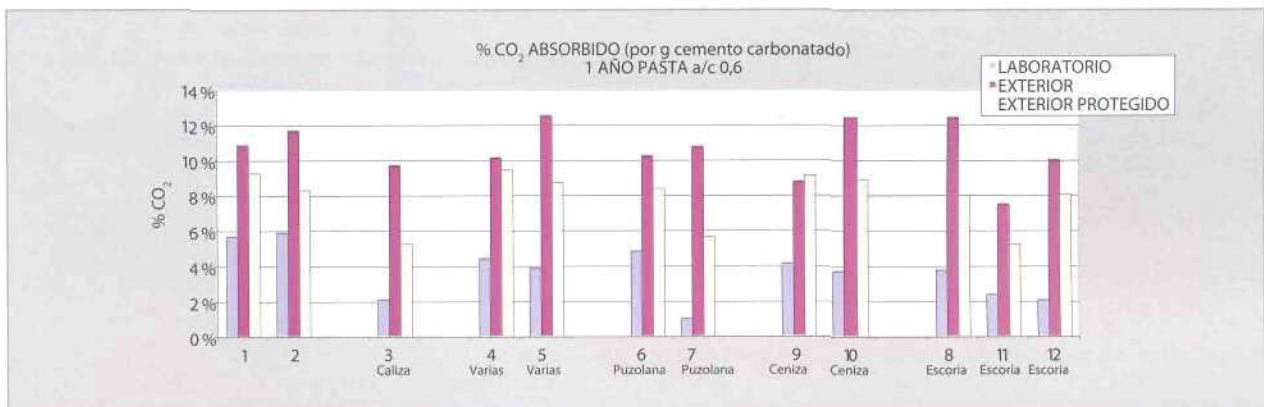
El comportamiento de los dos grupos de probetas de hormigón, a/c 0,6 y a/c 0,45, es similar al de las probetas de pasta de a/c 0,6 en lo que respecta a los ambientes. En prácticamente todos los casos, es en el laboratorio donde menos absorben y en el exterior no protegido de la lluvia donde más absorben.

En general, salvo contadas excepciones, las probetas de hormigón fabricadas con relación a/c 0,45 absorben menos CO₂ que las probetas fabricadas con relación a/c 0,6, siendo los porcentajes de absorción bastante similares a los encontrados en las probetas de pasta.

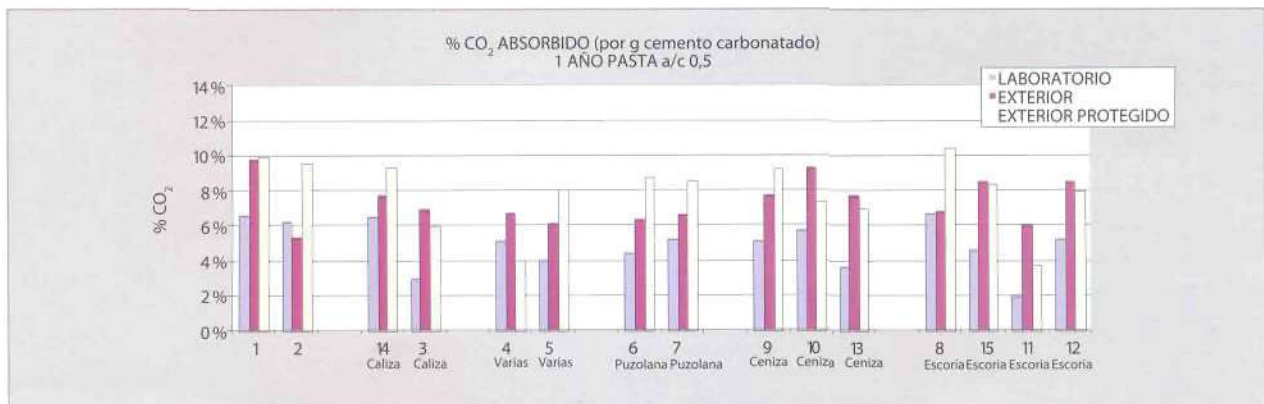
En la Figura 14 están representadas las cantidades de CO₂ absorbidas en la parte carbonatada de las probetas y estructuras antiguas.

