

DETERMINACIÓN MEDIANTE ENSAYOS TÉRMICOS DEL CO₂ ABSORBIDO POR MORTEROS DE CEMENTO

DETERMINATION BY THERMAL TEST OF CO₂ ABSORBED BY CEMENT MORTARS

L.P. Traversa¹, F.H. Iloro², D.E. Benito³

1- Investigador emérito CIC-LEMIT. direccion@lemit.gov.ar

2- Profesional Principal Personal de Apoyo CIC-LEMIT. patrimonio@lemit.gov.ar

3- CIC-LEMIT

RESUMEN

El CO₂ atmosférico ingresa por la red de capilares del hormigón o de los morteros interconectados con el exterior, originando la carbonatación, en especial del hidróxido de calcio formado durante la hidratación del cemento.

Cuando se desea conocer el CO₂ absorbido, por ejemplo en estudios de sustentabilidad del hormigón, resulta necesario evaluar el porcentaje fijado mediante técnicas disponibles en laboratorio.

En este trabajo se analiza la cantidad de CO₂ absorbida por morteros de cemento portland normal y con distintas razones a/c mediante ensayos térmicos (análisis termogravimétrico y pérdida gradual por calcinación).

Los morteros fueron carbonatados empleando un método acelerado con una concentración de CO₂ de 4% en volumen (40.000 ppm) y temperatura y humedad controladas. Las experiencias se realizaron sobre morteros carbonatados durante tiempos diferenciales (48 y 96 h), a fin que el COV fijado alcance mayor profundidad.

Se analiza en los estudios realizados la fiabilidad de las técnicas empleadas y los errores relativos que se comenten cuando se las emplean.

Palabras clave: *carbonatación, termogravimetría, pérdida por calcinación*

ABSTRACT

Atmospheric CO₂ enters the capillary network of concrete or mortars interconnected with the outside, causing carbonation, especially calcium hydroxide formed during hydration of the cement.

When you want to know the CO₂ absorbed, for example in concrete sustainability studies, it is necessary to evaluate the percentage set by techniques available in the laboratory.

In this paper we analyze the amount of CO₂ absorbed by normal portland cement mortars with different rationales a / c by thermal tests (thermogravimetric analysis and gradual loss of ignition).

The mortars were carbonated using an accelerated method with a COV concentration of 4% by volume (40,000 ppm) and temperature and humidity. The experiments were performed on carbonated mortars during differential times (48 and 96 h) To reach the CO₂ fixed depth.

Is analyzed in studies the reliability of the techniques used and the relative errors that are committed when they are used.

Keywords: carbonation, thermogravimetry, loss on ignition.

INTRODUCCIÓN

La carbonatación del hormigón se produce cuando el dióxido de carbono (CO₂) presente en la atmósfera ingresa a través de los poros interconectados y reacciona con los productos hidratados del cemento, principalmente con el hidróxido de calcio, formando carbonato de calcio (CaCO₃). Esta reacción disminuye la alcalinidad del hormigón reduciendo el pH de 13,5 hasta valores próximos a 9. La absorción del CO₂ es un proceso difusivo y la cantidad de CO₂ fijado dependerá de la cantidad de material carbonatable (tipo y contenido de cemento) existente en el mortero u hormigón [1]. La velocidad del proceso estará condicionada por factores atribuibles al material en particular la porosidad vinculada directamente con la razón a/c y los procesos de compactación y curado como así también al medio ambiente (temperatura, humedad relativa, concentración de CO₂).

La técnica más empleada en hormigones y morteros para determinar la profundidad del frente carbonatado, por la rapidez de los resultados, es la coloración con una disolución de fenolftaleína al 1% en alcohol etílico, que vira al color rojizo al alcanzar un PH de 9 por lo cual la zona con PH comprendido entre 9 y 13,5 no puede ser evaluada adecuadamente con esta técnica. La profundidad

de carbonatación determinada con fenolftaleína es, entonces, aproximadamente la mitad del frente real según resultados obtenidos con distintas técnicas analíticas, determinado que existen tres zonas: una totalmente carbonatada con pH inferior a 9, otra parcialmente carbonatada con pH entre 9 y 11,5, y una tercera zona sin carbonatar con pH superior a 11,5 [2] [3].

