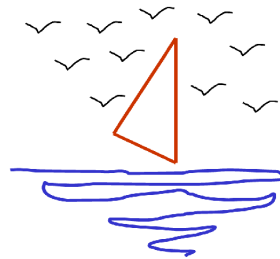


Presentaciones adaptadas al texto del libro:
“Temas de química (II) para alumnos de ITOP e ICCP”

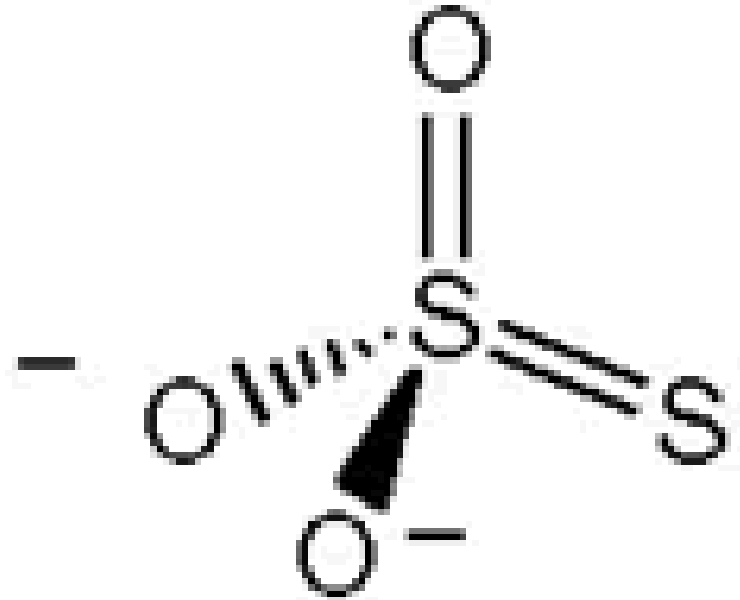
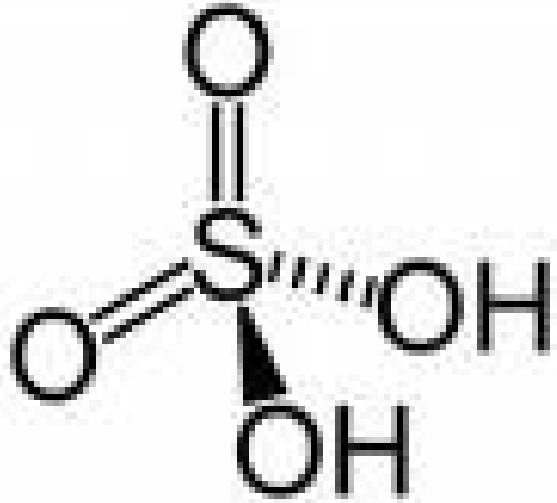
Tema 17.-

Durabilidad del Hormigón en contacto con Sulfatos



ROCÍO LAPUENTE ARAGÓ
Departamento de Ingeniería de la Construcción
 UNIVERSIDAD DE ALICANTE

Los sulfatos inorgánicos son las sales del ácido sulfúrico.



En la naturaleza se encuentran en forma de yeso, o aljez, (sulfato cálcico dihidratado $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$),

baritina (sulfato de bario) o sulfato sódico (Na_2SO_4).

Pueden generarse por oxidación de los sulfuros de muchos elementos, cuando estos entran en contacto con el oxígeno del aire.



¿Qué sabemos hasta el momento acerca de los sulfatos?

El **yeso** como producto industrial

es sulfato de calcio hemihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)

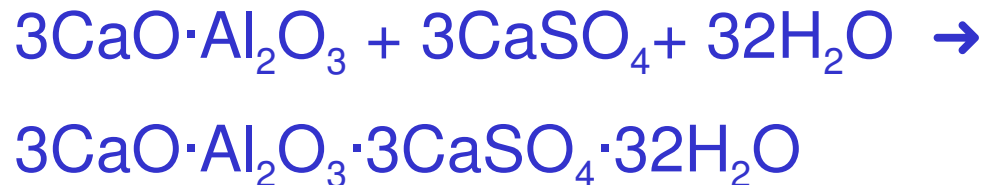
La velocidad de hidratación del C_3A es tan grande que es preciso añadir **yeso** al clinker en la fabricación del cemento Portland, para retrasar su fraguado.



El yeso regula la hidratación y el fraguado del cemento mediante una reacción con el aluminato tricálcico.

El C_3A es el primer componente del cemento que se hidrata

Al formar el sulfoaluminato tricálcico, la mezcla se va hidratando poco a poco y además acelera la hidratación del silicato tricálcico.



C_3A + yeso → ettringita o sal de Candlot



En el tema 16.- Durabilidad AA decíamos

Los compuestos de azufre debe tratarse por separado por sus características especiales.

El valor del contenido en sulfatos, se encuentra limitado en la EHE a un 0,4%.

sulfato en gravas y arenas

muy bajo

Procede de yesos en el suelo (triásico)

Afecta
a la durabilidad del hormigón

reactividad con el C_3A

especialmente a pH
muy alcalino



Los sulfatos representan el mayor riesgo de agresión química para el hormigón.

Lafuma escribía en 1942:

“ La acción de los sulfatos procedentes de sales es conocida desde hace mucho tiempo: ya fue señalado, en 1887, por Candlot que había constatado el deterioro de los morteros con que se habían construido las fortificaciones de París, allí donde se habían puesto en contacto con agua que contenía sulfatos (selenitosas)”



Origen de los sulfatos

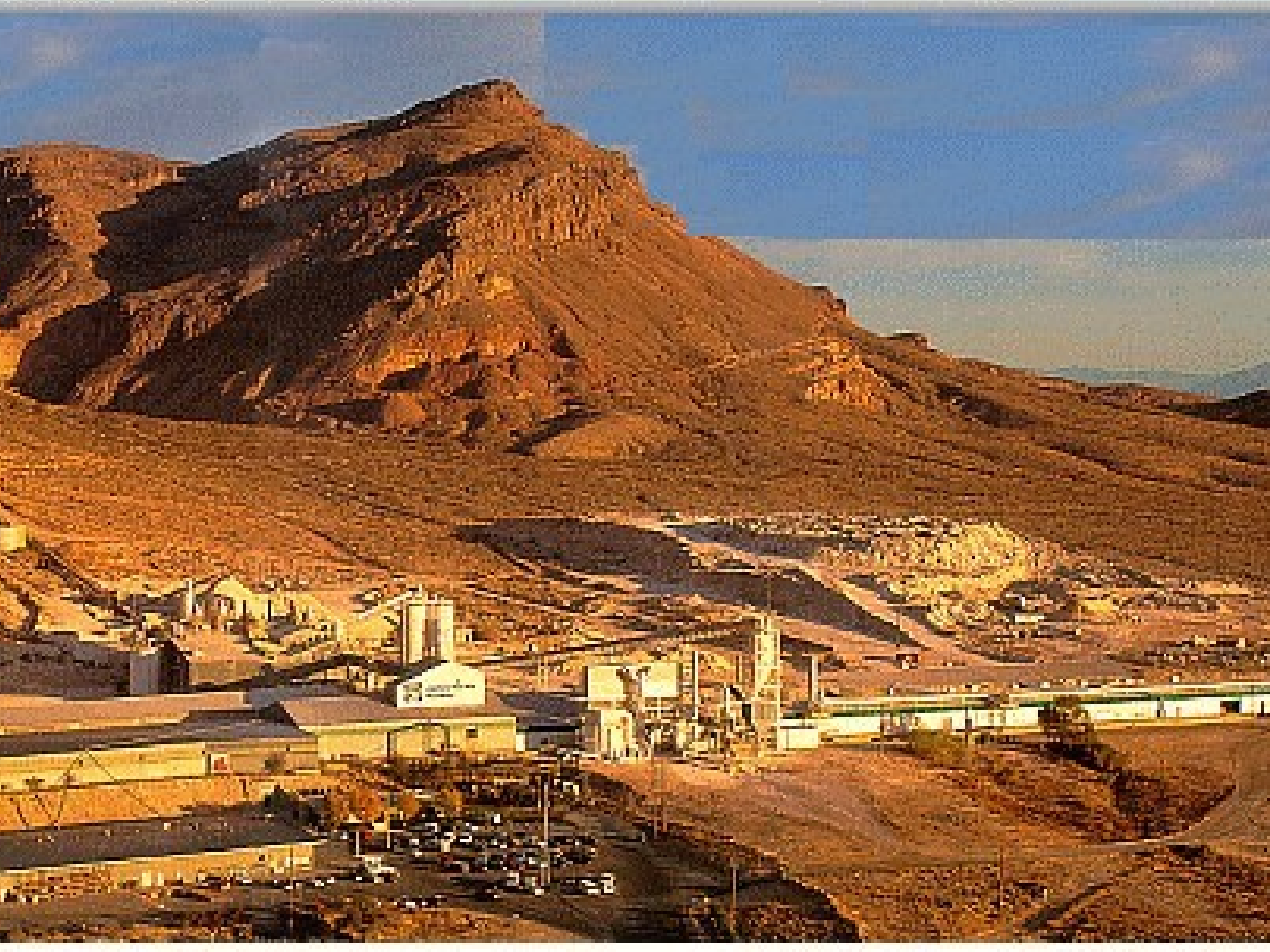
Se encuentran en los suelos y constituyen un elemento nutritivo muy importante para las plantas.