En el primer grupo de probetas fabricadas en 1991 tres de las seis no han absorbido prácticamente nada de CO₂ durante el tiempo de exposición. Las otras tres probetas de 17 años que

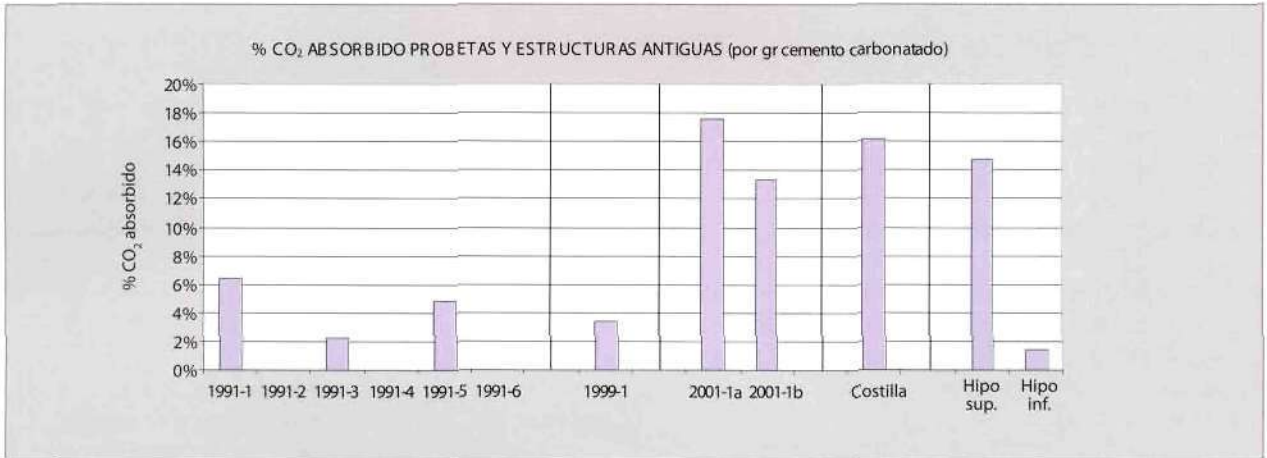
■ Figura 12. Cantidades de CO₂ absorbidas probetas de pasta a/c 0,6.



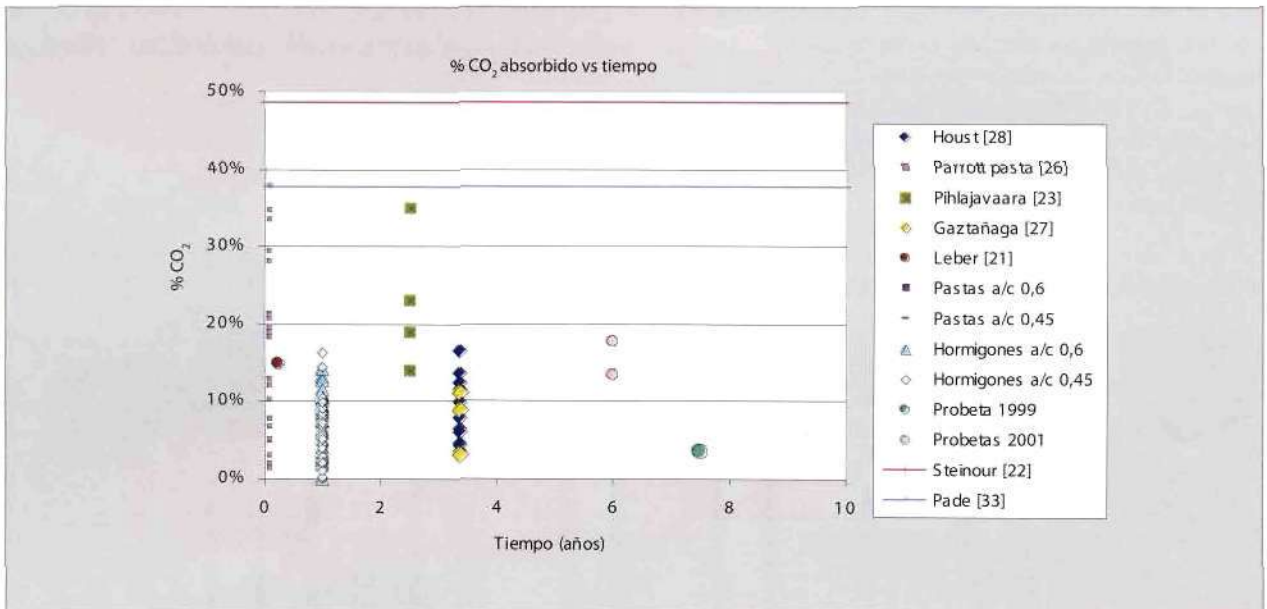
■ Figura 13. Cantidades de CO₂ absorbidas probetas de pasta a/c 0,45.