Mediante el análisis termogravimétrico (TGA) y el colorimétrico con fenolftaleína, Parrott et al [4] evaluaron la carbonatación de estructuras de hormigón emplazadas ambientes interiores y exteriores, concluyendo que la profundidad no siempre muestra un frente bien definido de reacción. Otros autores con las mismas técnicas estudiaron pastas de cemento carbonatadas en atmósferas con diferentes concentraciones de CO₂ y temperaturas, concluyendo que existen zonas parcialmente carbonatadas identificables mediante TGA, pero no con fenolftaleína.

Por otro lado, Houst et al [5] analizaron las cantidades de carbonato formadas en función de la profundidad mediante el empleo simultaneo de un horno de inducción en el que se produce la descomposición térmica de carbonatos, y un analizador de infrarrojo para el CO₂, llegando

a la conclusión que no existe una correlación simple entre las medidas de la profundidad de carbonatación determinadas mediante fenolftaleína y por las otras técnicas empleadas.

El análisis por TGA de pastas, morteros u hormigones de cemento permite cuantificar los distintos compuestos debido a las descomposiciones que se producen en las curvas de temperaturas. La primera de ellas, alrededor de 20°C a 110°C corresponde al agua libre o evaporable, la segunda transformación ocurre a partir de los 120°C hasta alrededor de los 400°C donde se pierde la cantidad de agua de gel del silicato de calcio hidratado (C-S-H) y de las fases minoritarias de aluminatos y sulfo-aluminatos (AFm y AFt). La tercera descomposición corresponde al hidróxido de calcio (Ca(OH)₂) en los picos de temperatura entre 410°C a 530°C aproximadamente, donde se desprende agua y queda el OCa. Por último entre 550°C y 950°C la descomposición corresponde al carbonato (CaCO₃) presente en el material cementante y al formado durante la carbonatación, desprendiéndose CO₂ en forma de gas [2]. En la Tabla 1 se resumen las transformaciones y los correspondientes picos de temperatura a la cual se producen y la causa de la pérdida de agua.

Traversa et al [6] han estudiado morteros endurecidos cálcicos híbridos y cementicios empleando la pérdida gradual por calcinación para determinar el ligante sin hidratar y CO₂ fijado durante la carbonatación, estableciendo intervalos de temperatura de 20°C a 105°C para la humedad

natural (agua evaporable), de 110°C a 550°C para determinar el agua de combinación y el intervalo entre 550°C y 950°C para cuantificar el CO₂ correspondiente a los carbonatos formados por el CO₂ absorbido. Estos estudios fueron realizados de acuerdo a los lineamientos generales de la norma DIN 52.170 “Proporciones de mezclas y dosis de aglomerantes y morteros de hormigones endurecidos”

En otras experiencias [7] se ha empleado la misma técnica para determinar la cantidad de CO₂ fijado por estructuras de hormigón armado en especial puentes viales ubicados en ambientes rurales a fin de evaluar el aporte que realiza el hormigón a la sustentabilidad durante su vida en servicio. Se trata de cuantificar que porcentaje de CO₂ ha sido fijado en el hormigón en un determinado tiempo de exposición contribuyendo a disminuir el CO₂ que se originó en la etapa de elaboración del cemento (descarbonatación) y en los distintos procesos empleados en la ejecución de la estructura.

