

PREVENCION DEL ATAQUE EXTERNO DE SULFATOS CON CENIZA VOLANTE (FLY ASH) AGREGADA AL HORMIGÓN

QUÉ ES EL ATAQUE EXTERNO DE LOS SULFATOS

El ataque de sulfatos externos al hormigón se conoció en 1890 con las primeras fallas aparecidas en una línea de ferrocarril del sur de Francia, concluyéndose que habían sido causadas por el yeso del suelo y las aguas subterráneas. Los estudios posteriores atribuyeron la desintegración del hormigón a la formación de sulfoaluminato de calcio y a la cristalización de yeso en los poros del hormigón.

Los primeros trabajos vinculando el ataque de los sulfatos con la calidad del hormigón fueron efectuados recién entre 1921 y 1928 por Wilson y Cleve en Mont Rose y Medicine Lake (US). Allí expusieron más de 2.000 cilindros de hormigón al ataque de los sulfatos alcalinos del suelo y el agua (Figuras 1 y 2) concluyendo que cuanto menor era la relación agua-cemento y mayor la resistencia a compresión del hormigón, mayor era su resistencia a los sulfatos.

El ataque de sulfatos externos involucra un conjunto de interacciones originadas en las sales de sulfato que sólo pueden ingresar al hormigón disueltas en agua. La concentración de sulfatos en el ambiente es una medida de la severidad del ataque y depende del ion que acompaña al ion sulfato (SO_4^{-2}), siendo el calcio, sodio, potasio, magnesio y amonio (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y NH_4^+) los más frecuentes en suelos y aguas. La solubilidad del sulfato de calcio (CaSO_4), o yeso, es bastante limitada y su concentración máxima en agua, cercana a las 1.500 ppm de SO_4^{-2} , corresponde a un ataque moderado al hormigón. Concentraciones de 5.000 ppm ó mayores corresponden a sulfatos alcalinos más solubles (Na_2SO_4 y K_2SO_4) que ocasionan ataques muy fuertes. Finalmente el sulfato de magnesio y amonio (MgSO_4 y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) constituyen formas de sulfatos muy agresivas para el hormigón debido a la acción específica de los iones Mg^{2+} y NH_4^+ . En nuestro país hay concentraciones importantes de sulfatos en vastas zonas de la Patagonia, centro, sur, área costera y zonas inundables de la provincia de Buenos Aires, grandes sectores de las provincias de San Luis, Mendoza y San Juan, Salinas Grandes y cuenca de la laguna Mar Chiquita. Los sulfatos también aparecen en efluentes industriales.

El ataque externo del ion SO_4^{-2} involucra varios fenómenos físicos y químicos que en la realidad ocurren de manera concurrente. Sólo para facilitar su análisis, generalmente se los simplifica y separa en ataque químico y físico:

Ataque externo de naturaleza química: El resultado más común de este tipo de ataque es la formación de ettringita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) y yeso ($\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) por reacción del ion SO_4^{-2} con los aluminatos y ferritos cálcicos hidratados e hidróxido de calcio de la pasta de cemento. La ettringita y el yeso crecen en la red porosa del hormigón endurecido causando expansión, fisuración, aumento de porosidad, permeabilidad, pérdida de resistencia mecánica, ablandamiento y pérdida de masa (figura 1). También pueden formarse otros compuestos nocivos como brucita y taumasita, dependiendo de la existencia de magnesio y carbonatos y de otras condiciones particulares en el sistema.

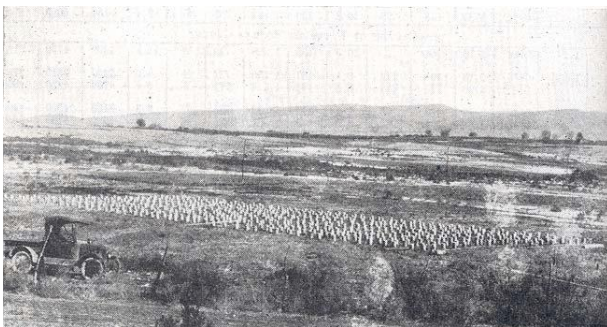


Figura 1: Probetas enterradas en Mont Rose, Colorado.

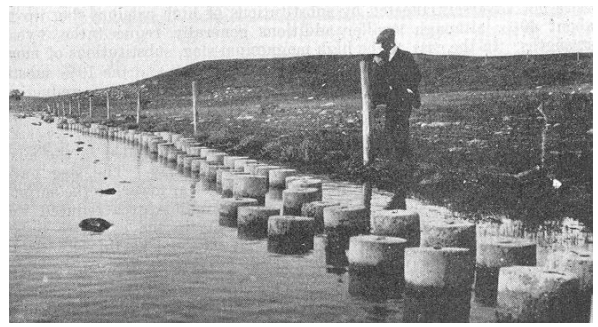


Figura 2: Probetas en Medicine Lake, South Dakota.