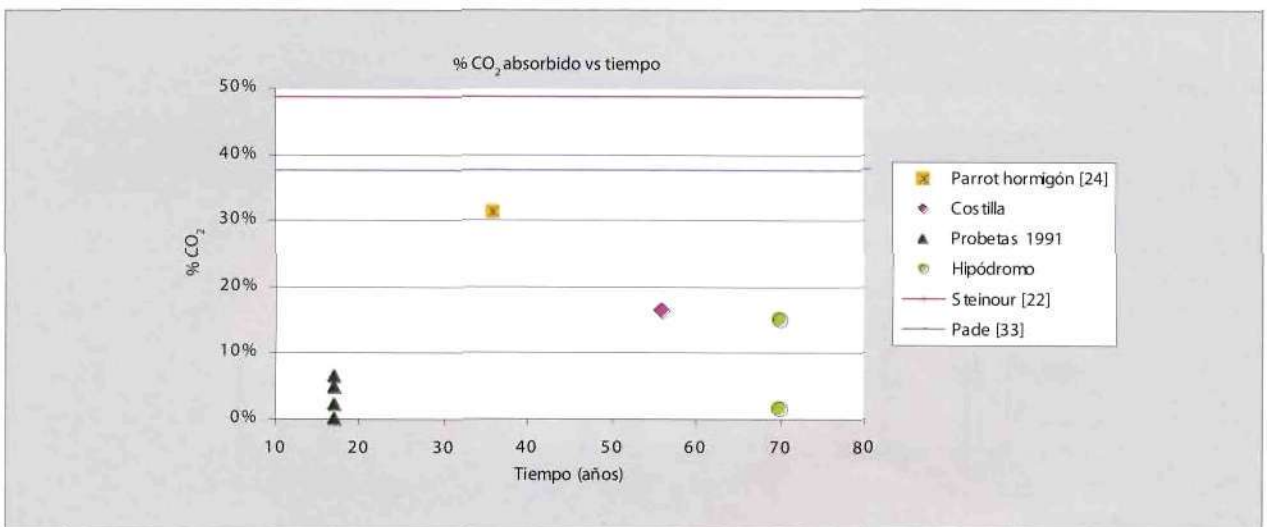
■ **Figura 14. Cantidades de CO₂ absorbidas probetas y estructuras antiguas.**



■ **Figura 15. Cantidades de CO₂ absorbidas en función del tiempo 0-10 años.**



■ **Figura 16. Cantidades de CO₂ absorbidas en función del tiempo 10-80 años.**



si absorben CO_2 no llegan al 7%, siendo las probetas fabricadas con ceniza volante las que mayor cantidad de CO_2 absorben. La probeta fabricada en 1999 ha absorbido menos del 4% de CO_2 por gramo de cemento carbonatado en nueve años. Las probetas fabricadas en 2001 con un hormigón de edificación tipo han absorbido entre 13 y 18% de CO_2 en siete años.

En la muestra de Costilla ensayada se encontró una cantidad de 16,3% de CO_2 absorbido a lo largo de unos 57 años. Las dos muestras del Hipódromo presentan cantidades de CO_2 absorbidas muy dispares, en la parte superior alrededor del 15%, y en la inferior menor del 2%. Estas diferencias no se pueden explicar ya que hay que tener en cuenta la dificultad de conocer con exactitud las reparaciones, pinturas y alteraciones que han sufrido las estructuras antiguas a lo largo de su vida.

Por último, en las figuras 15 y 16 se representan todos los datos recogidos en este trabajo de CO_2 absorbido en función del tiempo tanto de las probetas fabricadas ex profeso y de las antiguas como de los datos recopilados de la bibliografía. En la Figura 15 se representan los datos de 0 a 10 años y en la Figura 16 de 10 a 80 años. Las dos líneas horizontales representan el máximo de absorción posible calculado según las formula de Steinour y de Pade, que consideran que hasta un 78,5% y un 75%, respectivamente, del CaO presente en el cemento se puede carbonatar. Dado que se trata de probetas y de condiciones diferentes no se pueden comparar los valores directamente, sin embargo, sí se puede decir que en la mayoría de los casos no se alcanzan absorciones de CO_2 por encima del 20%.

