

Capacidad de transporte de iones cloruro en hormigones con adiciones minerales usadas en Brasil

M. S. Freitas^{1*} , G. R. Meira^{1,2} 

*Autor de Contacto: mariasilvajin@email.com

DOI: <https://doi.org/10.21041/ra.v13i1.603>

Recibido: 06/05/2022 | Correcciones recibidas: 29/11/2022 | Aceptado: 13/12/2022 | Publicado: 01/01/2023

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue estudiar la capacidad de transporte de iones cloruro en hormigones con adiciones de metacaolín y ceniza volante. Para ello, se realizaron pruebas de resistividad eléctrica superficial y difusión de iones cloruro (NT Build 443). Como resultado, se observó que el uso de las adiciones empleadas fue eficiente para retrasar la entrada de iones cloruro, reduciendo el coeficiente de difusión aparente de cloruros - D_{ns} y aumentando la resistividad eléctrica superficial - ρ en los materiales estudiados. La relación general entre D_{ns} y ρ para los hormigones estudiados puede expresarse mediante $D_{ns} = 2,7E-7 * \rho^{-0,475}$ y la relación entre los cloruros acumulados en el hormigón y la resistividad eléctrica superficial puede expresarse mediante $Cl_{acum} = 4,09-0,20945\rho$.

Palabras clave: hormigón; cloruro; adición; difusión; resistividad.

Citar como: Freitas, M. S., Meira, G. R. (2023), "Capacidad de transporte de iones cloruro en hormigones con adiciones minerales usadas en Brasil", Revista ALCONPAT, 13 (1), pp. 61 – 79, DOI: <https://doi.org/10.21041/ra.v13i1.603>

¹ Universidade Federal de Paraíba – UFPB, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Brasil.

² Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba – IFPB, Departamento de Construção Civil, João Pessoa, Brasil.

Contribución de cada autor

En ese trabajo, la autora M. S. Freitas contribuyó con la idea original con 50%, desarrollo experimental (100%), metodología del trabajo (40%), redacción y discusión de los resultados (70%); el autor G. R. Meira contribuyó con la idea original en 50%, metodología del trabajo con 60%, discusión de los resultados con 30%, supervisión y dirección para el trabajo con 100%.

Licencia Creative Commons

Los derechos de autor (2022) son propiedad de los autores. Este trabajo es un artículo de acceso abierto publicado bajo los términos y condiciones de una licencia internacional Creative Commons Attribution 4.0 International License ([CC BY 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)).

Discusiones y correcciones posteriores a la publicación

Cualquier discusión, incluyendo la réplica de los autores, se publicará en el tercer número del año 2023 siempre y cuando la información se reciba antes del cierre del segundo número del año 2023.

Transport capacity of chloride ions in concretes with mineral additions used in Brazil

ABSTRACT

The objective of this work was to study the chloride ions transport capacity in concretes with additions of metakaolin and fly ash. For this purpose, tests of surface electrical resistivity and chloride ion diffusion (NT Build 443) were performed. As a result, it was observed that the use of the adopted additions was efficient to delay the ingress of chloride ions, reducing the apparent diffusion coefficient of chlorides - D_{ns} and increasing the surface electrical resistivity - ρ in the studied materials. The general relationship between D_{ns} and ρ for the studied concretes can be expressed by $D_{ns} = 2,7E-7*\rho^{-0,475}$ and the relationship between chlorides accumulated into concrete and surface electrical resistivity can be expressed by $Cl_{acum} = 4,09-0,20945\rho$.

Keywords: concrete; chlorides; additions; diffusion; resistivity.

Capacidade de transporte de íons cloreto em concretos com adições minerais usadas no Brasil

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi estudar a capacidade de transporte de íons cloreto em concretos com adições de metacaulim e cinza volante. Para tanto, foram realizados ensaios de resistividade elétrica superficial e difusão de íons cloreto (NT Build 443). Como resultado, observou-se que o uso das adições empregadas foi eficiente para retardar o ingresso de íons cloreto, reduzindo o coeficiente de difusão aparente de cloretos - D_{ns} e aumentando a resistividade elétrica superficial - ρ nos materiais estudados. A relação geral entre D_{ns} e ρ para os concretos estudados pode ser expressa por $D_{ns} = 2,7E-7*\rho^{-0,475}$ e a relação entre os cloretos acumulados no concreto e a resistividade elétrica superficial pode ser expressa por $Cl_{acum} = 4,09-0,20945\rho$.

Palavras-chave: Concreto; cloretos; adições; difusão; resistividade.

Información Legal

Revista ALCONPAT es una publicación cuatrimestral de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción, Internacional, A. C., Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida, Yucatán, C.P. 97310, Tel.5219997385893, alconpat.int@gmail.com, Página Web: www.alconpat.org

Reserva de derechos al uso exclusivo No.04-2013-011717330300-203, eISSN 2007-6835, ambos otorgados por el Instituto Nacional de Derecho de Autor. Editor responsable: Dr. Pedro Castro Borges. Responsable de la última actualización de este número, Unidad de Informática ALCONPAT, Ing. Elizabeth Sabido Maldonado.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor.

La reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación se realiza en apego al código COPE y a la licencia CC BY 4.0 de la Revista ALCONPAT.

1. INTRODUCCIÓN

Con el avance del tema ambiental, el uso de adiciones minerales en matrices cementosas se amplió en los últimos años. En Brasil, además de la adición en los cementos nacionales, su uso se puede comprobar directamente en las dosificaciones de hormigón. Según la normativa Brasileña NBR 16697 (ABNT, 2018), las adiciones pueden ser del tipo puzolánica, carbonato o escoria granulada de alto horno. De esas combinaciones pueden ser producidos cementos que cumplan a los requisitos específicos con bajo calor de hidratación y alta resistencia a los sulfatos, pero todavía no hay cementos con un enfoque específico en la resistencia a la penetración de iones cloruro en el mercado Brasileño, siendo ese uno de los principales responsables por la corrosión de armaduras en estructuras de hormigón armado (Meira e Ferreira, 2019).