Cuando los SO_4^{-2} son además acompañados por cantidad suficiente de amonio o magnesio (NH_4^+ o Mg^{+2}), el pH o alcalinidad del hormigón puede disminuir afectando la estabilidad del Silicato de Calcio Hidratado (CSH), producto principal de la mezcla de cemento y agua responsable de la resistencia y durabilidad del hormigón. Sin embargo en el caso del agua de mar, que también contiene cantidades importantes de Mg^{+2} , su alto contenido de cloruros (Cl^-) liga químicamente a los aluminatos atenuando la acción nociva de los iones SO_4^{-2} y Mg^{+2} , razón por la cual el ataque de sulfatos en agua de mar siempre es considerado como moderado.

El ataque de naturaleza química sobre el hormigón de cemento portland depende de la concurrencia de los siguientes tres factores:

- Medio externo rico en sulfatos.
- Presencia de agua
- Alta permeabilidad en el hormigón, es decir calidad insuficiente.

Ataque externo de naturaleza física: La cristalización de sales de sulfato en las capas externas del hormigón origina un mecanismo de deterioro físico superficial que se desarrolla en la zona contigua sobre el nivel del suelo o agua. (Figura 4) Debido al ascenso capilar, el agua alcanza la superficie seca inmediata y, al evaporarse, la sal cristaliza generando presiones internas que a lo largo de los reiterados ciclos de humedecimiento y secado desprende primero el mortero superficial y finalmente los agregados gruesos.



Figura 3: Estribo de hormigón desintegrado y erosionado en suelo con 1% de SO_4^{-2} , correspondiente a un ataque muy fuerte (izquierda). Detalle de fisuración y desintegración en el hormigón remanente del estribo (derecha).



Figura 4: Ataque por acción física predominante en la zona de ascenso capilar de tabiques de alcantarillas.

Tabla I: Ámbito empírico de mejora de la resistencia a los sulfatos en hormigones con 25% de ceniza volante con distintos factores R.

Ambitos de R	Resistencia a los sulfatos
< 0,75	muy mejorada
0,75-1,5	moderadamente mejorada
1,5-3	sin cambios
> 3	reducida

Tabla II: características de la ceniza volante utilizadas en experiencias locales.

Características Ceniza Volante	(%)
Dióxido de Silicio (SiO ₂)	59,6
Oxido de Aluminio (Al ₂ O ₃)	24,0
Oxido de Hierro (Fe ₂ O ₃)	6,9
Oxido de Calcio (CaO)	4,9
Oxido de magnesio (MgO)	2,06
Trióxido de azufre (SO ₃)	0,59
Oxido de Sodio (Na ₂ O) _{eq}	1,04
Pérdida por calcinación	0,72
Oxido de Potasio (K ₂ O)	0,31
Oxido de Sodio (Na ₂ O)	0,84

Este tipo de deterioro es potenciado por ciertas características del hormigón que favorecen el ascenso capilar y por las amplitudes térmicas y de humedad relativa diarias que favorecen los ciclos de evaporación, secado y cristalización, la cual es particularmente expansiva en el caso de las sales de sulfato de sodio. En realidad, se trata de un mecanismo de deterioro común a varios materiales sólidos, porosos, absorbentes y frágiles como el hormigón.

PREVENCIÓN DEL ATAQUE DE SULFATOS CON CENIZA VOLANTE

La ceniza volante, o fly ash, es una adición mineral activa que en las últimas dos décadas ha sido muy usada en el país, agregada tanto en la fabricación de cemento como en la producción de mortero y hormigón. Su efecto puzolánico es igual al de la puzolana natural y, como ella, su presencia en la pasta de cemento portland genera silicato de calcio hidratado (CSH) como el que produce el cemento y confiere propiedades resistentes y durables al hormigón. Sin embargo, la reacción puzolánica no libera hidróxido de calcio, sino que consume el que produjo el cemento en los poros del hormigón. Esto implica que el CSH producido por la ceniza volante crece en la red porosa del hormigón bien curado, rellenándola, refinándola, disminuyendo su permeabilidad y contenido de compuestos débiles y vulnerables, todos efectos a favor de la resistencia a los sulfatos externos. Para resistir ataques muy fuertes generalmente se necesita no menos de 20% de reemplazo de cemento por una ceniza volante apropiada. Según estudios de Dunstan, el factor $R = (CaO-5)/Fe_2O_3$ de la ceniza volante es un primer indicador empírico de su capacidad para mejorar la resistencia a los sulfatos en el hormigón (Tabla I).