4.4 Inventario de superficies susceptibles de carbonatarse en España

En las tablas 7 y 8 se encuentran los valores de los espesores medios de los principales elementos constructivos, los volúmenes de hormigón correspondientes a cada exposición, y las superficies susceptibles de carbonatarse. Los volúmenes se calculan multiplicando el volumen de hormigón dedicado a cada elemento por el porcentaje correspondiente a cada exposición del elemento. Multiplicando por dos la relación entre el volumen y el espesor, según el modelo de losa equivalente, se calcula la superficie susceptible de carbonatarse.

Como puede observarse en las tablas los tipos de ambientes de exposición no incluyen el ambiente interior. Se supone que en el interior los hormigones están pintados o recubiertos, de manera que la carbonatación en esas condiciones es despreciable y a efectos del estudio se considera nula. Las superficies en este tipo de ambiente se han incluido en el tipo de exposición denominado 'No expuesto', que a su vez incluye también superficies en contacto con otros materiales; superficies enterradas, así como superficies sumergidas y cubiertas.

En la Tabla 9 se encuentran los valores correspondientes a la suma de las superficies no protegidas de la lluvia, y a la de las protegidas de la lluvia en obra civil y en edificación. En el caso de las superficies de obra civil los valores en ambos ambientes son mucho más parecidos entre sí que los correspondientes a

■ **Tabla 7. Principales elementos constructivos en obra civil.**

Tipología	Tipo de exposición	Espesor medio equivalente (mm)	Volumen de hormigón sobre el total (m^3) por m^2 de hormigón de obra civil	Superficie susceptible de carbonatarse (m^2) por m^2 de hormigón de obra civil
Puentes y pasos	Exterior expuesto a la lluvia	400	0,060	0,30
	Exterior protegido de la lluvia		0,150	0,75
	No expuesto		0,090	-
Túneles, obras subterráneas y ferrocarriles	Exterior protegido de la lluvia	300	0,125	0,83
	No expuesto		0,125	0,83
Obras marítimas (tetrapodos, pantalanes, diques, cajones)	Exterior expuesto a la lluvia	300	0,075	0,50
	No expuesto		0,075	-
Carreteras, pavimentos, barreras	Exterior expuesto a la lluvia	200	0,010	0,10
	No expuesto		0,090	-
Otras tipologías de obra civil (presas, canales, tuberías, acequias, pistas aparcamiento aviones, accesos)	Exterior expuesto a la lluvia	400	0,102	0,51
	Exterior protegido de la lluvia		0,036	0,18
	No expuesto		0,062	-

■ **Tabla 8. Principales elementos constructivos en edificación.**

Tipología	Tipo de exposición	Espesor medio equivalente (mm)	Volumen de hormigón sobre el total (m ³) por m ³ de hormigón de edificación	Superficie susceptible de carbonatarse (m ²) por m ³ de hormigón de edificación
Forjados, vigas y pilares	Exterior protegido de la lluvia	270	0,120	0,89
	No expuesto		0,120	-
Soleras, urbanizaciones (aceras, bordillos)	Exterior expuesto a la lluvia	250	0,033	0,26
	Exterior protegido de la lluvia		0,132	1,06
	No expuesto		0,165	-
Muros, fachadas (pre-fabricados, morteros entre ladrillos)	Exterior expuesto a la lluvia	300	0,032	0,21
	Exterior protegido de la lluvia		0,073	0,49
Cimentaciones	No expuesto	560	0,105	-
	No expuesto		0,21	-

■ **Tabla 9. Superficies expuestas protegidas y no protegidas de la lluvia.**

m ² /m ³	Exterior no protegido	Exterior protegido
Obra civil	1,41	1,76
Edificación	0,48	2,43

edificación, donde la suma de las superficies no protegidas de la lluvia es significativamente menor que la de las superficies protegidas de la lluvia.

5. Discusión de los resultados y conclusiones

5.1 Parámetros indicadores y técnicas de caracterización de la carbonatación

La profundidad de carbonatación x , medida mediante la técnica de la fenolftaleína, y la velocidad k , calculada a partir de la fórmula $x=k\sqrt{t}$, son parámetros de interés en el estudio de la corrosión de las armaduras de acero del hormigón armado ya que identifican el cambio de pH, sin embargo, estos parámetros no aportan ninguna información sobre la cantidad de carbonato cálcico formado en el hormigón, ya que entre las profundidades de carbonatación, medidas mediante la técnica de la fenolftaleína, y las cantidades de carbonato cálcico formadas, medidas por Termogravimetría y Análisis Térmico Diferencial, no se ha encontrado una relación directa.