El deterioro precoz de estructuras dañadas por la corrosión de armaduras, especialmente aquel desencadenada por los iones cloruro, condujo a grandes esfuerzos de investigación a nivel global, con énfasis a partir de los años 1980. (Andrade, 1997; Cady, 1985; Dal Molin, 1988; Helene, 1993; Cabral, 2000; Meira, 2004). Parte de esas investigaciones tuvo el objetivo de entender el transporte de los cloruro en la matriz de cemento y, por consecuencia, buscar alternativas para retrasar el transporte de iones cloruro hasta la armadura, aumentando así el tiempo de vida útil de las estructuras.

Uno de los medios empleados para mitigar el transporte de los iones cloruro en el hormigón es trabajar con materiales que aumenten la resistencia del hormigón al ingreso de ese agente agresivo, o sea refinando la red porosa de la matriz, o sea por la mayor capacidad de fijación de los cloruro en esa matriz (Figueiredo et al., 2014; Mendes, 2009; Thomas et al., 2012; Zibara et al., 2008).

Teniendo en cuenta que los principales medios de transporte de los iones cloruro del medio externo hacia el interior del hormigón son la absorción capilar y la difusión iónica (Helene, 1993) y que en la mayoría de los casos el transporte por difusión prevalece en las capas más internas del hormigón (Stanish et al. 1997; Ferreira 2015), los ensayos de difusión iónica han sido empleados con regularidad para evaluar la resistencia de las matrices de cemento a la penetración de los iones cloruro (Al-Sodani et al., 2021; Costa e Appleton, 2007; Hansen et al., 2016; Maes et al., 2013).

Ensayos naturales y acelerados de difusión o migración han sido empleados para estudiar la resistencia de diferentes matrices de cemento al ingreso de iones cloruro. La cuantificación de la tasa con la cual el proceso de difusión ocurre es generalmente expresa a través de un coeficiente de difusión. El coeficiente de difusión (D), sin embargo, es resultado de la solución de la 2ª Ley de Fick y asume algunas suposiciones que significan límites en relación al fenómeno real (Crank, 1975).

La Figura 1 presenta datos del coeficiente de difusión obtenidos para el mismo tiempo de curado, los cuales muestran el impacto de la porosidad de los hormigones en la capacidad de transporte de cloruros, indicando que la reducción de la porosidad tiene efecto acentuado en la resistencia a penetración de cloruros. Por otro lado, la Tabla 1 presenta el impacto del contenido de aluminatos – C3A en la capacidad de transporte de matrices con porosidades cercanas, indicando que la formación de cloroaluminatos también tiene un papel importante en la reducción de la capacidad de transporte de cloruros en matrices de cemento.

Aunque los ensayos de difusión hayan sido empleados con regularidad para evaluar a resistencia a penetración de cloruros en matrices de cemento desde hace algún tiempo en Europa, América del Norte y otras regiones, en Brasil esos ensayos todavía no son empleados con regularidad. Por otra parte, el tiempo involucrado en la realización de esos ensayos hizo con que alternativas fueran buscadas en los últimos años. En ese contexto, está el ensayo de resistividad eléctrica superficial, que es un ensayo de aplicación instantánea y tiene buena relación con el ensayo de difusión de iones cloruro. Ese tipo de aplicación del ensayo de resistividad eléctrica superficial puede ser observado de forma más presente en la última década en los trabajos publicados por la

investigadora Carmen Andrade (Andrade, 2018; Andrade et al., 2014; Andrade e D’Andrea, 2011). La “Figura 2” ejemplifica la buena relación entre el ensayo de resistividad eléctrica superficial y la difusividad de iones cloruro.

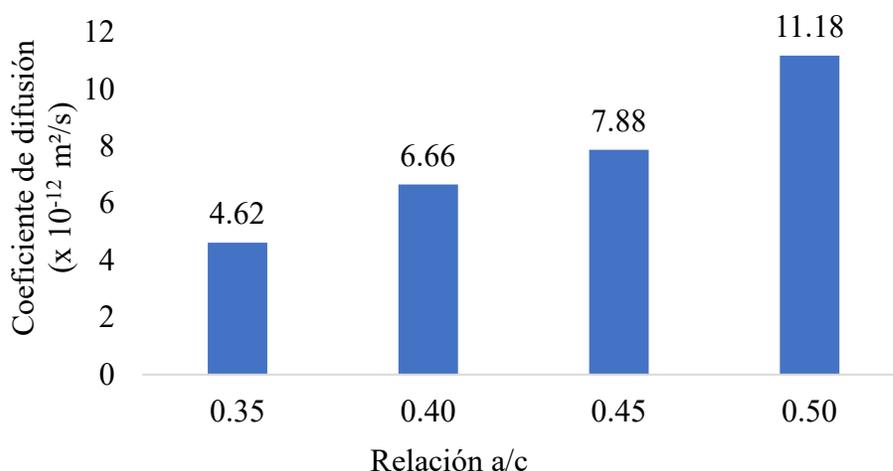


Figura 1. Relación entre relación a/c y el coeficiente de difusión de hormigones
Fuente: Valipour *et al.* (2013)

Tabla 1. Relación entre contenido de aluminatos y tiempo de iniciación de la corrosión con distintos contenidos de C₃A hormigones