En Argentina, Irassar estudió el efecto de una ceniza volante local (Tabla II) sobre la resistencia a los sulfatos en probetas cilíndricas de 15x30 cm y prismas de 15x15x90 cm de hormigón conservados en una arena limosa con 1% en peso de sulfato de sodio, correspondiente a un ambiente muy agresivo. Los hormigones fueron elaborados con alta relación agua-cemento de 0,52 a 0,53 y con cementos portland normal (CPN) y normal de alta resistencia a los sulfatos (CPN ARS) de clase resistente equivalente a un CP30 IRAM 50.000 actual. Los niveles de reemplazo de ceniza volante por CPN fueron 20% y 40%. Los hormigones fueron enterrados a la edad de 28 días con una resistencia a compresión baja a media (16 a 31 MPa) compatible con la clase resistente de los cementos de entonces (1988), con la relación agua-cemento del hormigón y con los porcentajes de cemento reemplazados por ceniza volante.

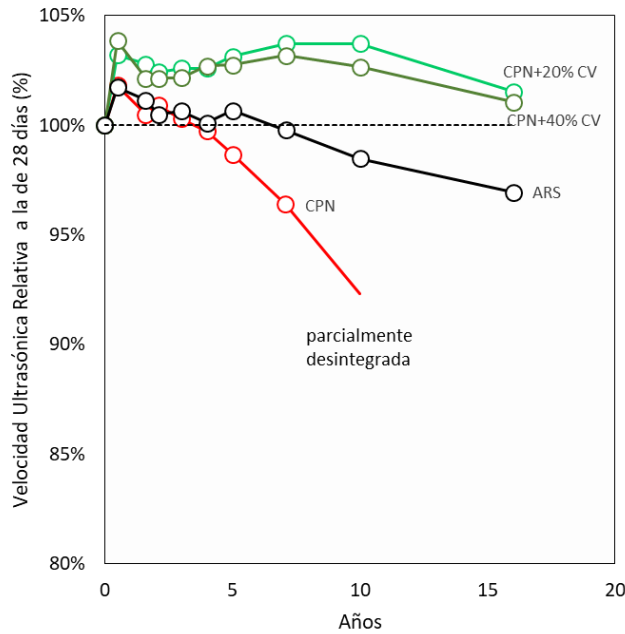


Figura 3: velocidad de pulso ultrasónico en prismas semienterrados en suelo con 1% de Na_2SO_4 desde los 28 días hasta los 15 años de edad.

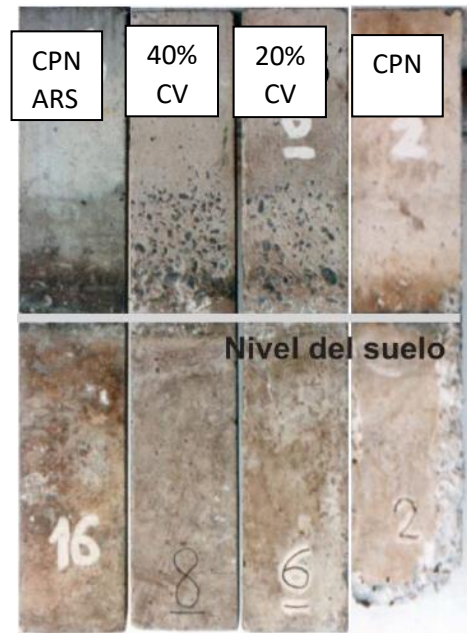


Figura 4: Estado de los prismas enterrados (10 años). Ataque químico en la mitad inferior (CPN) y físico en la mitad superior (20%CV y 40%CV).