Su concentración es habitualmente pequeña
Varía en una media entre el 0.01% y el 0,05% del suelo seco

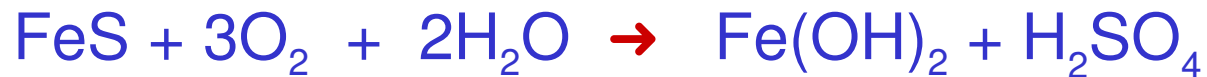
En ciertas regiones es superior (superiores al 5%),
donde el subsuelo contiene yeso

Por ejemplo, de las cuencas del Tajo y Ebro,
y más cerca en Novelda, Pinoso y Benidorm.





Los suelos aluviales (depósitos de ríos) y arcillosos son igualmente susceptibles de contener piritas que se oxidan en contacto con el aire y con la humedad con la consiguiente formación de ácido sulfúrico.



Este último, al reaccionar con el carbonato de calcio finamente repartido en el suelo, puede dar lugar a la formación del yeso.



También pueden provenir de la descomposición biológica aeróbica de sustancias orgánicas que contienen azufre

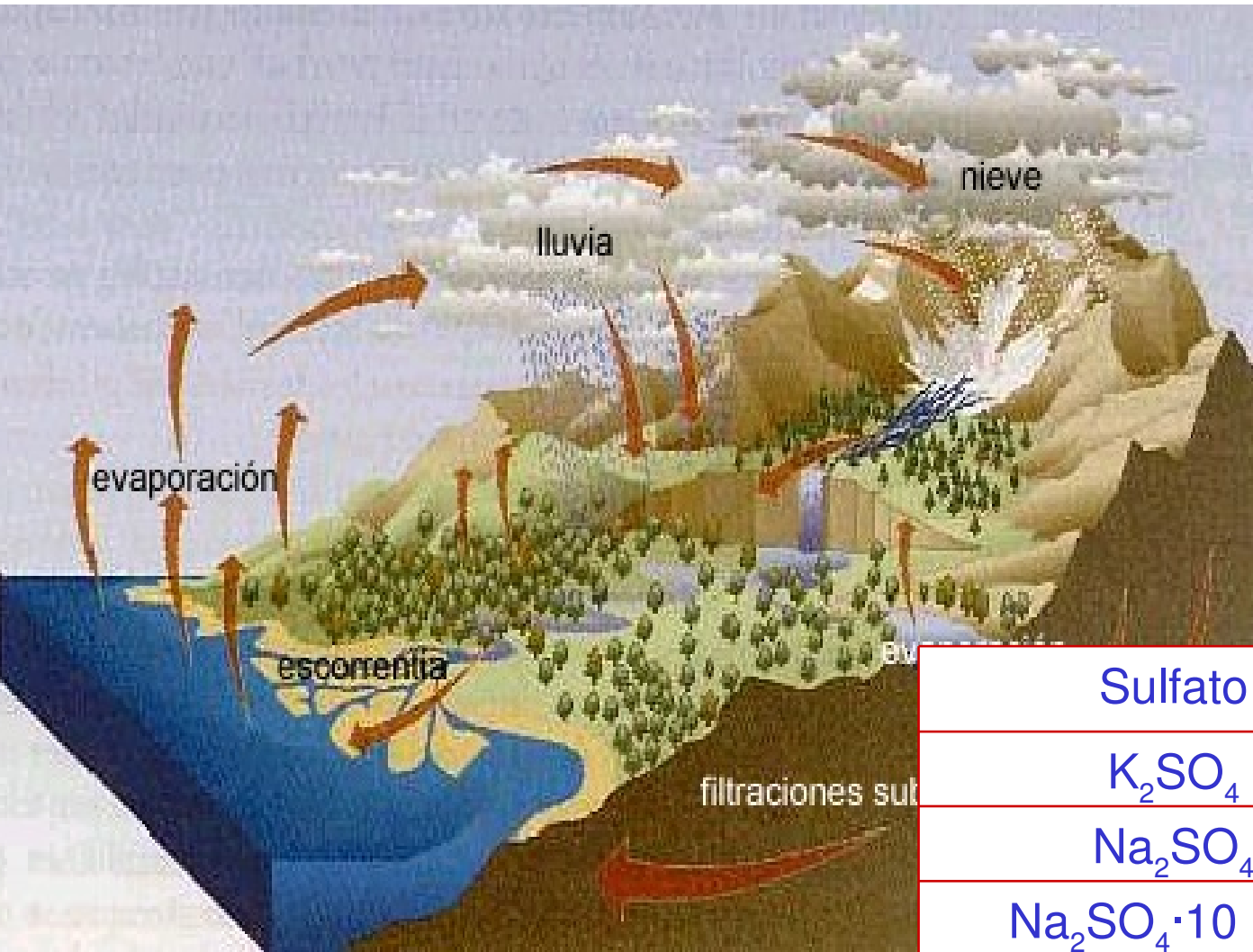
Abonos

El sulfato de amonio, particularmente agresivo, resulta de la utilización intensiva de abonos en la agricultura.

Plantas situadas en la superficie del suelo

La distribución de sulfatos en un suelo no es uniforme, antes de toda construcción se debe realizar un análisis completo del suelo donde se va emplazar la obra



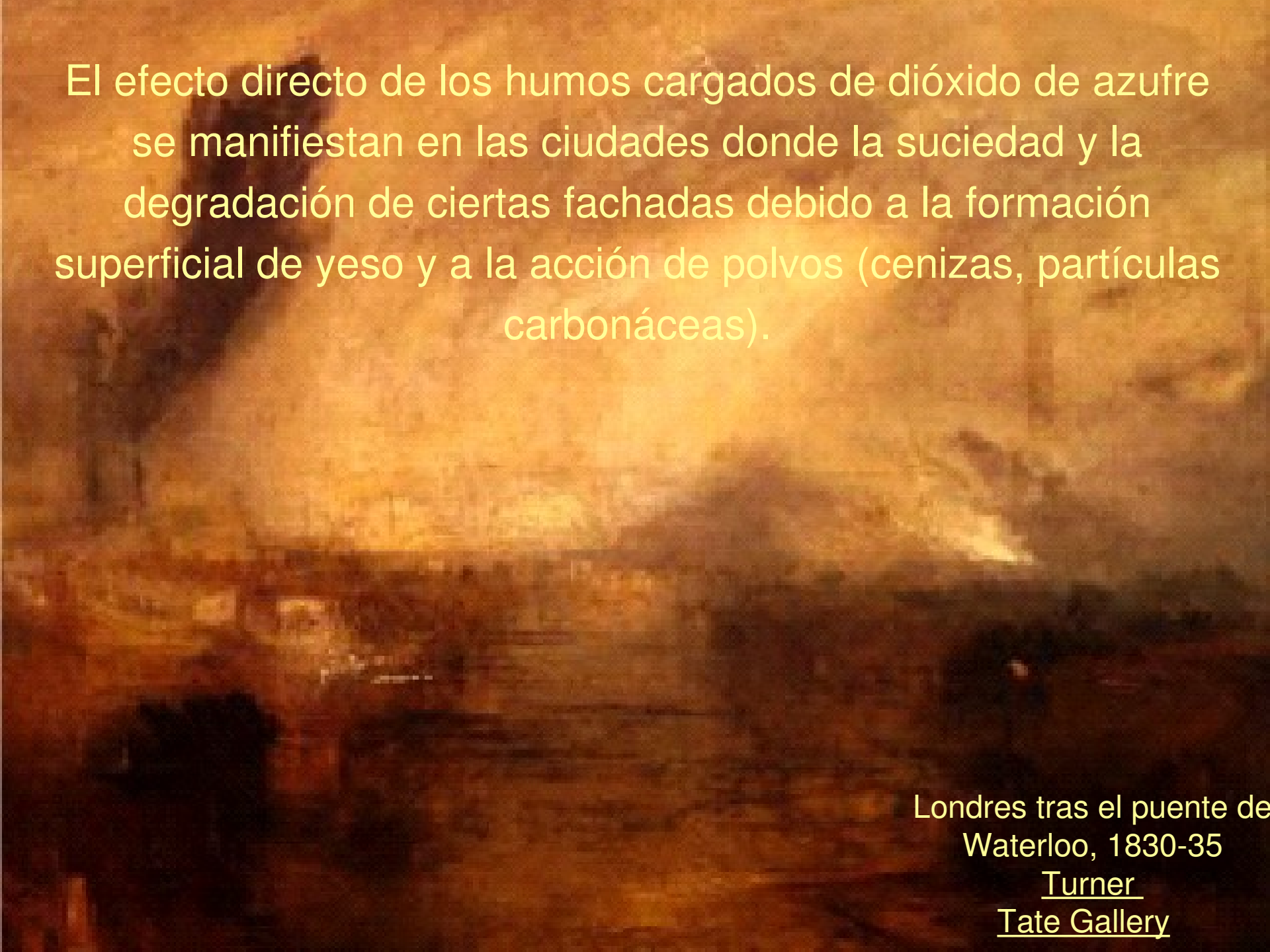


Sulfato	Solubilidad
K_2SO_4	111
Na_2SO_4	58
$Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$	194
$MgSO_4 \cdot 6 H_2O$	440
$FeSO_4 \cdot 7 H_2O$	260
$CaSO_4$	2.1
$CaSO_4 \cdot 2 H_2O$	1.2



Por otra parte, cerca de zonas industriales y de grandes aglomeraciones urbanas la combustión de carbones y de fuel-oil, más ó menos cargados de azufre, desprende dióxido de azufre que, en presencia de oxígeno y de humedad, se transforma en ácido sulfúrico.