Contenido de C ₃ A	Relación a/c	% de cloruros libres	Tiempo de iniciación de la corrosión (días)
2%	0,5	86%	96
9%		58%	163
11%		51%	180
14%		33%	228

Fuente: Rasheeduzzafar, *et al.* (1990)

Las adiciones minerales activas (puzolanas) son conocidas por proporcionaren un refinado del sistema de poros al hormigón y algunas de ellas producen una mayor capacidad de fijación de los cloruros a la matriz de cemento (Moffatt e Thomas, 2018; Meira, 2017). Generalmente, el uso de adiciones puzolánicas activas como ceniza volante, metacaolín, humo de sílice y ceniza de la cascara de arroz resultan en la reducción de la porosidad de la matriz y, dependiendo de su composición, también incrementan la capacidad de fijación de los cloruros a la matriz de cemento (Al-Sodani *et al.*, 2021; Thomas *et al.*, 2012), ayudando en la reducción de la velocidad de transporte del agente agresivo.

Teniendo en cuenta que, cada una de esas adiciones presenta un impacto particular en el comportamiento del hormigón respecto al transporte de iones cloruro en función de su actividad puzolánica y de su composición química, ellas pueden conducir estructuras de hormigón expuestas a ambientes marinos a distintos desempeños.

Delante de eso, ese estudio evalúa la capacidad de transporte de iones cloruro en hormigones producidos con adiciones puzolánicas producidas en Brasil, en especial la ceniza volante y el metacaolín, considerando ensayos de difusión natural de iones cloruro y de resistividad eléctrica superficial en ambiente de laboratorio.

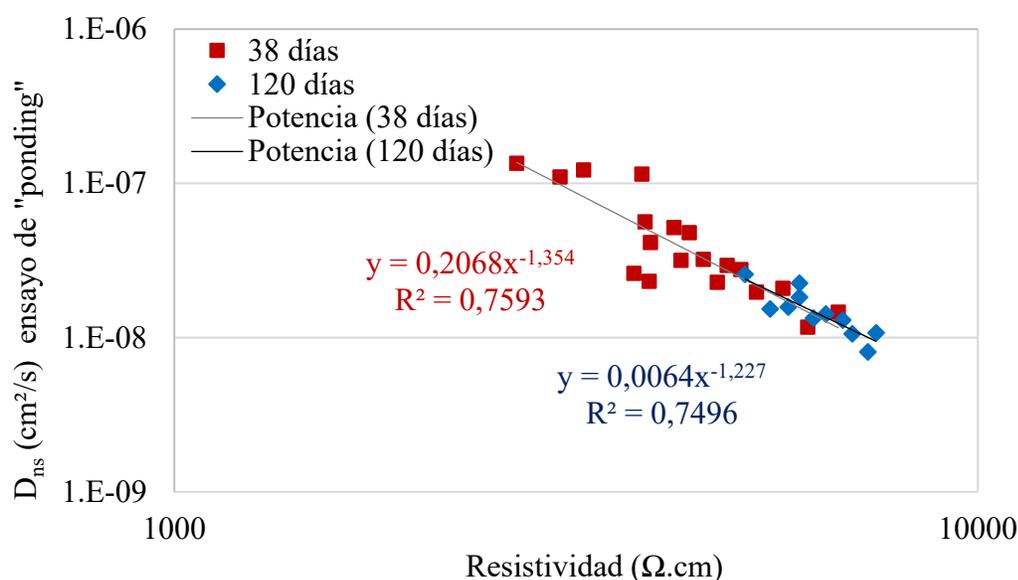


Figura 2. Relación entre resistividad eléctrica y difusividad de iones cloruro

 Fuente: Andrade *et al.* (2014)

2. PROGRAMA EXPERIMENTAL

Hormigones con relación agua/aglomerante de 0,45 y 0,55 fueron empleados en el presente estudio. Para cada relación agua/aglomerante fueron empleadas dosificaciones con cemento de alta resistencia a primeras edades (CPV ARI), metacaolín (MK), ceniza volante (CV) resultando en las mezclas presentadas en la Tabla 2.

Tabla 2. Dosificaciones de hormigón empleadas en ese trabajo

Mezcla	CP V ARI (Kg)	MK (Kg)	CV (Kg)	Relación a/agl	Arena (Kg)	Grava (Kg)	Água (Kg)	Aditivo (%)
REF 055	367	-	-	0,55	837	977	202	-
CP V MK 055	330	37	-	0,55	837	977	202	0,3
CP V CV 055	275	-	92	0,55	837	977	202	0,3
REF 045	464	-	-	0,45	754	939	213	0,3
CP V MK 045	417	47	-	0,45	754	939	213	0,4
CP V CV 045	348	-	116	0,45	754	939	213	0,2

Seis mezclas de hormigón fueron hechas siendo: REF la mezcla de referencia, MK la mezcla con 10% de metacaolín sustituyendo el cemento y CV la mezcla con 25% de ceniza volante sustituyendo el cemento. Esas sustituciones fueron hechas en masa.

El agregado fino fue una arena mediana de río con diámetro máximo ($D_{m\acute{a}x}$) de 4,75 mm y módulo de finura de 2,76. El agregado grueso fue una grava granítica con diámetro máximo de 19 mm y módulo de finura de 7,14. Respecto a los finos (cemento y puzolana), el diámetro promedio (D_{med}) fue de 8,27 μm para el cemento CP V, 14,83 μm para el metacaolín y 39,23 μm para la ceniza volante obtenido por el ensayo de difracción a laser, por el método seco, en el rango de 0,10 μm a 500 μm

La Figura 3 muestra la distribución granulométrica de los agregados y de los finos empleados.