CONSIDERACIONES SOBRE CARBONATACIÓN ACELERADA

La velocidad del proceso de carbonatación natural es muy lenta por lo cual para obtener profundidades en cortos periodos de tiempo, se emplean en laboratorio métodos acelerados que consisten en elevar el CO₂ a concentraciones muy superiores a la existente en la atmósfera. La concentración promedio de dióxido de carbono en la atmósfera es de aproximadamente 0,0038% en volumen

Tabla 1. Rangos de temperaturas, pérdida de masa y compuestos afectados

Rango de temperatura °C	Pérdida de masa	Compuesto afectados
20 - 110	Agua libre o evaporable (agua absorbida)	---
120 - 400	Agua laminar (agua adsorbida) y combinada	-Monosulfato cálcico hidratado -Trisulfato cálcico hidratado -Aluminato cálcico hidratado
410 - 530	Agua combinada	-Hidróxido de calcio
550 - 950	CO ₂	-Carbonatos

(380 ppm), por lo cual para poder alcanzar una cierta profundidad en un breve periodo de tiempo se debe incrementar considerablemente la concentración de CO₂ en un espacio confinado, como por ejemplo al 4% en volumen, o sea 100 veces mayor a la natural (40.000 ppm).

Investigaciones realizadas con el método de carbonatación acelerada han indicado que por más que se eleve la concentración de CO₂, si la humedad relativa se mantiene dentro del rango 50-70%, no se evidencia un incremento lineal del perfil de carbonatación. Pero cuando la humedad varía a valores menores de 50% o mayores de 70% y se mantiene constante la concentración de CO₂, los perfiles de carbonatación resultan inferiores debido a la cantidad de agua contenida en los poros del hormigón. Se ha demostrado, también que la profundidad de carbonatación en el concreto, para una semana de exposición al 4% de CO₂ es muy similar a la profundidad de carbonatación para un año de exposición en ambiente natural [8].

36 Las experiencias de carbonatación acelerada que se presentan en este trabajo se realizaron en

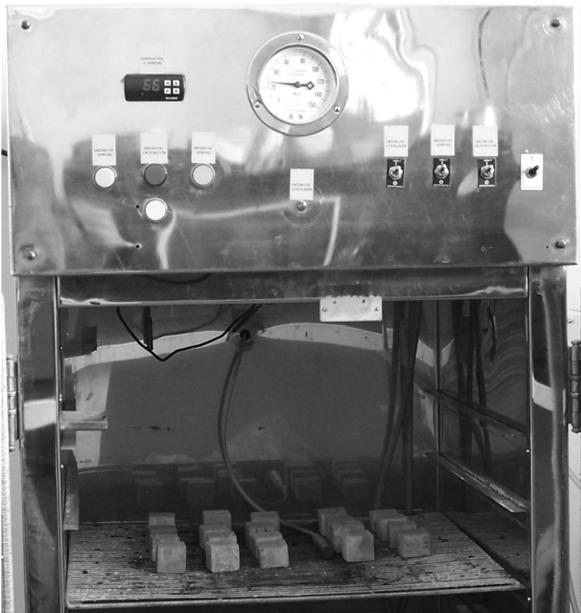


Figura 1. Detalle de la cámara de carbonatación acelerada. Se observan los especímenes en su interior.

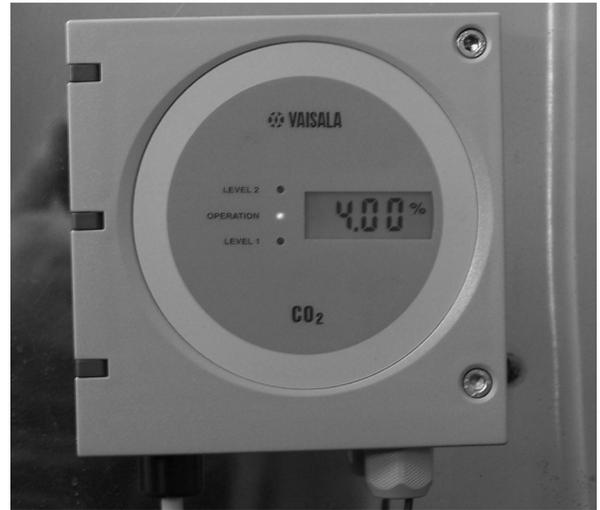


Figura 2. Detalle del lector de CO₂ VAISALA GTM 221. Se observa el nivel de concentración de CO₂ en el interior de la cámara.