Sin embargo, la cantidad de CO₂ absorbida o combinada por gramos de cemento carbonatado es un parámetro clave no sólo para calcular la capacidad de re-absorción de dióxido de carbono de los materiales de base cemento, sino que es importante para la modelación del avance de la carbonatación.

5.2 Influencia de las distintas variables en la carbonatación

Ambientes de exposición

La humedad es uno de los factores más influyentes en el avance del frente carbonatado y en la cantidad de CO₂ que se combina por carbonatación. En general, en el ambiente exterior protegido de la lluvia, las probetas fabricadas para el estudio presentan mayor profundidad de carbonatación al cabo de un año que en el ambiente no protegido de la lluvia. En cambio, las cantidades de CO₂ absorbido en esa zona 'carbonatada' son mayores en las probetas del exterior no protegido que en las del protegido. Estas diferencias están relacionadas con el grado de saturación de los poros debido a la lluvia y a los cambios de humedad que ocurren en el interior del hormigón a consecuencia de los ciclos de lluvia-secado.

En el ambiente interior, con temperaturas de 13-25 °C, HR de 24-68% y [CO₂] de 500-850 ppm, la cantidad de dióxido de carbono combinada en las probetas y la profundidad carbonatada durante el primer año de exposición son considerablemente menores que en el ambiente exterior, con temperaturas de 0-31 °C, HR de 27-97% y [CO₂] de 500 ppm, tanto protegido de la lluvia como no protegido. Este resultado indica que la mayor concentración de CO₂ existente en el interior no implica una mayor absorción de CO₂ en el rango de concentraciones de CO₂ considerado.

Tipo de cemento

La influencia del tipo de cemento es asimismo muy importante en el proceso de carbonatación. Existen notables diferencias en la resistencia a la carbonatación (cantidad combinada y profundidad carbonatada) de las diferentes probetas en función de los tipos de cementos utilizados, en cuanto al tipo de adiciones y a

$$\%CO_{2abs} \left(\frac{kg_CO_2}{kg_cem_carb} \right) \cdot dosif \left(\frac{kg_cem_carb}{m^3\ horm_carb} \right) \cdot profun (m_horm_carb) \cdot \frac{m^2\ horm_exp}{m^3\ horm} = \frac{kg_CO_{2abs}}{m^3\ horm}$$

la cantidad de clínker por m³ de hormigón. De forma general, a medida que aumenta la cantidad de clínker aumenta la cantidad de CaO, es decir, de materia carbonatable. Al introducir adiciones en el cemento es importante tener en cuenta que aumentará la relación agua/clínker, pero también es muy importante conocer el aporte de CaO de las adiciones.

Al aumentar la cantidad de CaO en general aumenta la cantidad de CO₂ absorbida y disminuye la profundidad de carbonatación, siendo la relación con la profundidad mucho más clara que la relación con el CO₂ combinado. Ambas relaciones se hacen más evidentes al considerar los grupos de adiciones por separado, así como dividiéndolos por ambientes. En cualquier caso, es importante remarcar la presencia de excepciones.

Hasta ahora podemos decir que existe una dependencia combinada del tipo de cemento y de las condiciones ambientales en la carbonatación.

Tiempo de vida

Existen numerosos modelos para predecir el avance del frente de carbonatación, la mayoría basados en la solución de la ley de Fick. La eficacia de estos modelos ha sido probada experimentalmente en numerosas ocasiones, sin embargo, es necesario ser cauteloso en el uso de los mismos ya que las constantes de proporcionalidad dependen de muchos factores.

En cuanto al CO₂ combinado no existen apenas propuestas de modelos y tal y como se ha visto hasta ahora parece que la dependencia con el tiempo no es evidente. Muestras de corta edad pueden presentar mayor absorción que otras de mayor edad. En general las aquí estudiadas no superan el 20% de absorción de CO₂ en la zona carbonatada.

Composición del hormigón

Sobre la composición del hormigón se puede decir que a medida que aumenta la cantidad de cemento disminuye la profundidad y la cantidad de CO₂ absorbido, siendo la causa principal la disminución de la porosidad. El hecho de que la cantidad de CO₂ disminuya al aumentar la cantidad de cemento indica que, a pesar de existir mayor cantidad de material carbonatable, la disminución de la porosidad hace que ello no sea razón suficiente para producir una mayor absorción de CO₂.

5.3 Cálculo del CO₂ absorbido

El cálculo propuesto está basado en trabajos previos mencionados en las referencias bibliográficas principalmente en el llevado a cabo en el DTI sobre algunos países nórdicos. En este caso, sin embargo, se considera sólo el período de vida útil de las estructuras, sin tener en cuenta ni demolición ni reciclado. Además las cantidades de CO₂ consideradas están basadas en medidas experimentales.