Observase que la ceniza volante presenta una granulometría superior al cemento CPV y al MK. Neto (2018), trabajando con cenizas de la misma región, para obtener una finura cercana a la del cemento hizo una molienda por 10 minutos y obtuvo un Dmed de 27,18 μm . En ese estudio, se utilizó la ceniza del mismo modo como fue recibida. No fue realizado proceso de fragmentación, resultando en granulometría superior a los otros finos. El aditivo empleado fue un superplastificante del tipo policarboxilato, libre de cloruros.

Además del ensayo de granulometría fueron hechos ensayos de fluorescencia de radios X (FRX) para todos los finos y de difracción de radios X (DRX) para las adiciones puzolánicas, cuyos resultados están en la Tabla 3 y Figura 4, respectivamente.

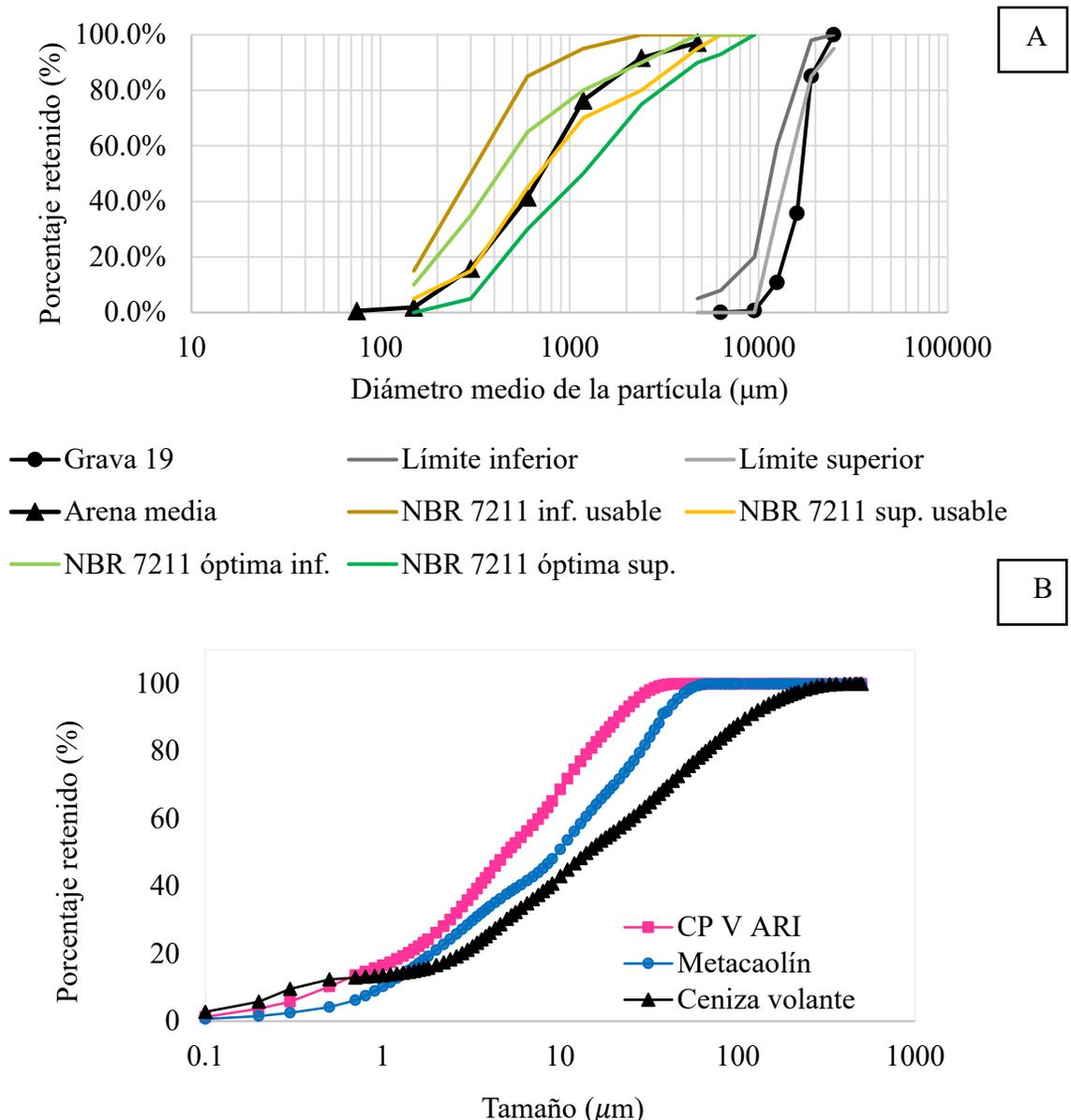


Figura 3. Distribución granulométrica de los agregados (A) y del cemento y adiciones (B)

En la Figura 4 (A) observase los picos cristalinos de Cuarzo, Mulita, Hematita y Calcita, con un halo amorfo entre 15° y 30°, lo que indica cierta cantidad de material amorfo. En la Figura 4 (B) fueron identificados picos de Cuarzo, Bornita y Diamonita, con un discreto halo amorfo entre 20° y 30°. A pesar de que MK haya presentado halo amorfo menor que la CV, según la normativa Brasileña NBR 5751 (ABNT, 2015) la actividad puzolánica del MK fue significativamente

superior a la de la CV. Según la normativa NBR 12653 (ABNT, 2015) el material es considerado puzolánico cuando la suma de los óxidos de silicio, aluminio e hierro es superior a 70 %. De acuerdo con los datos presentados en la Tabla 3 el resultado de esa suma fue 89,41 % para la ceniza volante y 95,31 % para el metacaolín. Ese aspecto, sumado a la menor finura del MK, es una explicación para el resultado de la puzolanicidad del MK haber sido superior a la da CV.