una cámara diseñada y montada en el LEMIT de acuerdo a lineamientos generales especificados en la bibliografía [8][9][10]. En la cámara se pueden programar la temperatura y la humedad de trabajo. La cámara en su interior tiene un circulador de aire para obtener una atmósfera homogénea. La presión de trabajo fue la correspondiente al aire atmosférico, se mantuvo constante la humedad relativa a 65±5% y la temperatura a 22±2°C (Figura 1) La concentración de CO₂ fue obtenida inyectando CO₂ gaseoso y monitoreada mediante un sensor marca VAISALA modelo GTM 221. (Figura 2)

EXPERIMENTAL

Materiales y mezclas

Para las experiencias se elaboraron morteros (MCN) siguiendo los lineamientos de la Norma IRAM 1662 respecto a las condiciones de mezclado, compactación y curado. Se moldearon prismas de 4x4x16 cm.

Los morteros se realizaron con tres razones a/c: 0,40, 0,50 y 0,60. Se empleó una arena natural silíceas con la granulometría y en las proporciones

indicadas en la Norma IRAM 1633 y un cemento Portland normal (CPN), de acuerdo a la Norma IRAM 50000. En la Tabla 2 se informan las dosificaciones.

Carbonatación acelerada de morteros

Finalizado el curado las probetas se seccionaron cubos de 4x4x4 cm y luego fueron colocados en la cámara de carbonatación sin efectuar ningún acondicionamiento previo. Antes de inyectar el CO₂ se realizó un acondicionamiento de los especímenes para equilibrar higrométricamente los morteros respecto a la humedad de la cámara, para lo cual se realizaron pesadas hasta obtener una variación del peso de 0,1 g. Alcanzado el equilibrio higrométrico, se procedió a inyectar la mezcla de aire con CO₂. El proceso de carbonatación acelerada se realizó a una temperatura de 22±2°C, humedad relativa de 60±5% y una concentración de CO₂ de 4±0,25%. El tiempo de exposición dentro de la cámara fue de 48 y 96 h.

Determinación de CO₂ absorbido. Análisis térmicos

Para los análisis por TGA y PGC cada cubo luego de la carbonatación acelerada se fraccionó a la mitad mediante compresión diametral. Luego cada mitad se trituró hasta un tamaño de partícula de 177 µm (pasa por Tamiz IRAM N° 80); luego se colocaron en bolsas de nylon herméticas para evitar que sigan carbonatándose naturalmente.

- Análisis termogravimétrico (TGA): Las determinaciones se realizaron con un equipo marca TA Instrument Modelo Q – 600. Simultaneous TGA/DSC, posee un rango de temperatura de 0°C hasta 1500°C con una sensibilidad de 0,001°C y la balanza una sensibilidad de 0,1mg. La velocidad de calentamiento fue de 10°C/min.
- Pérdida gradual por calcinación (PGC): Para las determinaciones se empleo una balanza analítica con una sensibilidad de 0,1 mg, una mufla con un rango de temperatura de 0°C a 1500°C con una sensibilidad de 1°C. La velocidad de calentamiento fue de 10°C/min.

En las experiencias con PGC se varió la cantidad de muestra de un 1g y 3 g a fin de determinar la influencia respecto a la cantidad de CO₂ determinada. Se reprodujeron los intervalos de temperatura que en el TGA. Las muestras fueron colocadas en crisoles y luego de cada intervalo térmico, el enfriamiento se realizó en un desecador (provisto de sílica-gel) durante 2-3 hrs hasta alcanzar una temperatura de 21±2°C.

Además, de trabajar por quintuplicado cada muestra, la determinación completa se determinó por duplicado. Los resultados informados corresponden a los valores medios de los replicados, con sus desviaciones estándar e intervalos de confianza, para estos últimos se utilizó un análisis estadístico basado en una distribución t (con α=0,025).

Tabla 2. Proporciones de los materiales (g).