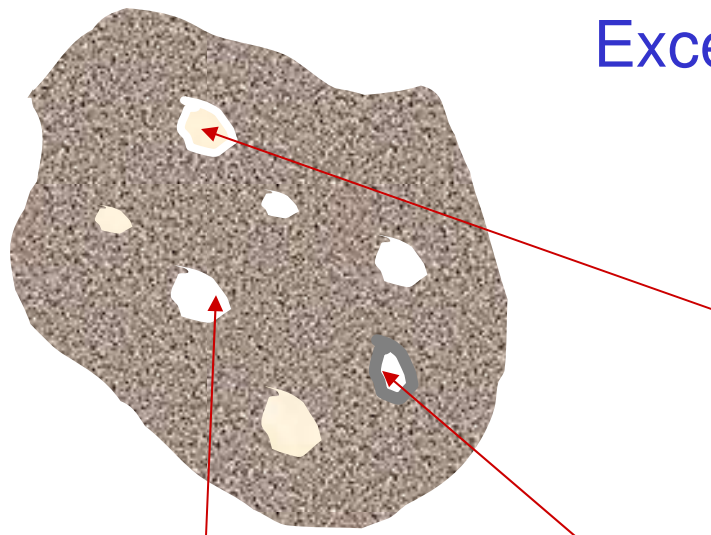
El efecto directo de los humos cargados de dióxido de azufre se manifiestan en las ciudades donde la suciedad y la degradación de ciertas fachadas debido a la formación superficial de yeso y a la acción de polvos (cenizas, partículas carbonáceas).

Londres tras el puente de
Waterloo, 1830-35
Turner
Tate Gallery



Iglesia de St. Pedro and St. Pablo en la vieja ciudad de Cracovia, Polonia.





Excepcionalmente, la fuente de sulfatos puede ser interna en el hormigón

contaminación accidental de los áridos (restos de yeso)

los sulfuros presentes en ciertos áridos aumentan el contenido en sulfatos. Se oxidan

utilización de áridos yesíferos

El contenido en azufre total, expresado en SO_3 , está limitado a un 0,4% por la norma (EH-91)

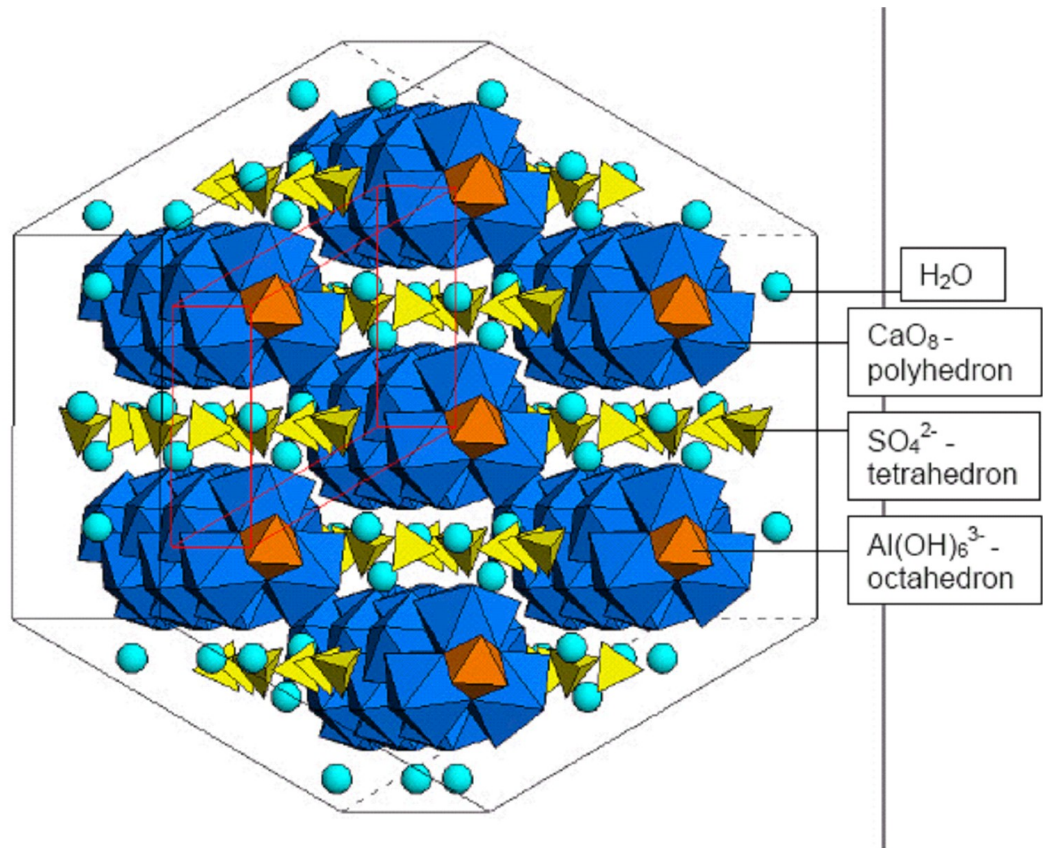
la fabricación de hormigón debe contener una cierta proporción de yeso, conforme a la reglamentación (norma EH-91)



1.- Procesos de ataques por parte de los sulfatos

La degradación de los hormigones por los sulfatos es debido principalmente a los fenómenos de expansión por formación de ettringita

"ettringita primaria"



"ettringita secundaria"



a) La formación del yeso “secundario” resulta de una reacción de sustitución entre la portlandita y el sulfato. Por ejemplo con el sulfato de sodio.



SI

$$[\text{SO}_4^{-2}] > 1000 \text{ mg/ l}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{-2}] > K_{\text{PS}}$$



Cristaliza en los espacios libres de la pasta de cemento endurecido.



b) Reacciones entre el yeso secundario y los aluminatos de cemento forman la ettringita. Varias posibilidades son consideradas:

-a partir de restos de C_3A anhidro:



-a partir del aluminato tetracálcico hidratado C_4AH_{13} o del monosulfoaluminato de calcio $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$.

Dependiendo de la composición de la fase líquida, en particular del contenido en sales, la cristalización de la ettringita puede ser expansiva o no.



En los productos ricos en cales,
 donde la solubilidad se ve reducida según las indicaciones de
 la tabla.....

CaO	0,056	0,112	0,168	0,224	0,670	1,080
$C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot H_2O$ ₃₀₋₃₂	0,225	0,165	0,115	0,080	0,030	0,002

Solubilidad de la ettringita, a 25 °C Solubilidad de la ettringita, a 25 °C, en función del
 contenido de CaO de la disolución.

la ettringita se forma en contacto con aluminatos de calcio, en
 presencia de una cantidad muy limitada de disolución
 fuertemente sobresaturada