A partir de los datos de profundidad de carbonatación, CO₂ absorbido en la zona carbonatada, superficie expuesta y dosificación del hormigón se puede calcular la cantidad de CO₂ absorbida por m³ de hormigón de la estructura, según la fórmula arriba descrita.

Los resultados se pueden expresar por tonelada de cemento producida considerando la relación entre cemento producido y hormigón consumido.

A su vez, para expresar los resultados por cantidad de CO₂ emitido hay que considerar la relación entre la cantidad de cemento producida y la cantidad de CO₂ emitido en su producción.

Estimando las profundidades de carbonatación y las cantidades de CO₂ absorbidas en las estructuras de obra civil y en las de edificación a lo largo de su vida útil, así como la dosificación media y la superficie expuesta, se pueden calcular las cantidades de CO₂ que se absorberán relacionándolas con las cantidades de CO₂ que se emitirán.

Realizando algunas simplificaciones, teniendo en cuenta los resultados obtenidos de las profundidades de carbonatación y de cantidades de CO₂ absorbidas, y considerando un período de exposición igual a la vida útil nominal según la EHE, es decir, 50 años para estructuras de edificación y 100 años para aquellas de obra civil, se puede hacer una primera estimación del cálculo, tomando los siguientes valores (Tabla 10).

Para calcular las cantidades de CO₂ absorbidas en la fabricación de clínker se considera una emisión de 0,86 toneladas de CO₂ por tonelada de clínker. Para calcular las cantidades de CO₂ absorbidas en la fabricación de cemento se considera que, en promedio, los cementos están compuestos por un 76% de clínker. Por último, para calcular las cantidades de CO₂ absorbido respecto del CO₂ emitido en el proceso de descarbonatación de la caliza se considera que el 62% de las emisiones totales en la fabricación de clínker es debido a este proceso de descarbonatación.

■ **Tabla 10. Valores de velocidad y profundidad de carbonatación, absorción de CO₂ superficie expuesta y proporción de cemento en edificación y obra civil.**

	Edificación	Obra civil
Velocidad de carbonatación (mm/año ^{1/2})	3 - 3,5	1,5 - 2
Profundidad de carbonatación (mm)	21,2 - 24,7 (50 años)	15 - 20 (100 años)
Absorción de CO ₂ (por gramos de cemento carbonatado)	15% - 20%	15 - 20%
Superficie expuesta (m ² /m ³)	2,9	3,2
Proporción de cemento en el hormigón (kg/m ³)	300	400

■ **Tabla 11. Cantidades estimadas de CO₂ absorbido por CO₂ emitido en edificación.**

EDIFICACIÓN 50 AÑOS					CO ₂ absorbido / CO ₂ emitido			
%CO ₂ absorbido (por g cemento carbonatado)	Profundidad carbonatación (mm)	Dosificación (kg/m ³)	Superficie expuesta (m ² /m ³)	CO ₂ absorbido (kg/m ³ hormigón)	Clinker	Cemento	Clinker descarbonatación	Cemento descarbonatación
15%	21,2	300	2,9	2,8	1,1%	1,4%	1,7%	2,3%
15%	24,7	300	2,9	3,2	1,2%	1,6%	2,0%	2,7%
20%	21,2	300	2,9	3,7	1,4%	1,9%	2,3%	3,1%
20%	24,7	300	2,9	4,3	1,7%	2,2%	2,7%	3,6%

■ **Tabla 12. Cantidades estimadas de CO₂ absorbido por CO₂ emitido en obra civil.**

OBRA CIVIL 100 AÑOS					CO ₂ absorbido / CO ₂ emitido			
%CO ₂ absorbido (por g cemento carbonatado)	Profundidad carbonatación (mm)	Dosificación (kg/m ³)	Superficie expuesta (m ² /m ³)	CO ₂ absorbido (kg/m ³ hormigón)	Clinker	Cemento	Clinker descarbonatación	Cemento descarbonatación
15%	15	400	3,2	2,9	0,8%	1,1%	1,4%	1,8%
15%	20	400	3,2	3,8	1,1%	1,5%	1,8%	2,4%
20%	15	400	3,2	3,8	1,1%	1,5%	1,8%	2,4%
20%	20	400	3,2	5,1	1,5%	2,0%	2,4%	3,2%

En las tablas 11 y 12 se expresan valores de CO₂ absorbido en relación al CO₂ emitido en la fabricación de cemento dedicado a fabricar hormigón para edificación y para obra civil, respectivamente.