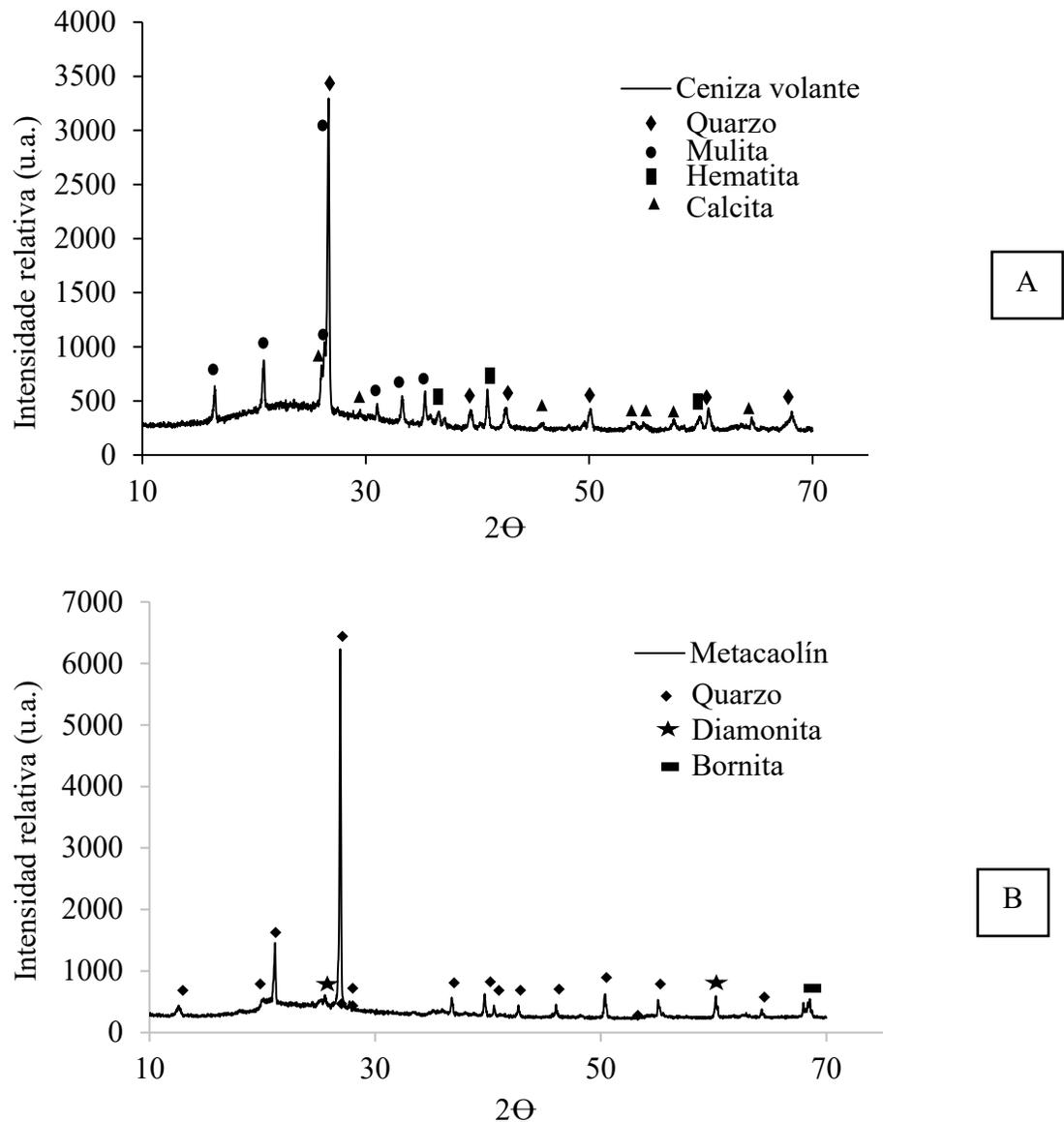


Figura 4. Difractograma de radios X de las adiciones puzolánicas (A) ceniza volante, (B) metacaolín

Tabla 3. Composición química de los finos

Muestras	CaO (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	SrO (%)	ZnO (%)	ZrO ₂ (%)	total
CP V ARI	75,44	12,56	5,10	4,23	2,11	0,15	0,15	0,06	0,03	100
Metacaolín	0,82	49,74	6,79	38,78	1,27	0,05	0,05	0,26	0,26	100
Ceniza volante	3,08	52,57	9,10	27,74	5,54	0,05	0,05	0,09	0,22	100

Para cada dosificación evaluada fueron moldeados 16 probetas cilíndricas con dimensiones de 100 mm de diámetro e 200 mm de altura. Cinco de esas probetas fueron usadas para ensayos de difusión de iones cloruro, según la normativa NT BUILD 443 (1995), 6 probetas fueron usadas para ensayos de resistencia a compresión (ABNT – NBR 7215, 2019), 2 probetas fueron usadas para el ensayo de absorción de agua por inmersión (ABNT – NBR 9778, 2005) y 3 probetas fueron usadas para el ensayo de resistividad eléctrica superficial por el método de Wenner. Las probetas fueron desmoldeadas 24 h después del moldeo, identificadas y curadas por 28 días en ambiente con temperatura 25 ± 2 °C y humedad relativa superior a 95%.

Después del curado, las probetas fueron preparadas para exponerse al medio agresivo, con la presencia de iones cloruro, según los procedimientos especificados en la NT Build 443. En la Figura 5 se presenta un esquema del procedimiento de preparo de las probetas y del local de exposición a los cloruros.