En la figura 3 se muestra la evolución de la velocidad de pulso ultrasónico de los prismas semienterrados a lo largo de 15 años de exposición. Esta magnitud disminuye con el progreso del deterioro interno del hormigón y sus resultados originales son aquí expresados como porcentaje relativo a 28 días para facilitar la comparación entre hormigones de resistencias y velocidades de pulso ultrasónico distintas. La figura 4 muestra el estado de conservación de las vigas representativas de cada serie de hormigón. Ambas figuras evidencian que los hormigones con 20% y 40% de reemplazo de CPN por ceniza volante retuvieron su integridad visible y su velocidad de pulso ultrasónico tan satisfactoriamente o mejor que el hormigón con 100% de CPN ARS. Adicionalmente, ambos reemplazos de CPN por ceniza volante mejoraron notablemente la resistencia a los sulfatos del hormigón con CPN que, sin ceniza volante, experimentó una marcada y progresiva pérdida de velocidad de pulso ultrasónico, ablandamiento y pérdida de masa visible en su parte enterrada debido a su pobre resistencia al ataque de naturaleza química. Por el contrario, en los primeros 20 cm sobre el nivel de suelo, el deterioro superficial por cristalización de sales fue superior en los hormigones de mayor ascenso capilar debido al refinamiento de poros provocado por el progreso de la reacción puzolánica. Estos estudios mostraron que el reemplazo de CPN por 20% y 40% de ceniza volante local mejoró notablemente la resistencia del hormigón al ataque químico de los sulfatos, mientras estimuló el deterioro superficial en la zona de ascenso capilar, al igual que ocurrió con una puzolana natural y una escoria de alto horno incluidas en los estudios.

AGREGADO DE CENIZA VOLANTE AL HORMIGÓN SEGÚN REGLAMENTO Y NORMAS NACIONALES

Con diferentes objetivos y alcances, los reglamentos y las normas transfieren el conocimiento al campo regulatorio, constituyendo un marco de referencia con impacto civil y comercial. Para esbozar dicho marco a continuación se presenta el enfoque reglamentario y normativo nacional vigente a 2018 en lo que refiere a la mejora de resistencia a los sulfatos por agregado de cenizas volantes en la elaboración del hormigón.

Tabla III: características promedio la ceniza volante Matermix (2017-2018)

Requisitos Físicos IRAM 1668		Un	Min	Máx	Matermix	Método
Finura	Material menor a 45 μm	%	--	12	11	IRAM 1654-1
	Superficie específica	m^2/kg	300	--	376	
Índice de actividad puzolánica con cemento	a los 28 d	%	75	--	94	
Requerimiento de agua		%	--	115	100	
Diferencia entre valores de densidad de las partidas		%	--	3	2,29	IRAM 1624
Reacción álcali-agregado	Reducción de expansión a 14 d	%	75	--	78	IRAM 1648
Contracción por secado		%	--	0,03	0,02	IRAM 1654-1

Requisitos Químicos IRAM 1668		Un	Min	Máx	Matermix	Método
Pérdida por calcinación		%	--	12	6,3	IRAM 1654-2
Óxido de magnesio (MgO)			--	5	1,7	
Trióxido de azufre (SO ₃)			--	3	0,4	

Información Química complementaria		Un	Min	Máx	Matermix	Método
Dióxido de Silicio (SiO ₂)		%	--	--	56	
Óxido de Aluminio (Al ₂ O ₃)			--	--	21	
Óxido de Hierro (Fe ₂ O ₃)			--	--	8	
Óxido de Calcio (CaO)			--	--	4,5	
Óxido de Sodio equivalente (Na ₂ O) _{eq}			--	--	0,9	
(Fe ₂ O ₃) + (SiO ₂) + (Al ₂ O ₃)			--	--	85	
(CaO-5)/Fe ₂ O ₃		n.c	--	--	0,04	

Norma IRAM 1668 de Puzolanas y Cenizas volantes

La norma nacional IRAM 1668 “Puzolanas y cenizas volantes silíceas” establece los requisitos físicos y químicos a cumplir por las cenizas volantes para poder ser utilizadas en la fabricación de cemento o agregadas al hormigón. La tabla III presenta los resultados de controles regulares de la ceniza volante Matermix, la cual reúne los requisitos físicos y químicos de la norma nacional, y cuyas características químicas la emparentan directamente con la utilizada en los estudios locales previamente expuestos, que evidencian su capacidad para mejorar la resistencia a los sulfatos del hormigón.

Reglamento argentino de estructuras de hormigón CIRSOC 201

El reglamento nacional de estructuras de hormigón fue actualizado en 2005 en base al Reglamento para hormigón estructural ACI.318. Su entrada en vigencia ocurrió recién en enero de 2013, cuando sus oportunos avances ya requerían alguna revisión, circunstancia a ser tenida en cuenta al interpretar el marco reglamentario vigente al presente (2018).

El reglamento establece los criterios para clasificar la agresividad del medio ambiente y los requisitos de durabilidad para las estructuras en contacto con él. Estos requisitos dependen del grado de ataque y son, como mínimo, relaciones agua-cemento inferiores a 0.5, contenidos de cemento superiores a 350 kg/m^3 , resistencias a compresión superiores a 30 MPa, velocidad de succión capilar inferior a 4 $\text{g}/\text{m}^2\text{s}^{1/2}$ y la exigencia eventual de agregar adiciones minerales activas.