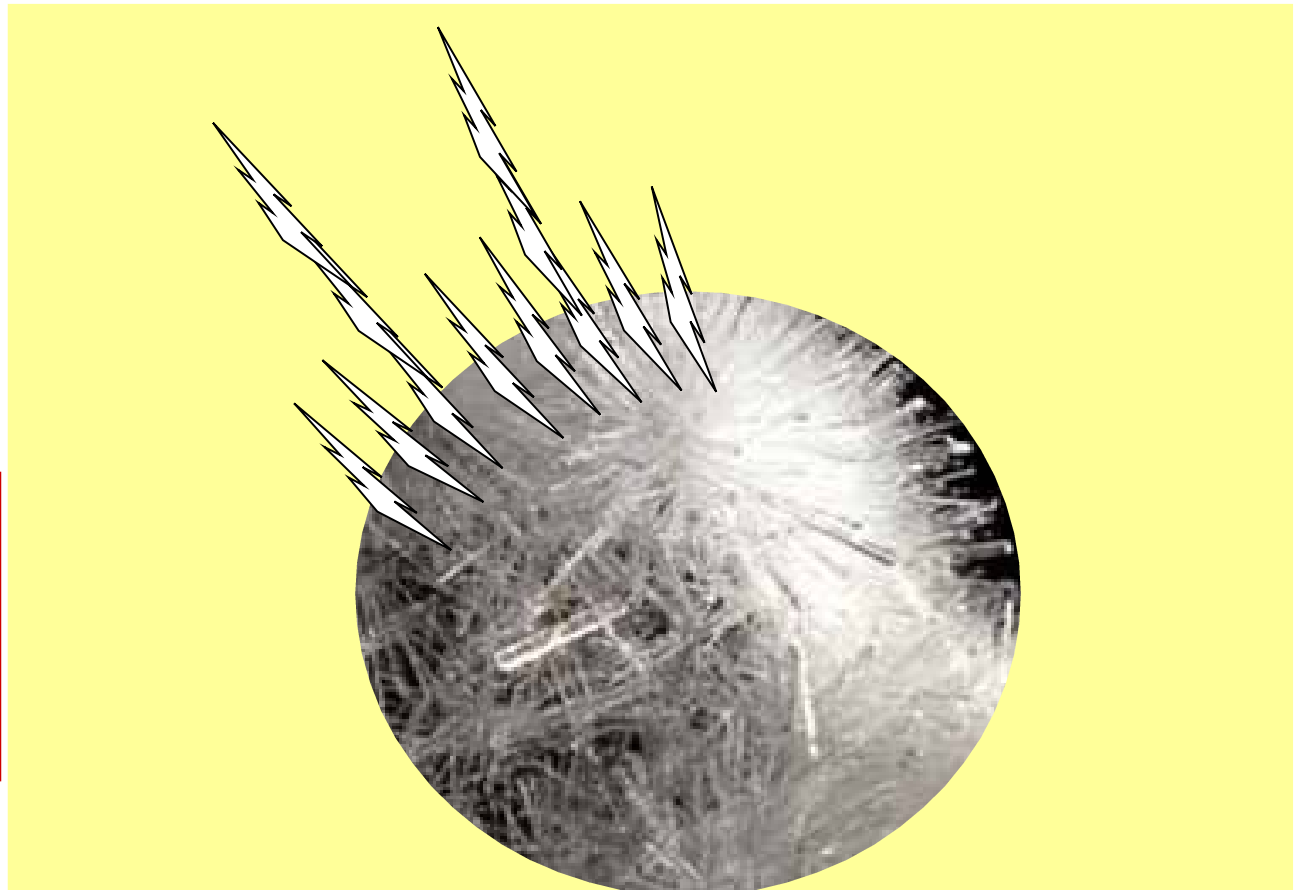


La velocidad de germinación, muy superior a la velocidad de crecimiento cristalino, conduce a la formación en masa de pequeños cristales de naturaleza más o menos coloidal.

Germinación:
proceso por el cual
el crecimiento se
inicia desde un
estado de reposo

Crecimiento cristalino:

incremento de la
longitud de los
cristales germinados

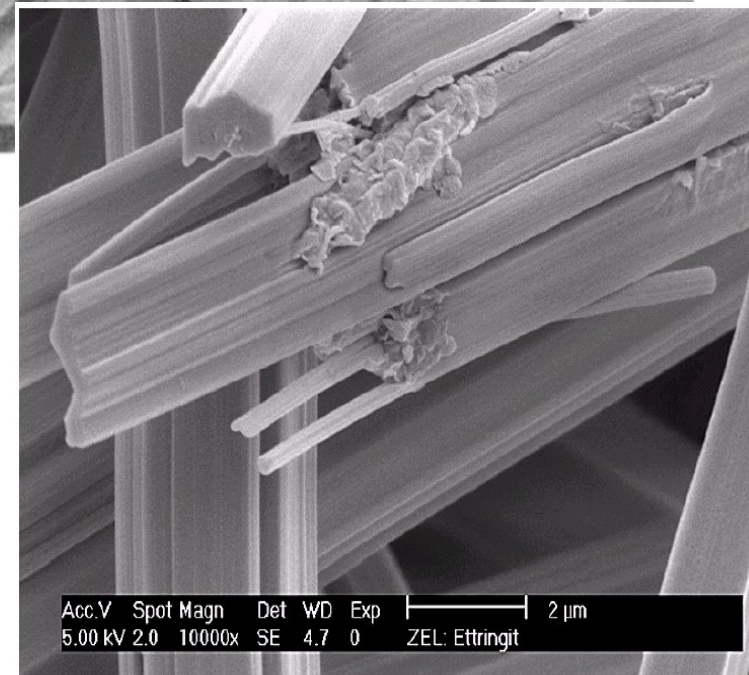
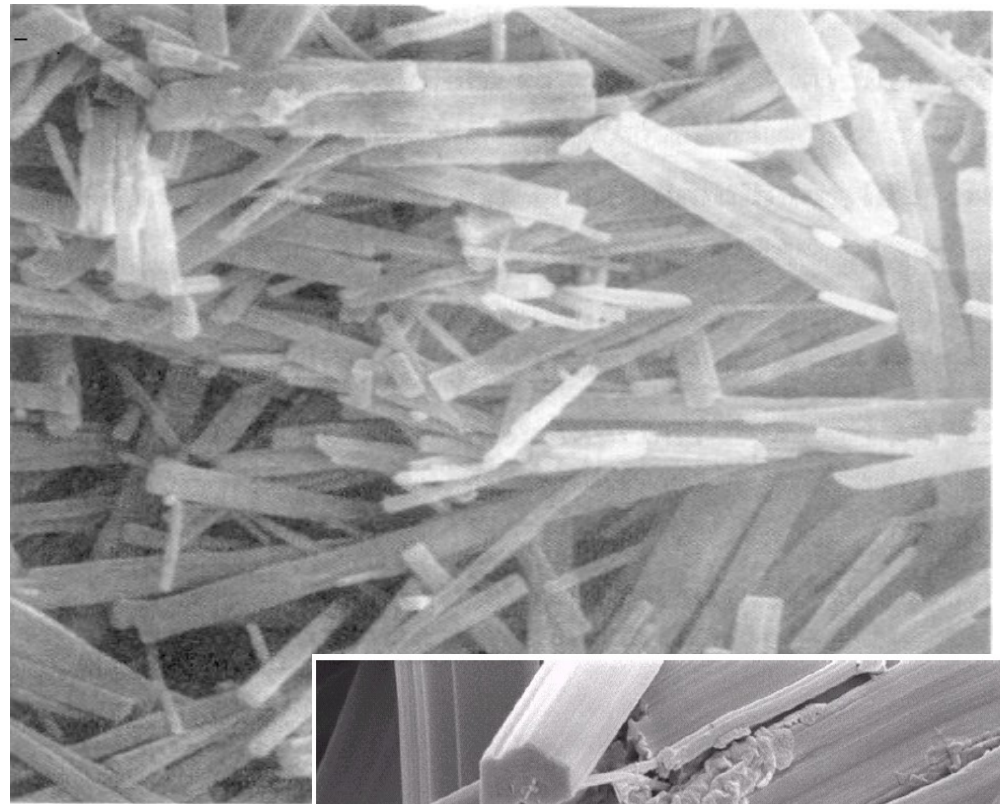


El sólido recién formado presenta un volumen molar de tres a ocho veces más elevados que aquel del sólido inicial

según que se trate de



Lo cual implica el desarrollo de presiones muy elevadas que acompañan su formación.

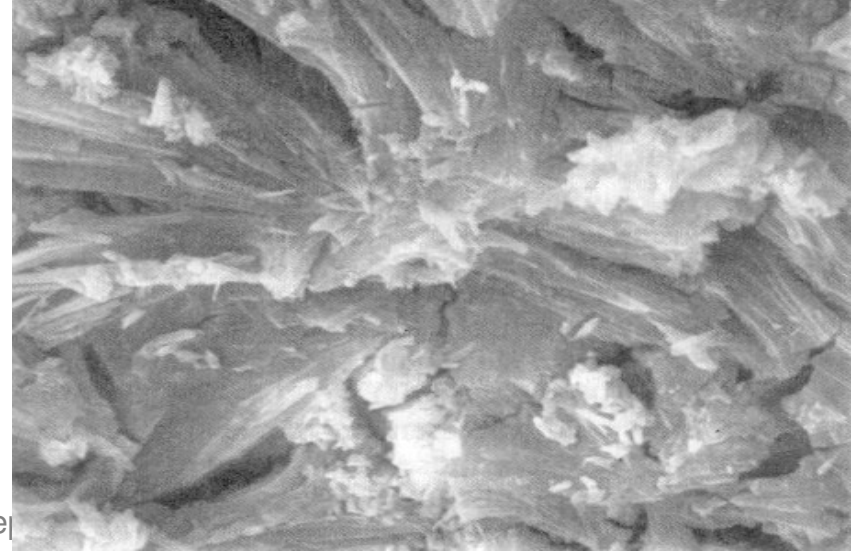


Por el contrario, en los cementos que liberan menos portlandita

(cementos con escorias, cementos aluminosos, etc)

la ettringita precipita a partir de la disolución en los intersticios vacíos del hormigón

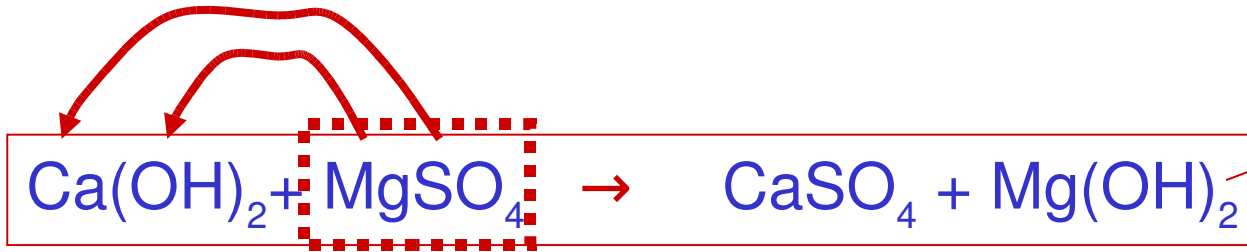
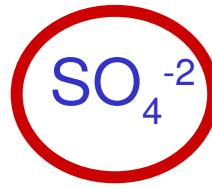
y la cristalización en agujas bien formadas no es expansiva



Los sulfatos mas agresivos respecto
del hormigón son los sulfatos de
magnesio,
de amonio,
de calcio
y
de sodio.