6. Conclusiones

La combinación de CO₂ por carbonatación en los materiales de base cemento está influenciada por el ambiente de exposición, principalmente por la humedad, por el tipo de cemento, tipo y porcentajes de adiciones, pero sobre todo por la cantidad de CaO presente. Asimismo el tipo de hormigón también afecta de manera importante en la absorción de CO₂, principalmente por la variación de la porosidad.

Por último la dependencia de la absorción de CO₂ con el tiempo no está clara y debe ser estudiada en profundidad en el futuro.

Considerando que en España el 60% del cemento producido se dedica a edificación y el 40% a obra civil, teniendo en cuenta los valores mencionados, y en una primera aproximación de cálculo grosero, puede decirse que la absorción de CO₂ durante la vida útil de los elementos de hormigón variará entre el 1,3 y el 2,1% de las cantidades de CO₂ que se emitirán en la fabricación de cemento para la construcción de las mismas. Teniendo en cuenta solamente la parte debida a la descarbonatación estos porcentajes variarán entre el 2,1% y el 3,4%.

Referencias bibliográficas

- [1] Oficemen. Memoria 2007.
- [2] Oficemen. Memoria 2005.
- [3] Kjellsen K. O., Guimaraes M, Nilsson A., "The CO₂ balance of concrete in a life perspective", Danish Technological Institute, DTI, ISBN: 87-7756-758-7, 2005, www.teknologisk.dk.
- [4] EHE. Instrucción Española de Hormigón Estructural 2008. Real Decreto 1247/2008.
- [5] Lea F. M., Desch C. H., "The chemistry of cement and concrete", London, Edward Arnold Co. 1935.
- [6] Steopoe, A., Zement (1935), 758.
- [7] Parrott L. J., "A Review of Carbonation in Reinforced Concrete", Cement and Concrete Association, Wexham Springs, GB, (1987).
- [8] González J. A., Andrade C., "Effect of carbonation, chlorides and relative humidity on the corrosion of galvanized rebars embedded in concrete". Br. Corros. J. 17 1 (1982), 21-28.
- [9] Glass G. K., Page C. L., Short N. R., "Factors affecting the corrosion rate of steel in carbonated mortars". Corros. Sci. 32 (1991), 1283-1294.
- [10] Alonso C., Andrade C., González J. A., "Relation between concrete resistivity and corrosion rate of the reinforcements in carbonated mortar made with several cement types". Cem. Conc. Res. 18 (1988), 687-698.
- [11] Tuutti K., "Corrosion of Steel in Concrete", PhD Thesis, Swedish Cement and Concrete Research Institute (CBI), Stockholm, 1982.
- [12] Bakker R., "Prediction of service life reinforcement in concrete under different climatic conditions at given cover", in