Materiales	MCN40	MCN50	MCN60
CPN	562,5	450	375
arena	1350		
agua	225		
a/c	0.40	0.50	0.60

RESULTADOS

Características físico mecánicas

En la Tabla 3 se informan los valores obtenidos de la resistencia a compresión, la densidad saturada superficie seca y la absorción en inmersión de agua a 24 h.

Tabla 3. Propiedades físico-mecánicas.

MCN40	MCN50	MCN60
Resistencia a compresión (MPa)		
52,0	47,1	41,8
Densidad saturada superficie seca		
2,10	2,11	2,12
Absorción de agua a 24 h (%)		
5,5	6,6	7,3

Análisis por TGA: En las Figuras 3-8 se representan las pérdidas de masa según los intervalos de temperaturas para las razones a/c y los periodos de carbonatación acelerada a 48 y 96 h.

Análisis por PGC: En la Tabla 4 se informan las pérdidas de masa en los intervalos de temperatura de acuerdo a los períodos de carbonatación acelerada y a la cantidad de muestra ensayada.

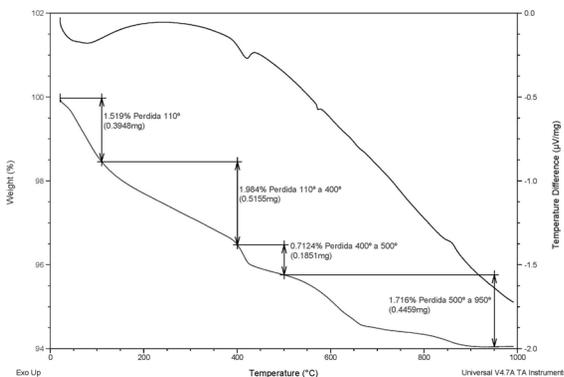


Figura 3. Termograma mortero MCN 40 a 48 h de carbonatación acelerada.

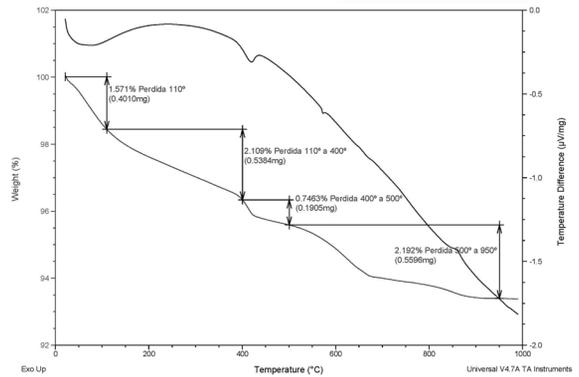


Figura 4. Termograma mortero MCN 40 a 96 h de carbonatación acelerada.

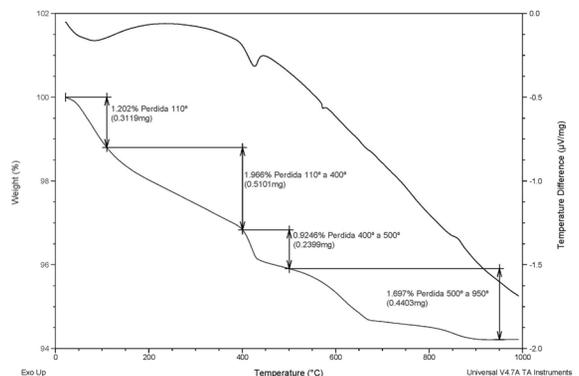


Figura 5. Termograma mortero MCN 50 a 48 h de carbonatación acelerada.