El sulfato de magnesio



Puede ralentizar la penetración de los sulfatos



cristalización de la enttringita

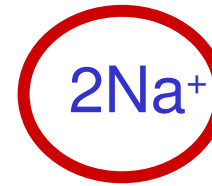
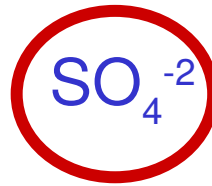


intensifica la reacción de formación del yeso

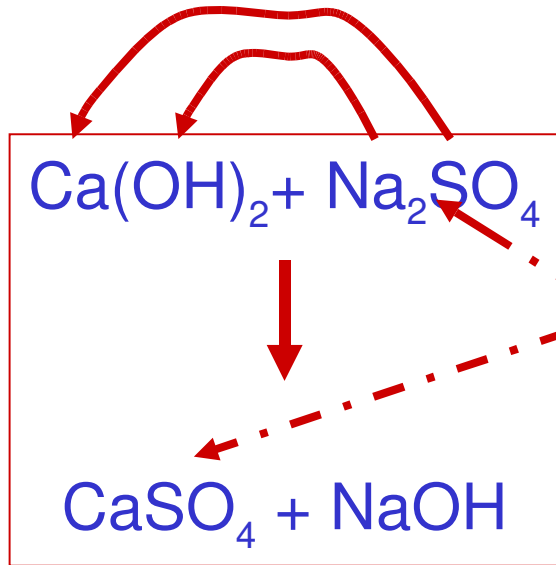
sin propiedades ligantes



El sulfato de sodio



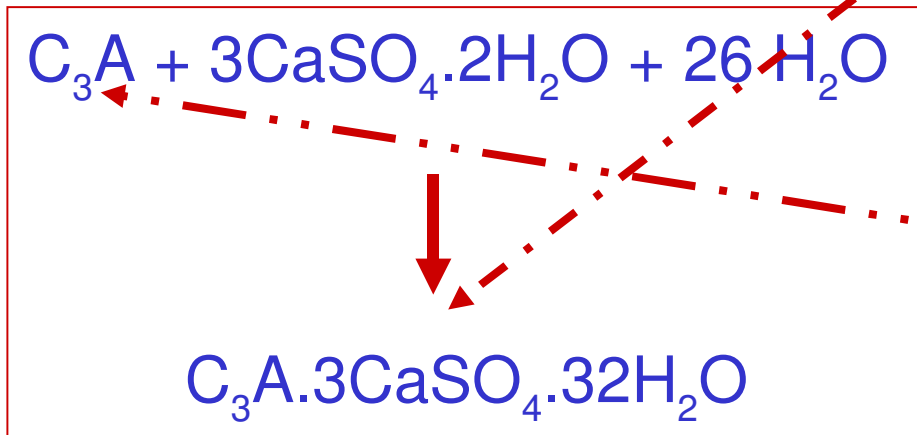
MUY SOLUBLE



las proporciones
relativas del yeso
y
de la ettringita
expansiva formadas

son función

de la concentración de
 SO_4^{-2}
y
del contenido en
aluminato tricálcico del
cemento



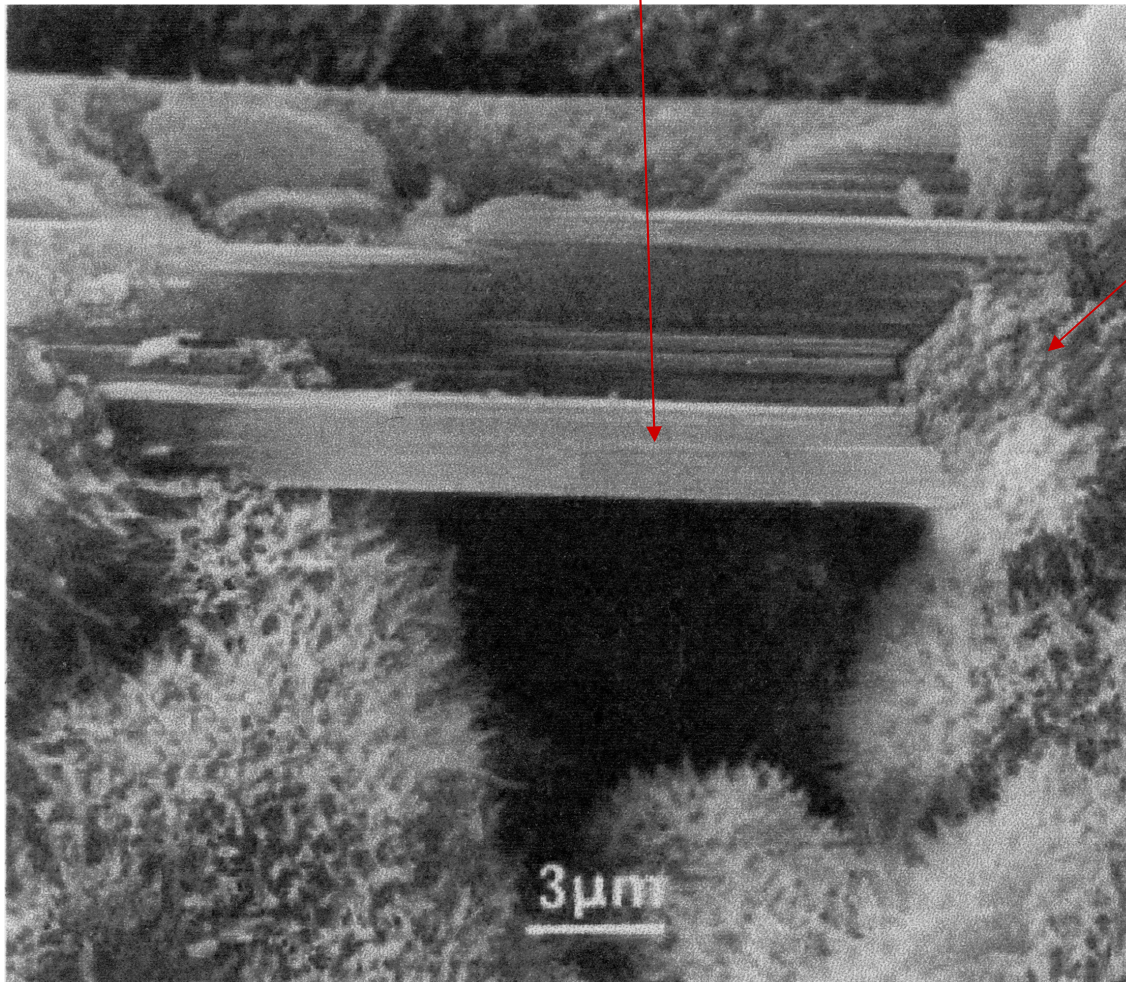
cristalización de la ettringita





$[\text{SO}_4^{-2}] > 1000 \text{ mg/l}$

Portlandita



C-S-H

afecta indirectamente

Puede descomponerse

en un segundo tiempo por lixiviación parcial de sus sales forma yeso

El sulfato de potasio tiene una acción similar a la del sulfato de sodio, pero siendo la velocidad del ataque un poco mas lenta

La mayor parte de los sulfatos metálicos solubles son agresivos con respecto del hormigón a excepción del sulfato de plomo y del bario que son muy poco solubles



Como conclusión hay que establecer que los estudios de laboratorio han permitido definir mejor las diferentes etapas del proceso que acarrea la degradación del hormigón:

Recordemos que en la microestructura del hormigón se encuentra:

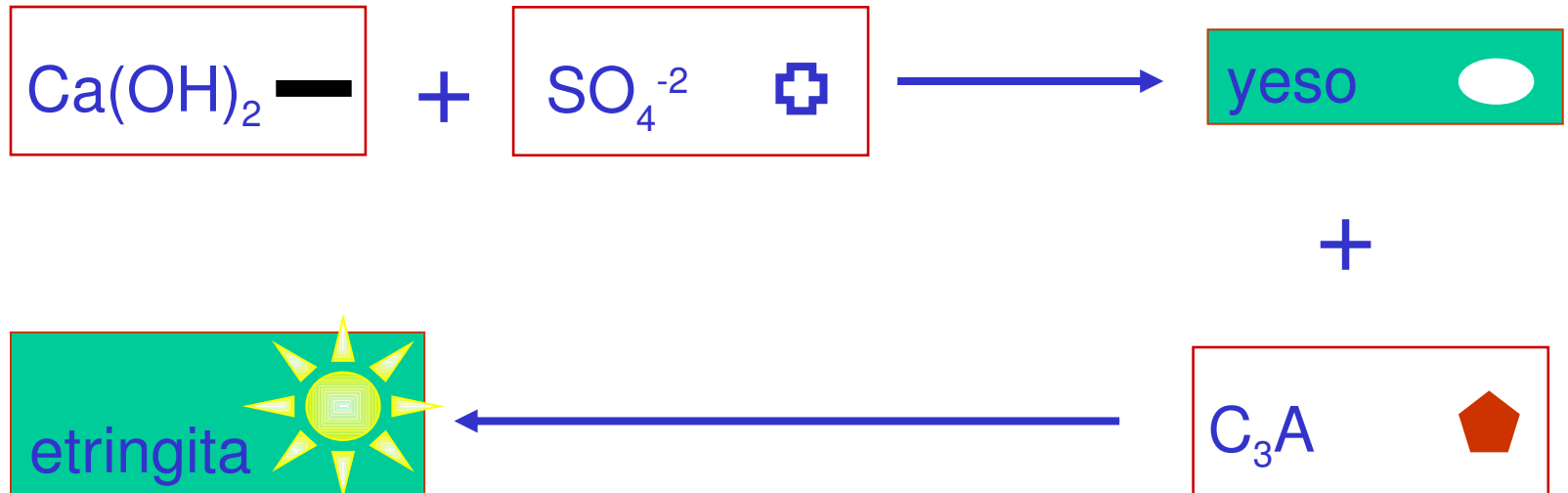
PORTLANDIT
A



ALUMINATOS ANHIDROS O
HIDRATADOS

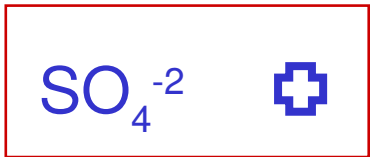
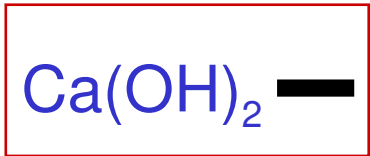


El proceso se puede esquematizar de la siguiente forma:



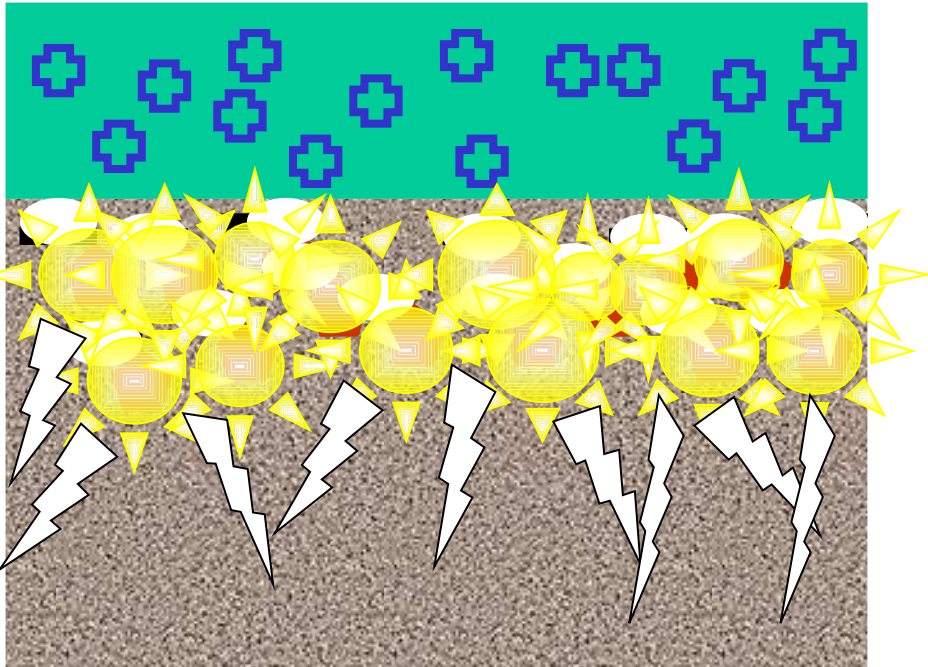
Y podría visualizarse de la siguiente manera, según el esquema propuesto tras los estudios:





yeso 

ettringita 



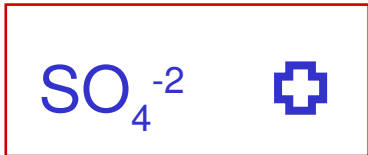
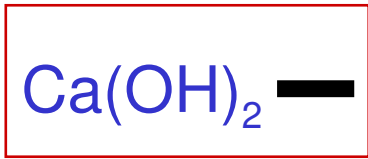
1º.- puesta en contacto de la superficie del hormigón con los iones sulfato con los aniones sulfato con los aluminatos anhidros

2º.- penetración de los C_3A ó hidratados (C_3AH y $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) por difusión limitada a una zona superficial con la formación, in situ, de

3º.- asociado a una reacción de sustitución: ettringita expansiva

4º.- fisuración por efecto de presión de cristalización de la ettringita debido a las presiones de cristalización de la ettringita (Mg⁺², Na⁺, NH₄⁺, ...) → Ca⁺² y formación de yeso debido a las presiones de cristalización de la ettringita

PROGRESO DE LA AGRESIÓN

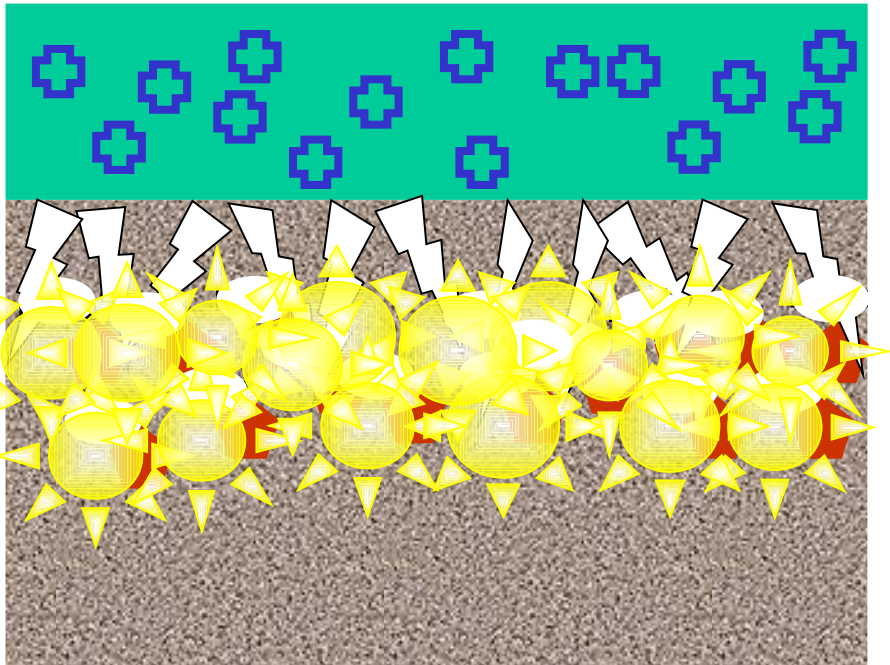


yeso 

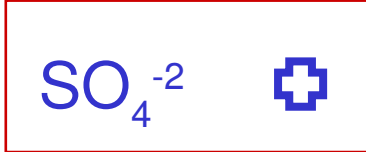
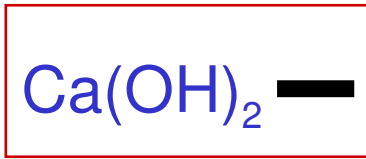
etringita 

6º.- evolución de la penetración de los sulfatos favorecido por las fisuras

7º.- progresión del ataque siguiendo un frente de degradación donde el espesor tiende a aumentar con el curso del tiempo