En casos de ataque muy fuerte y con presencia de NH_4^+ o Mg^{+2} exige además medidas de protección superficial y lo mismo recomienda en sus comentarios para prevenir el daño por cristalización de sales sobre las superficies expuestas al ascenso capilar.

Para controlar la expansión cuando los sulfatos ingresan al hormigón, el reglamento local prevé el uso de cementos industriales de moderada y alta resistencia a los sulfatos (MRS y ARS) IRAM 50.001 ya sean puros o adicionados con cualquiera de las adiciones minerales permitidas por la norma IRAM 50.000. En resumen, acota el contenido de aluminatos y ferritos cálcicos (C₃A, C₄AF o C₂F) del clinker portland

usado en el cemento y limita la expansión del cemento en el ensayo IRAM 1635 de expansión en sulfato de sodio.

Sin embargo cuando las adiciones minerales activas, como la ceniza volante Matermix, son agregadas en el hormigón, CIRSOC 201 las exige mezcladas sólo con cemento portland normal CPN o CPN ARS IRAM 50.000, cumpliendo además con el ensayo de expansión en sulfato de sodio IRAM 1635. Es decir que el reglamento nacional no admite el agregado de adiciones minerales activas con cementos industriales adicionados. En otras palabras, CIRSOC 201 se aparta del criterio de su modelo ACI.318, el cual sí admite el agregado al hormigón de adiciones minerales activas tanto con cementos industriales puros como adicionados.

Este apartamiento del reglamento representa una restricción muy fuerte dado que en el mercado local actual la disponibilidad de cemento tipo CPN es casi marginal, mientras que la disponibilidad y uso de adiciones minerales activas, como la ceniza volante Matermix, es creciente. Consecuentemente, el enfoque reglamentario merece ser revisado para promover el uso seguro de las adiciones minerales, la durabilidad de las estructuras y la sostenibilidad de la industria de la construcción.

CONSIDERACIONES FINALES

- La bibliografía especializada, los reglamentos y la normativa nacional e internacional reconocen desde hace décadas la capacidad de la ceniza volante para mejorar la resistencia a los sulfatos y lograr estructuras de hormigón más durables.
- La ceniza volante Matermix reúne los requerimientos normativos nacionales y las características necesarias para mejorar notablemente la resistencia del hormigón al ataque de los sulfatos.
- La cantidad de ceniza volante Matermix necesaria para mejorar la resistencia a los sulfatos depende de las características del medio agresivo y de cada conjunto particular de materiales, debiendo siempre ser verificada mediante el ensayo de resistencia a los sulfatos de la norma IRAM 1635.
- La mejora de la resistencia a los sulfatos por agregado de ceniza volante en el hormigón se encuentra muy restringida por el reglamento CIRSOC 201 como consecuencia de la exigua disponibilidad de cemento tipo CPN en el mercado local.
- No existiendo otras directivas nacionales actualizadas con las cuales superar el obstáculo precedente, el “Reglamento para hormigón estructural ACI 318” constituye una referencia inmediata que requiere de una cuidadosa extrapolación para las condiciones locales.

BIBLIOGRAFIA

- [1] American Concrete Institute ACI 232.2R-18, “Use of Fly Ash in Concrete”, 2018.
- [2] American Concrete Institute ACI 201.2R-16, “Guide to durable Concrete”, 2016.
- [3] IRAM 1668, “Puzolanas y Cenizas volantes silíceas. Características y muestreo”, 2015.
- [4] Irassar EF, Di Maio A, Batic OR; Deterioro del hormigón por cristalización de sales; VI Congreso internacional sobre patología y recuperación de estructuras, 2010.
- [5] Mehta PK; Monteiro JM; Concrete; Mc Graw Hill, 2006.
- [6] INTI, “CIRSOC 201, Reglamento Argentino de Estructuras de Hormigón”, 2005.
- [7] Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón (AATH), “Durabilidad del Hormigón Estructural”, 2001.
- [8] González M. A., Irassar E. F. “Las estructuras de hormigón frente al ataque de los sulfatos”. Memoria, XXVII Jornadas sudamericanas de Ingeniería Estructural. Tucumán. Argentina, pp 359-369, 1995.
- [9] Dunstan, E.; Sulfate resistance of fly ash concrete – The R value. Concrete Durability. K and B Mather Intl. Conf., Atlanta, USA, 1987.
- [10] Dunstan, E.; Fly ash and Fly ash Concrete, REC-ERC-82-1, U.S. Bureau of Reclamation, 1984.
- [11] Hansen W.C. Attack on Portland Cement Concrete by Alkali Soils and Waters-A Critical Review, Highway Research Board, 1966.