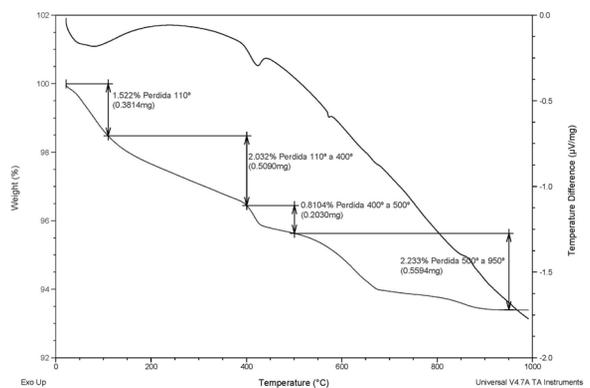


Figura 6. Termograma mortero MCN 50 a 96 h de carbonatación acelerada.

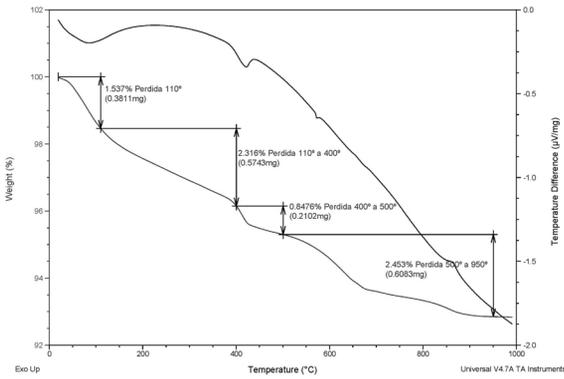


Figura 7. Termograma mortero MCN 60 a 48 h de carbonatación acelerada.

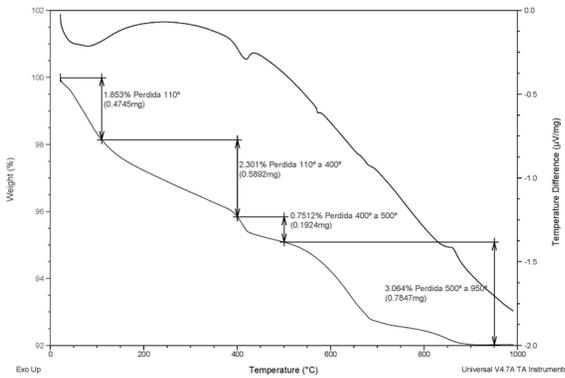


Figura 8. Termograma mortero MCN 60 a 96 h de carbonatación acelerada.

DISCUSIÓN

Se confirma que el comportamiento resistente de los morteros está directamente vinculado con la razón a/c; verificándose que la resistencia se incrementa conforme disminuye la razón a/c. Además, se confirma con los valores de la densidad y absorción de agua que el mortero de menor relación a/c posee una estructura más densa lo que implica una menor red de poros y capilares.

Con los métodos térmicos empleados para determinar la cantidad de CO₂ se evidencia que los morteros absorben distintas cantidades de CO₂. La menor cantidad la absorbe el mortero con menor razón a/c mientras que la mayor el mortero con razón a/c más elevada. Esta diferencia puede atribuirse a la densificación alcanzada por los morteros con 28 días de curado. En la Figura 9 se representan las pérdidas de masa para cada periodo de carbonatación con ambos métodos de análisis.

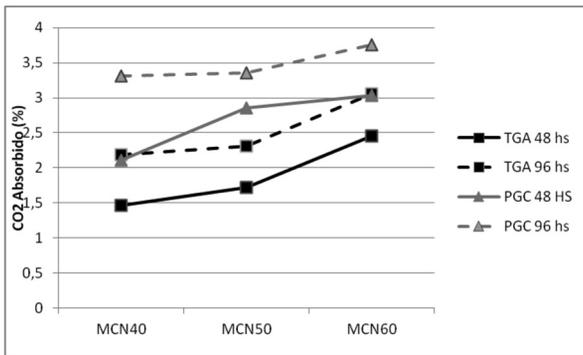
Comparando los resultados obtenidos con los métodos térmicos TGA y PGC, existen diferencias para los intervalos de temperatura situados entre 550°C y 950°C, pero se confirma una tendencia lineal entre ambos métodos (Figura 10).