- Corrosion and Protection of Steel in Concrete International Conference (R. N. Swamy (Ed.)), Sheffield, (1994).
- [13] Papadakis V. G., Vayenas C. G., Fardis M. N., "Fundamental Modeling and Experimental Investigation of Concrete Carbonation", *ACI Mater. J.* 88 (5) (1991) 363-373.
- [14] Papadakis V. G., Vayenas C. G., Fardis M. N., "Experimental Investigation and mathematical modeling of the concrete carbonation problem", *Chem. Eng. Sci.* 46 (1991) 1333-1338.
- [15] Parrott L. J., "Design for avoiding damage due to carbonation – included corrosion", SP-145-15 International Congress on Durability of Concrete (Malhotra (Ed.)), Nice, CANMET (1994) 283-298.
- [16] Sanjuan M. A., Andrade C., Cheyrezy, M., "Concrete carbonation tests in natural and accelerated conditions". *Advances in Cement Research*, 15(4) (2003) 171-180.
- [17] Matschei T., Lothenbach B., Glasser F. P., "Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaSO}_4-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$ ", *Cement and Concrete Research*, Volume 37, Issue 10, (2007) 1379-1410.
- [18] Leber I., Blakey F. A., "Some effects of carbon dioxide on mortars and concrete". *Journal of the American Concrete Institute* (1956).
- [19] Steinour H. H., "Some effects of carbon dioxide on mortars and concrete-discussion", *J. Am. Concrete Inst.* 30 (1959) 905-907.
- [20] Pihlajavaara S. E., Pihlman E., "Effect of carbonation on microstructural properties of cement stone". S. E. *Cement and Concrete Research* Vol. 4, (1974) 149-154.
- [21] Parrott L. J., Killoh D. C., "Carbonation in a 36 year old, in situ concrete". 1988. *Cement and Concrete Research*, Volume 19, Issue 4 (1989) 649-656.
- [22] Rahman A. A., Glasser F. P., "Comparative studies of the carbonation of hydrated cements", *Advances in Cement Research*, 2, Nº 6 (1989) 49-54.
- [23] Parrott L. J., "Carbonation, moisture and empty pores", *Advances in Cement Research*, vol. 4, Nº15 (1991/92) 111-118.
- [24] Gaztañaga M. T., Influencia de la carbonatación en la microestructura de diferentes pastas de cemento hidratadas. Tesis, 1996.
- [25] Houst Y. F., Wittmann F. H., "Depth profiles of carbonates formed during natural carbonation", *Cem. Concr. Res.* 32, 1923-1930 (2002).
- [26] Chang C-F., Chen J-W., "The experimental investigation of concrete carbonation depth", 2006. *Cement and Concrete Research*, Vol. 36, Issue 9, (2006) 1760-1767.
- [27] Gajda J., Miller F. M., "Concrete as a Sink for Atmospheric Carbon Dioxide: a Literature Review and Estimation of CO_2 Absorption by Portland Cement Concrete", PCA, Chicago, R&D Serial Nº 2255 (2000).
- [28] Gajda J., "Absorption of Atmospheric Carbon Dioxide by Portland Cement", PCA, R&D, Chicago, Serial Nº 2255a (2001).
- [29] Pommer K, Pade C, "Guidelines – Uptake of carbon dioxide in the life cycle inventory of concrete", Danish Technological Institute, 2005.
- [30] Pade, C., Guimaraes, M. "The CO_2 uptake of concrete in a 100 year perspective", *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 1384-1356.
- [31] Lagerblad, B. "Carbon Dioxide Uptake During Concrete Life Cycle", State of the Art, Swedish Cement and Concrete Research Institute – CBI, www.cbi.se, ISBN 91-976070-0-2, 2005.
- [32] Jonsson, G. "Information on the use of concrete in Denmark", Sweden, Norway and Iceland, Icelandic Building research Insitute, ISBN: 9979-9174-7-4, 2005, www.ibri.is.
- [33] Engelsen, C. J., Mehus, J., Pade, C., "Carbon Dioxide Uptake in Demolished and Crushed Concrete", Norwegian Building Research Institute, ISBN: 82-536-0900-0, 2005, www.byggforsk.no.
- [34] Fernandez Bertos M., Simons S. J. R., Hills C. D., Carey P. J., "A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO_2 ", *Journal of Hazardous Materials* B112 (2004) 193-205.
- [35] Shao Y., Mirza M. S., Wu X., "CO₂ sequestration using calcium-silicate concrete", *Canadian Journal of Civil Engineering*, Volume 33, Number 6, 1 (2006) 776-784.
- [36] Sastre E., Ferreira P., *Análisis Térmico en Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, M. Faraldos y C. Goberna, Editoras. Biblioteca de Ciencias, 3. Editorial del CSIC, 247-292. Madrid, 2003
- [37] Koch, A., Steinegger, H., "Ein Schnellprüfverfahren für Zemente auf ihr Verhalten bei Sulfatangriff". In: *Zement-Kalk-Gips*, Jahrgang 13 Heft 7 (1960) 317-324.
- [38] Norma UNE-EN 12350-2:2006. Ensayos de hormigón fresco. Parte 2. Ensayo de asentamiento.
- [39] Revista Costillares es así. Informes de la construcción. Especial centenario Eduardo Torroja. Julio/agosto 1999. Vol. 51. Nº 462. CSIC.
- [40] Sarriá J., *La reparación de las Costillas de Costillares. Red rehabilitar*. Madrid, 2001.
- [41] Sanjuán, M. A., *Cálculo del período de iniciación de la corrosión de la armadura del hormigón*. Tesis, 1992.
- [42] Norma UNE 112011:1994: Corrosión en armaduras. Determinación de la profundidad de carbonatación en hormigones endurecidos y puestos en servicio.
- [43] Norma UNE-EN 12390-6:2001. Ensayos de hormigón endurecido. Parte 6. resistencia a tracción indirecta de probetas.
- [44] Galán I, *Estudio de la evolución de la carbonatación en pastas de cemento mediante técnicas termogravimétricas*, DEA, Universidad Complutense de Madrid, 2007.