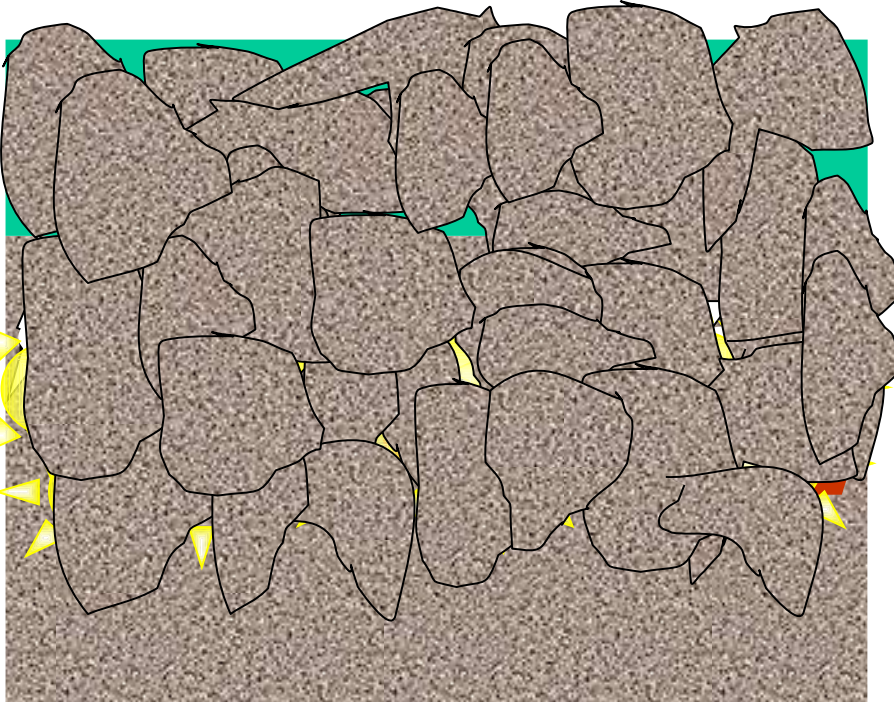


PROGRESO DE LA AGRESIÓN



yeso ○

etringita ☀



6º.- evolución de la penetración de los sulfatos favorecido por las fisuras

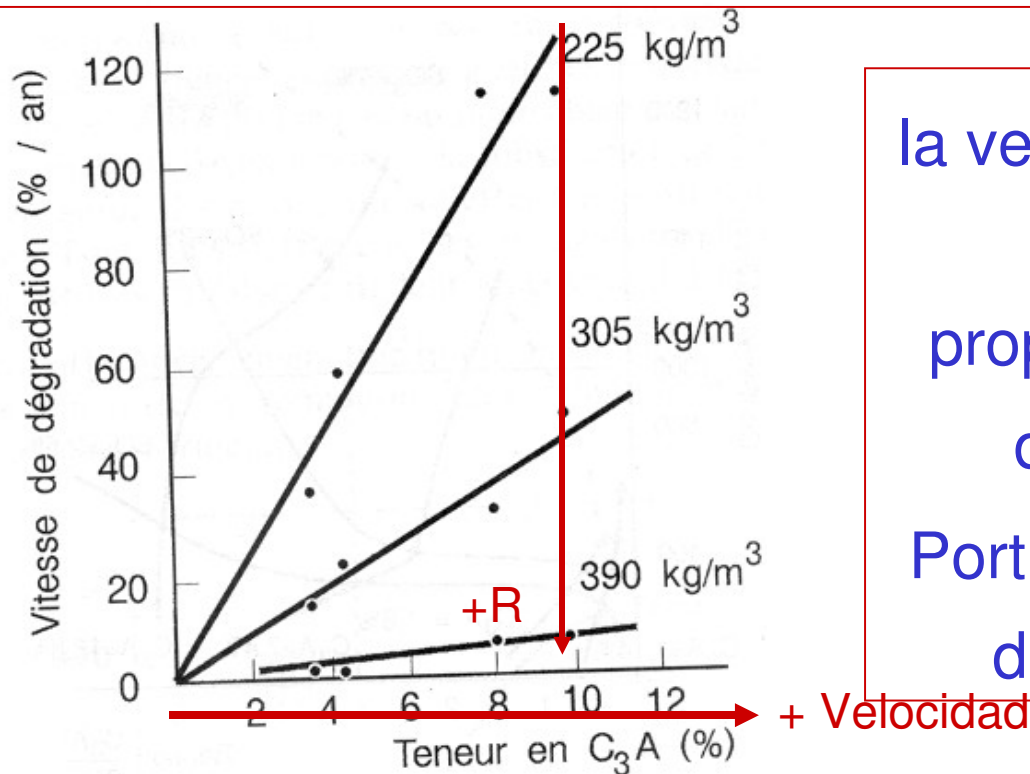
7º.- progresión del ataque siguiendo un frente de degradación donde el espesor tiende a aumentar con el curso del tiempo

8º.- destrucción más o menos completa del hormigón



3. Parámetros que condicionan la durabilidad del hormigón en un medio con sulfatos

La resistencia química del hormigón crece con la dosificación del cemento,
es decir crece con la compacidad del hormigón
generalmente acompañada de una reducción de la relación a/c.



la velocidad de degradación
es prácticamente
proporcional al porcentaje
de C_3A del cemento
Portland, hasta contenidos
de alrededor del 10%



Paillère y colaboradores han demostrado que :

no solamente cuenta el contenido en C_3A del cemento

sino sobretodo la relación

$$C_3A/SO_3$$

la relación $C_3A/SO_3 < 3$

es un signo de buen
comportamiento del
hormigón



Las adicciones minerales de escorias, de cenizas volantes silico-aluminosas, de puzolanas naturales y de humos de sílice mejoran la resistencia de los hormigones a los sulfatos







Bunkeflo

© 2007 Europa Technologies
Image © 2007 DigitalGlobe
Image © 2007 TerraMetrics
Image © 2007 Scankort

© 2006 Google™

En principio se puede estimar que la mejora es debida a la dilución de los aluminatos



Escoria de Alto Horno

y a la modificación de la textura de los hidratos que se hacen más compactos, al menos para los hormigones antiguos.

Veamos que implican estas adiciones...



Los cementos con adiciones de escorias

tienen generalmente un buen comportamiento en las aguas sulfatadas debido a:

- a la reducción del contenido en sales de C_3A en la mezcla

- hidratos más compactos y disminución del volumen poroso puede alcanzar el 25% en el caso de adiciones importantes de escorias.

La cantidad de poros capilares superiores a 30 nm y el radio medio de los poros de la pasta de cemento endurecido disminuyen igualmente.

El aumento de la compacidad de los hidratos => una reducción de la permeabilidad y de los coeficientes de difusión

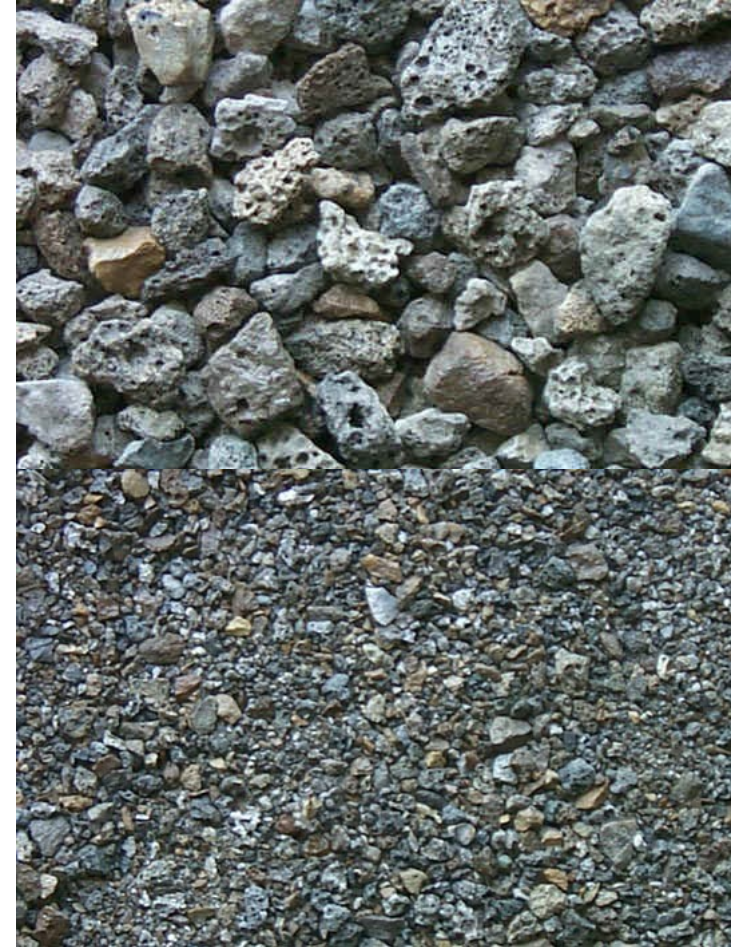
-la etringita formada a partir de la fase líquida → no expansiva



Cuando el contenido en escorias es inferior al 60% es el clinker de base quien determina el contenido del cemento en sulfatos.

Como ocurre en el caso de cementos con adiciones de cenizas volantes silico-aluminosas o de puzolanas.

Este clinker debe satisfacer los criterios exigidos para los cementos Portland, en lo que concierne a los contenidos en C_3A y en SO_3 .



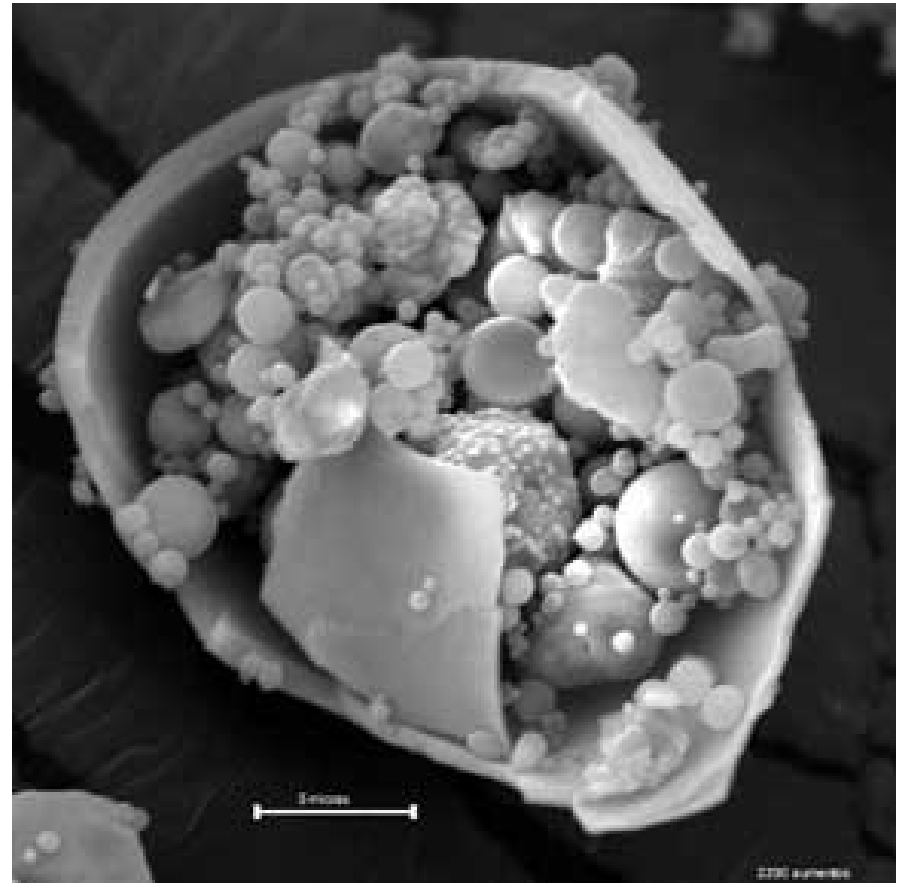
Las cenizas volantes silico-aluminosas

con una tasa de sustitución del 20 al 30% tienen generalmente un efecto benéfico en el comportamiento de los hormigones frente a los sulfatos