El método TGA arroja resultados inferiores a los obtenidos con el PGC debido tal vez a que todo el proceso (calentamiento y pesaje) se realiza en el interior del equipo. La cantidad de muestra (1 mg) también puede alterar los resultados cuando se tratan de materiales heterogéneos como

Tabla 4. Pérdidas de masa (Xm) y dispersión (s) para cada período de carbonatación y distintas cantidades iniciales de masa.

Mortero	Tiempo de carbonatación (h)							
	48				96			
	1 g		3 g		1 g		3 g	
	Xm (%)	s (%)	Xm (%)	s (%)	Xm (%)	s (%)	Xm (%)	s (%)
MCN40	2,03	0,61	2,11	0,17	2,28	0,17	3,31	0,08
MCN50	2,77	0,49	2,86	0,06	3,31	0,07	3,36	0,06
MCN60	2,74	0,30	3,04	0,16	3,19	0,71	3,76	0,16

morteros u hormigones, por lo cual la bibliografía sugiere muestras de 15 mg a 75 mg [11]. En lo que respecta a este último aspecto el método PGC puede resultar más confiable ya que incrementa la cantidad de muestra evaluada pero pueden existir errores originados en las distintas etapas del proceso (calentamiento, enfriamiento y pesada), que son etapas discontinuas. En casi la totalidad de las experiencias realizadas con el método PGC, al pasar de muestras que pesan 1 g a 3 g, las pérdidas se incrementan (Tabla 4).



40 **Figura 9.** Pérdida de masa por cada método térmico para los distintos periodos de carbonatación acelerada.

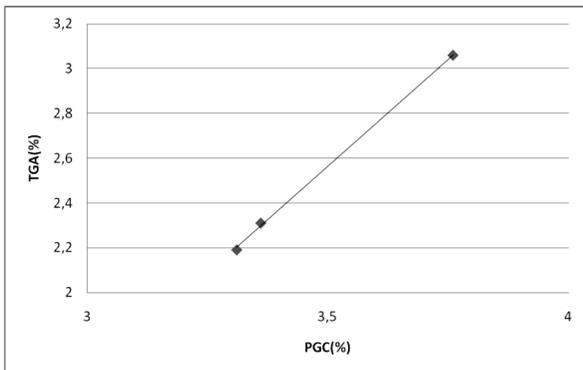


Figura 10. Relación de pérdidas de masa por PGC (3 g) y TGA (1 mg) con un periodo de carbonatación acelerada de 96 h.

Los resultados obtenidos con el PGC son superiores a los TGA lo cual puede atribuirse al tiempo de residencia ya que en el PGC fue de 120 min mientras que en el TGA sólo de 10 min.

En el método PGC se genera dentro de la mufra una atmosfera con un exceso del CO₂ desprendido durante el proceso; si la presión del dióxido de carbono supera la de equilibrio, el CO₂ reacciona con el OCa para regenerar nuevamente carbonato de calcio (recarbonatación) [12].

Los resultados en ambos métodos se obtienen en atmosferas diferenciadas, en el TGA es una atmósfera inerte mientras que en el PGC se encuentra contaminada con CO₂ originando el proceso de descarbonatación. Este efecto ocurre también durante el incendio de una estructura de hormigón en el cual se detecta que se incrementa la carbonatación con la temperatura, obteniéndose aumentos del orden de 300% en profundidad de carbonatación para temperaturas que van de 100°C a 600/1000°C [13].

CONSIDERACIONES FINALES

Como conclusión de las experiencias realizadas empleando análisis térmicos por TGA y PGC para determinar la cantidad de CO₂ absorbida por morteros elaborados con un cemento portland normal y razones a/c diferentes, carbonatados aceleradamente con una concentración CO₂ al 4% y a una humedad relativa a 65±5% y una temperatura a 22±2°C surge que:

- La razón a/c condiciona la cantidad de CO₂ absorbida y fijada por los morteros, se confirma que a menor razón a/c se obtiene una menor cantidad de CO₂, consecuencia de la densificación de la estructura porosa del mortero que dificulta el ingreso y consecuentemente la fijación de CO₂.