Las probetas fueron cortadas al medio para atender a las dimensiones exigidas en normativa, es decir 100 mm de diámetro y 100 mm de altura (b), en seguida fueron saturadas en disolución de hidróxido cálcico ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) con cerca de 3 g/l, hasta alcanzar una masa estable. Cuando alcanzada la masa estable, las probetas fueron pintadas con resina epoxi (c), dejando libre solamente la superficie superior de la probeta, permitiendo simular la difusión unidireccional de los iones cloruro. Después de esa etapa de preparación, las probetas fueron inmersas en una disolución de cloruro sódico (NaCl) con concentración de 2,8 M (165 g/l ± 1) (d) y temperatura de 23 ± 2 °C por 90 días.

Al final de ese período, muestras en polvo fueron extraídas de las probetas para obtención de perfiles de cloruros. Esas muestras fueron extraídas en las profundidades: 0-1 mm, 1-3 mm, 3-5 mm, 5-8 mm, 8-12 mm, 12-16 mm, 16-20 mm, 20-25 mm y 25-30 mm. Esas muestras fueron obtenidas por medio de cortes sucesivos de las probetas paralelos a la cara expuesta a la disolución de NaCl . Se empleó un disco con diamante para los cortes, mortero para finalizar la pulverización de las muestras y se usó un imán para garantizar la retirada de alguna partícula de acero proveniente del disco de corte.

Con el material en polvo, se hizo el análisis de la concentración de iones cloruro libres y totales por titulación potenciométrica, según los procedimientos descritos por RILEM (TC 175-TMC, 2002^a, 2002^b). Para la realización de las titulaciones fueron adoptadas las recomendaciones de la normativa ASTM C114 - 03 (2007).

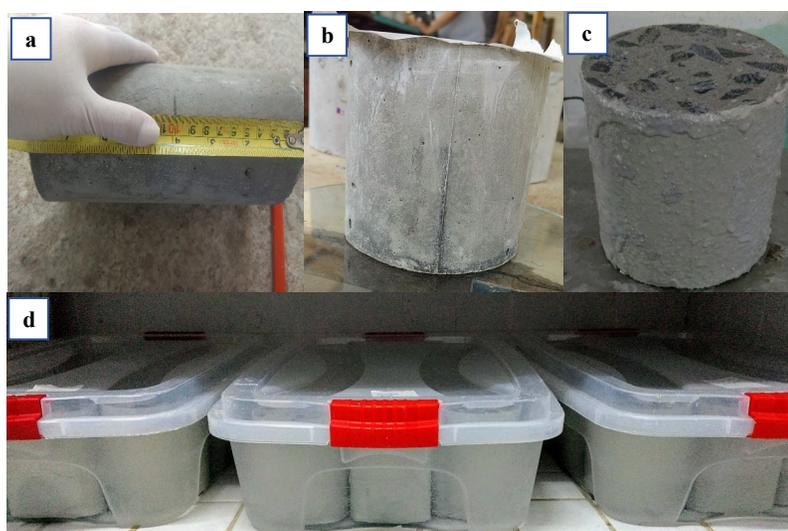


Figura 5. Procedimiento de preparo de las probetas según NT BUILD 443: (a) marca en la probeta para la dimensión requerida (100 mm de diámetro por 100 mm de altura); (b) probetas listas para aislamiento con epoxi; (c) probetas listas para inmersión en disolución de cloruro

sódico (2,8 M); (d) probetas expuestas a disolución con cloruros

Con los valores de concentración y sus respectivas profundidades, fueron realizados ajustes de la Ecuación (1) – solución de la segunda ley de Fick – a los datos experimentales para determinar la concentración superficial de cloruros – C_s y el coeficiente de difusión aparente – D_{ns} .

$$C(x, t) = C_s - (C_s - C_i) \operatorname{erf} \frac{x}{\sqrt{4 \cdot D_{ns} \cdot t}} \quad (1)$$

Dónde: $C(x, t)$: concentración de cloruros en la profundidad x y en el tiempo t (% de la masa del aglomerante); x : profundidad paralela al flujo de ingreso de cloruros (cm); t : el periodo de exposición a la disolución (s); C_i : concentración inicial de cloruros en el interior del hormigón (% de la masa del aglomerante); C_s : concentración de cloruros en la superficie del hormigón (% de la masa del aglomerante); erf : función error de Gauss; D_{ns} : coeficiente de difusión en el estado no estacionario en el tiempo t (cm^2/s).

Los ensayos de resistencia a compresión fueron realizados en las edades de 28 y 90 días; los ensayos de absorción de agua por inmersión a los 90 días y los ensayos de resistividad eléctrica superficial a los 28, 90 y 154 días.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Características generales

La Figura 6 presenta los valores promedios de resistencia a compresión a los 28 y 90 días. Se nota el efecto de la reducción de la relación a/agl y de la edad en la resistencia a compresión, con un incremento de la resistencia con la reducción de la relación a/agl y entre 28 y 90 días.

Evaluando el impacto de las adiciones minerales, observase que las mezclas con MK y CV presentaron, en general, resistencias inferiores a los hormigones de REF. En ese caso, puede haber ocurrido la influencia de la mayor reactividad del cemento CP V, generando mayores resistencias iniciales aliado a una reactividad más lenta de las adiciones minerales, haciendo con que las mezclas con adiciones necesiten de edades superiores a 90 días para que la acción puzolánica de las adiciones pueda generar mayores resistencias.