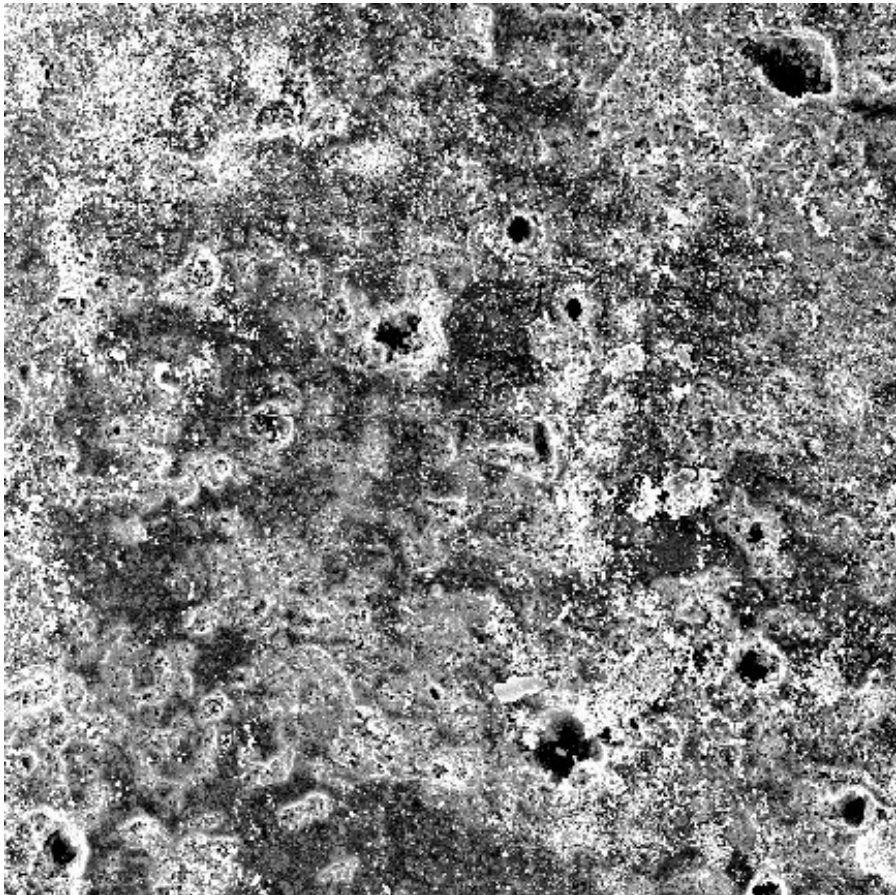
-las cenizas volantes son consumidas en parte por la portlandita liberada por la hidratación de los silicatos de cemento Portland

-modificaciones de la microestructura

Afecta a la distribución dimensional de los poros
→ radios más pequeños



La eficacia de las cenizas depende de su puzonalidad, es decir de su aptitud para reaccionar con la cal y dar hidratos ligantes.



Fly Ash Frictional Composite: After Friction Test

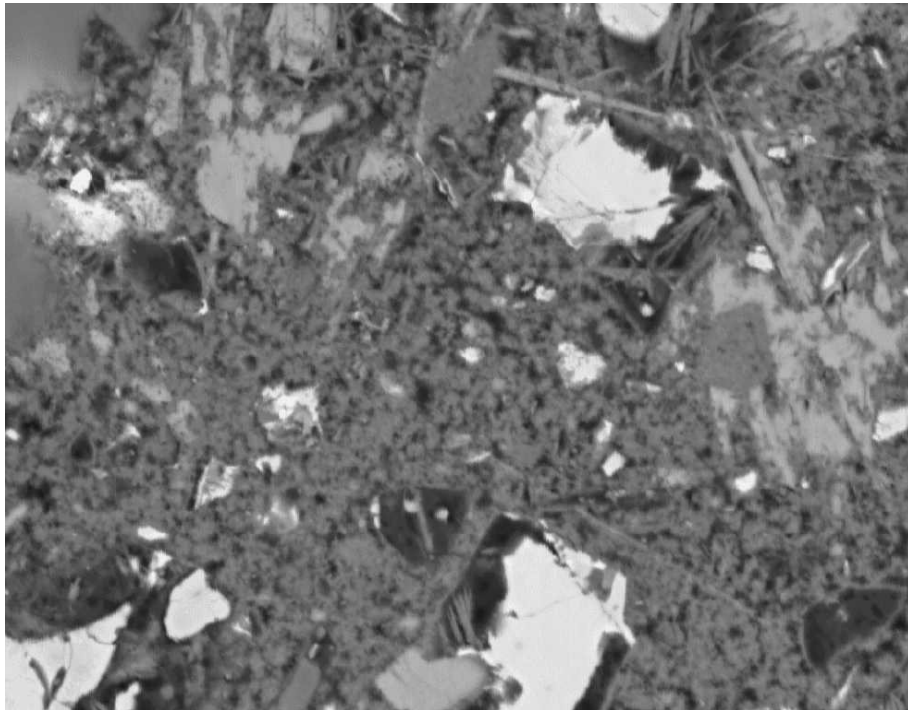
Las cenizas ricas en cales (contenido superior al 20%), provienen de carbones subbituminosos y de lignitos, y son menos resistentes en general a los sulfatos.



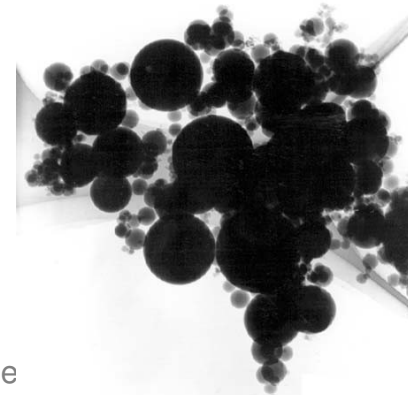
La sustitución con puzolanas naturales del 20 al 30% del cemento puede tener un efecto muy positivo respecto de la resistencia de los hormigones a los sulfatos, igual que con las cenizas volantes silico-aluminosas.

La eficacia de las puzolanas depende de su naturaleza mineralógica que es muy variable y de su reactividad





Los humos de sílice
ofrecen una buena
protección contra la
agresividad de los sulfatos
debido a su fuerte
consumo de portlandita
y
forman una estructura
compacta del gel C-S-H



Los cementos con adiciones de fillers calcáreos son susceptibles de ser empleados en los medios sulfatados moderadamente agresivos (agua de mar, por ejemplo).

Su contenido en el cemento debe ser limitado.



Los trabajos de Soroka y Setter sobre la resistencia de los morteros de fillers calcáreos al sulfato de sodio han mostrado que la substitución de un 10 a un 40% del cemento Portland por carbonato de calcio con diferentes finuras puede ralentizar los fenómenos de expansión.



Como conclusión se puede decir que

la formación retardada de etringita tampoco presenta muchos inconvenientes si el hormigón está bien ejecutado y se ha dosificado correctamente, ya su principal efecto es magnificar pequeños defectos del mismo.

Si el hormigón está bien compactado y el árido es de tipo calizo (cuya unión con la pasta es mucho mejor) la reacción de formación de la etringita no progresa porque se hace difícil que los reactivos necesarios puedan coincidir en el espacio y precipitar después en es los sitios más dañinos.



Concluyendo no hay porque temer mucho las degradaciones que los sulfatos pueden provocar en los hormigones si estos no pueden acceder por difusión hasta los aluminatos de calcio que forman parte de la composición de la pasta de cemento hidratado.

Por tanto, y como para la mayoría de los ambientes agresivos, la permeabilidad del hormigón se constituye como factor esencial.

Utilizar un cemento con un bajo contenido en C_3A es una precaución complementaria donde la objetivo es conseguir una durabilidad suficiente en caso de que, accidentalmente, el hormigón sea más poroso de lo previsto (exceso local de agua en el momento de puesta en obra, por ejemplo).