- El análisis termogravimétrico (TGA) en el cual todo el proceso se desarrolla en el interior de un equipo con atmósfera inerte, puede originar errores debido la cantidad mínima de muestra ensayada en esta experiencias (1 mg) por lo cual para materiales heterogéneos como son los morteros u hormigones sería recomendable emplear una mayor masa de material del orden de 15 mg a 75 mg.

- El método de pérdida gradual por calcinación (PGC) puede poseer errores inducidos en las distintas etapas del proceso discontinuo, en el cual intervienen diferentes equipos (mufla, balanza analítica, desecador) pero tiene como ventaja que se puede ensayar una masa mayor de material, como por ejemplo 1g (1000 veces más que en el TGA), 3 g, etc. Es conocido que cuando existe heterogeneidad en las muestras, el error en cualquier tipo de ensayo disminuye considerablemente con el aumento de la masa.

Como conclusión final puede plantearse que la determinación del CO₂ fijado empleando un análisis por PGC arroja resultados confiables

si se emplea una cantidad de muestra adecuada, preferentemente mayor de 3g de masa y se produce la renovación de la atmósfera interna de la mufla durante el intervalo de temperatura 550°C a 950°C, a fin de evitar procesos de recarbonatación que puedan afectar los resultados.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Rodolfo C. Salomón por la realización de los análisis termogravimétricos, perteneciente al Departamento de Geología de la Facultad de Ingeniería de la UNS de Bahía Blanca dentro del Acuerdo de Cooperación existente entre la citada Institución y el LEMIT.

REFERENCIAS

- 1.- 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.
- 2.- Gonen, T., Yazicioglu, "The influence of compaction pores on sorptivity and carbonation of concrete". Construction and Building Materials, 2007. 21(5): p. 1040-1045.
- 3.- Chang, C.F., Chen J.W., "The experimental investigation of concrete carbonation depth". Cement and Concrete Research, 2006. 36(9): p. 1760-1767.
- 4.- Parrott, L.J., Killoh D.C., "Carbonation in a 36 year old, in-situ concrete". Cement and Concrete Research, 1989. 19(4): pp. 649-656.
- 5.- Houst, Y.F., Wittmann F.H., "Depth profiles of carbonates formed during natural carbonation". Cement and Concrete Research, 2002. 32(12): p. 1923-1930.
- 6.- Traversa, L. P., Iloro, F. H; Marquez, Sebastián. "Determinación de la composición de morteros endurecidos de cal, híbridos y de cemento portland". I COIBRECOPA. 2011. La Plata, Argentina
- 7.- Iloro F. H. "Sustentabilidad del hormigón armado: fijación de co2 en estructuras en servicio ubicadas en ambientes rurales". 19 Congreso Internacional AATH. 2012. Bahía Blanca. Argentina.
- 8.- Chi J.M., R. Huang, C.C. Yang: "Effects of carbonation on mechanical properties and durability of concrete using accelerated testing method". Journal of Marine and Technology. 2002. Vol. 10, No. 1, pp. 14-20.
- 9.- Moreno E.I., Domínguez Lara G., Cob Sarabia E.J., Duarte Gómez F., "Efecto de la relación agua/cemento en la velocidad de carbonatación del concreto utilizando una cámara de aceleración." Revista Ingeniería. 2004. 8-2, pp 117-130. México.
- 10.- Linares D., Sánchez M., "Construcción, operación y puesta en funcionamiento de una cámara para carbonatación acelerada". Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia. 2002. Vol. 26, N° 1, pp. 34-44.
- 11.- Galán García I., "Carbonatación del hormigón: combinación de CO₂ con las fases hidratadas del cemento y frente de cambio de pH". Tesis Doctoral.2011.
- 12.- Boyton R. S. "Chemistry and Technology of lime and Limestone". Second Edition 1990.
- 13.- Klaric M.E. "Fisuración y ataques físicos al hormigón". Durabilidad del hormigón Estructural, AATH, 2001, editor Irassar E.F pp.47-95.