Otros investigadores como Cheng *et al.*, (2017) Liu *et al.*, (2014) y Liu *et al.*, (2016), obtuvieron resultados que se acercan, con reducción de 23 % y 15 % para hormigones con sustitución de 15% del cemento por ceniza volante, en masa, para la relación a/agl 0,47. Figueiredo *et al.* (2014) al investigar la contribución del metacaolín frente a la acción dañosa de los cloruros obtuvo reducción de 7% en la resistencia a compresión a los 90 días con sustitución de 10% de cemento por metacaolín y relación a/agl 0,60.

En la Figura 7 son presentados los valores promedios de 2 probetas para el ensayo de absorción de agua por inmersión y índice de vacíos obtenidos por medio del ensayo descrito en la normativa NBR 9778 (ABNT, 2005). Según esa normativa, el índice de vacíos es la relación entre el volumen de poros permeables y el volumen total de la muestra. Para eso, es esperado que, lo mayor que sea el índice de vacíos, mayor es la capacidad de absorción de la muestra.

Es conocido que el uso de adiciones minerales en la mistura cambia la estructura de poros y la porosidad de la mistura. En esa investigación, muestras sin la presencia de adición puzolánica presentaron menores índices de vacíos y mayores resistencias a la compresión. En ese sentido, la edad de 90 días puede haber sido insuficiente para que el efecto puzolánico haya se manifestado en su totalidad, respecto a la porosidad. Ese comportamiento es corroborado por la mayor granulometría de las adiciones minerales estudiadas y los halos amorfos menos contundentes presentados en los difractogramas de Figura 4.

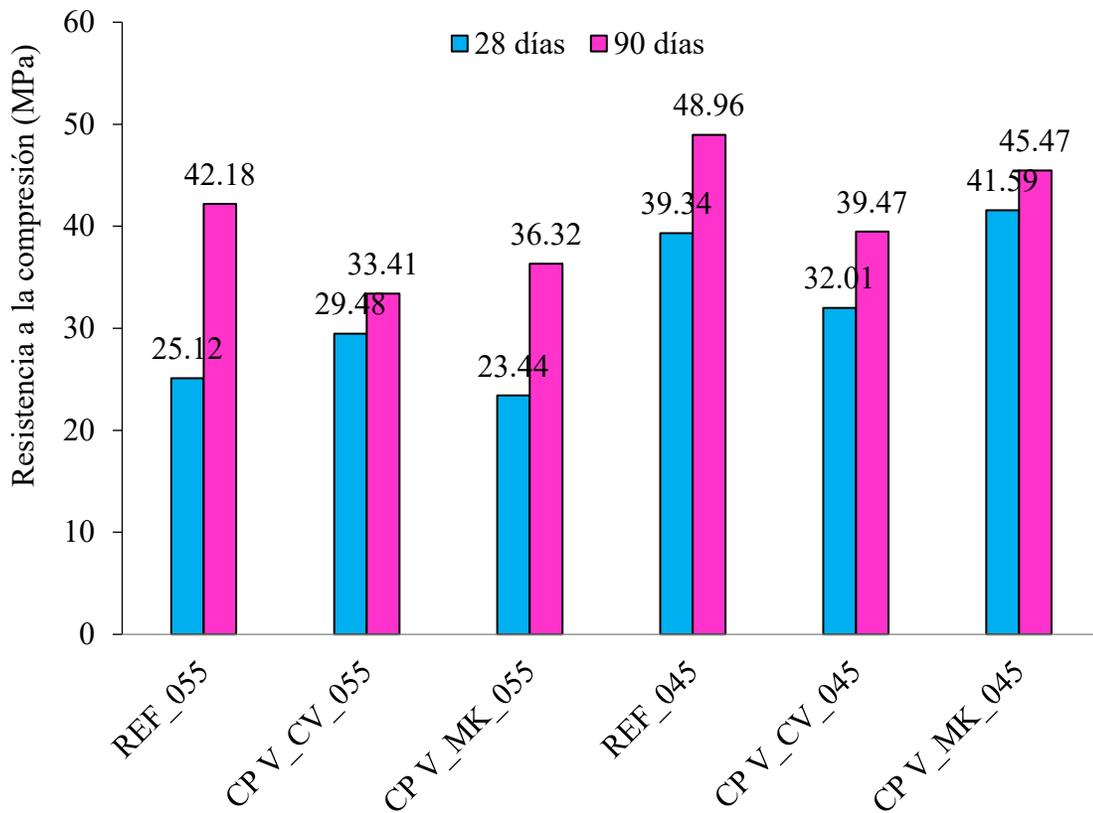


Figura 6. Resistencia a la compresión de los hormigones estudiados – 28 y 90 días

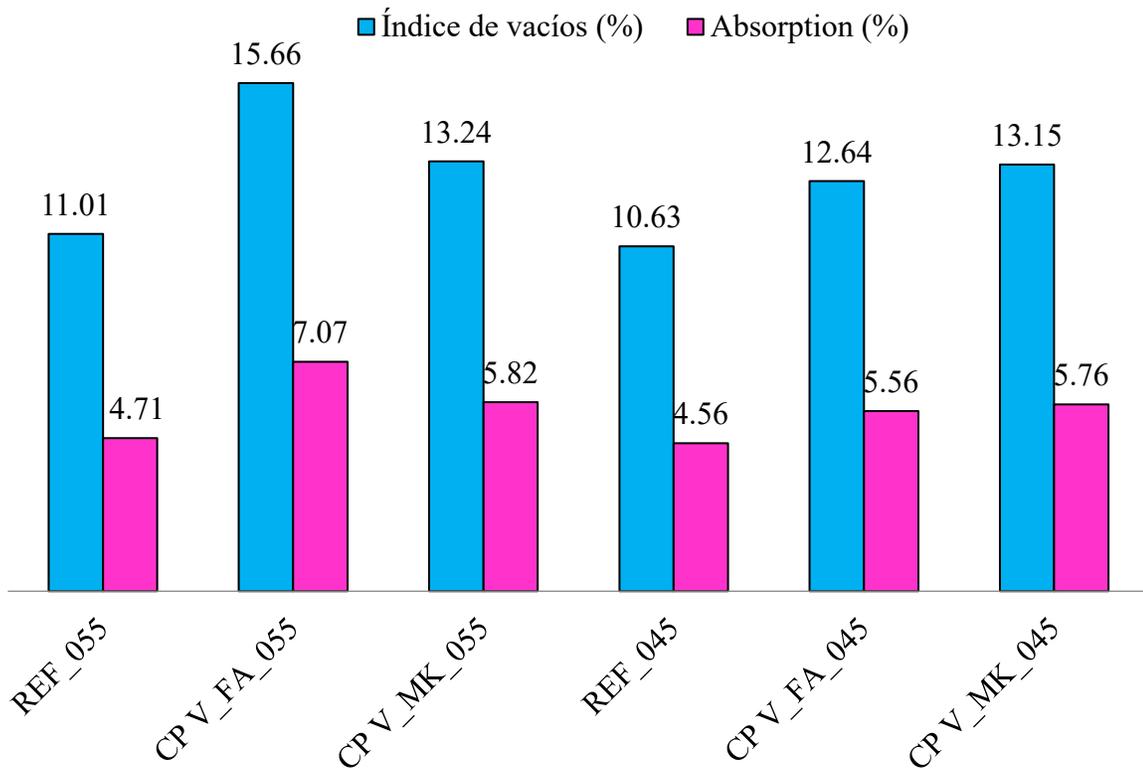


Figura 7. Absorción e índice de vacíos (%) para los hormigones estudiados – 90 días

3.2. Resistividad eléctrica y transporte de masa

Respecto a la resistividad eléctrica, según Andrade y D'Andrea (2011), hormigones menos porosos presentan mayor resistividad eléctrica. De acuerdo con Santos (2006) la resistividad es extremadamente sensible a la microestructura de la matriz y factores relacionados a la estructura de los poros, concentración iónica y composición del agua presente en los poros, además de las condiciones ambientales, reflejan directamente en la resistividad.

Los resultados del ensayo de resistividad para los hormigones estudiados a lo largo del tiempo son presentados en la Figura 8. Estos resultados son un promedio de 3 probetas, con un total de 18 medidas.

El empleo de las adiciones puzolánicas en las mezclas de hormigón resultó en mayores resistividades, con tendencia de crecimiento logarítmico para todos los hormigones, con r^2 superiores a 0,66. Otros autores ya habían comentado respecto al incremento de la resistividad eléctrica en hormigones con adiciones puzolánicas (Abreu, 1998; Gans *et al.*, 2017; Medeiros-Junior *et al.*, 2014; Medeiros-Junior y Gans, 2017; Santor *et al.*, 2012). Entre los principales puntos considerados están: refinamiento de los poros, el incremento de la tortuosidad y la reducción de iones en la disolución de los poros. En el caso específico de las adiciones trabajadas en esa investigación, los dos primeros efectos deben haber sobresalido.

Considerando el transporte de masa, la porosidad total y principalmente la estructura porosa de la matriz son factores que influyen la velocidad de transporte de agentes agresivos en la matriz.

En la Figura 9 son presentados los resultados obtenidos para los perfiles de cloruros libres y totales para todas las mezclas investigadas. Cada perfil presentado representa el promedio de resultados obtenidos para 3 probetas.

En los hormigones con relación a/agl 0,45 fueron obtenidos contenidos de cloruros (libres y totales) menores que para los hormigones con relación a/agl 0,55. Ese resultado ya era esperado y está relacionado al menor índice de vacíos de las mezclas con menor relación a/agl, lo que indica muestras con mayor compacidad y que refleja directamente en mayor resistividad eléctrica superficial. Según Andrade (2018), la resistividad está relacionada con la capacidad de transporte de iones. Cuanto mayor la resistividad menor será la capacidad de transporte de agentes agresivos en el interior del hormigón.

Cuando comparados los perfiles de cloruros libre y totales, notase una diferencia entre las concentraciones obtenidas, lo que se explica por la fijación de cloruros en la matriz de cemento. Según Luping e Nilsson (1993) los iones cloruro cuando presentes en la matriz de cemento pueden estar en la forma de cloruros libres o fijados en la matriz (física o químicamente).

Respecto al uso de adiciones puzolánicas en sustitución a masa de cemento, notase que, para los hormigones de relación a/agl 0,55 hay una reducción en las concentraciones de cloruros libres y totales, principalmente para el hormigón CP V_MK. En relación a la relación a/agl 0,45, no hubo una reducción para concentración de cloruros totales en las capas más superficiales, principalmente para la mezcla CP V_CV. Sin embargo, los perfiles con adiciones puzolánicas presentan disminución más acentuada de las concentraciones, lo que refleja en su menor capacidad de transporte. Ese comportamiento se traduce a un menor coeficiente de difusión de cloruros y una menor cantidad de cloruros acumulados en el hormigón. La mayor capacidad de fijación de cloruros de las mezclas de hormigón con adición puzolánica corrobora los resultados encontrados en los perfiles, lo que se puede atribuir a la mayor cantidad de alúmina en las adiciones empleadas (Tabla 3).

Para la obtención de los coeficientes de difusión y de la concentración superficial, fueron realizadas regresiones empleando la Ecuación (1) y los datos experimentales. Los resultados de los ajustes están en la Tabla 4 y consideran los contenidos de cloruros totales.

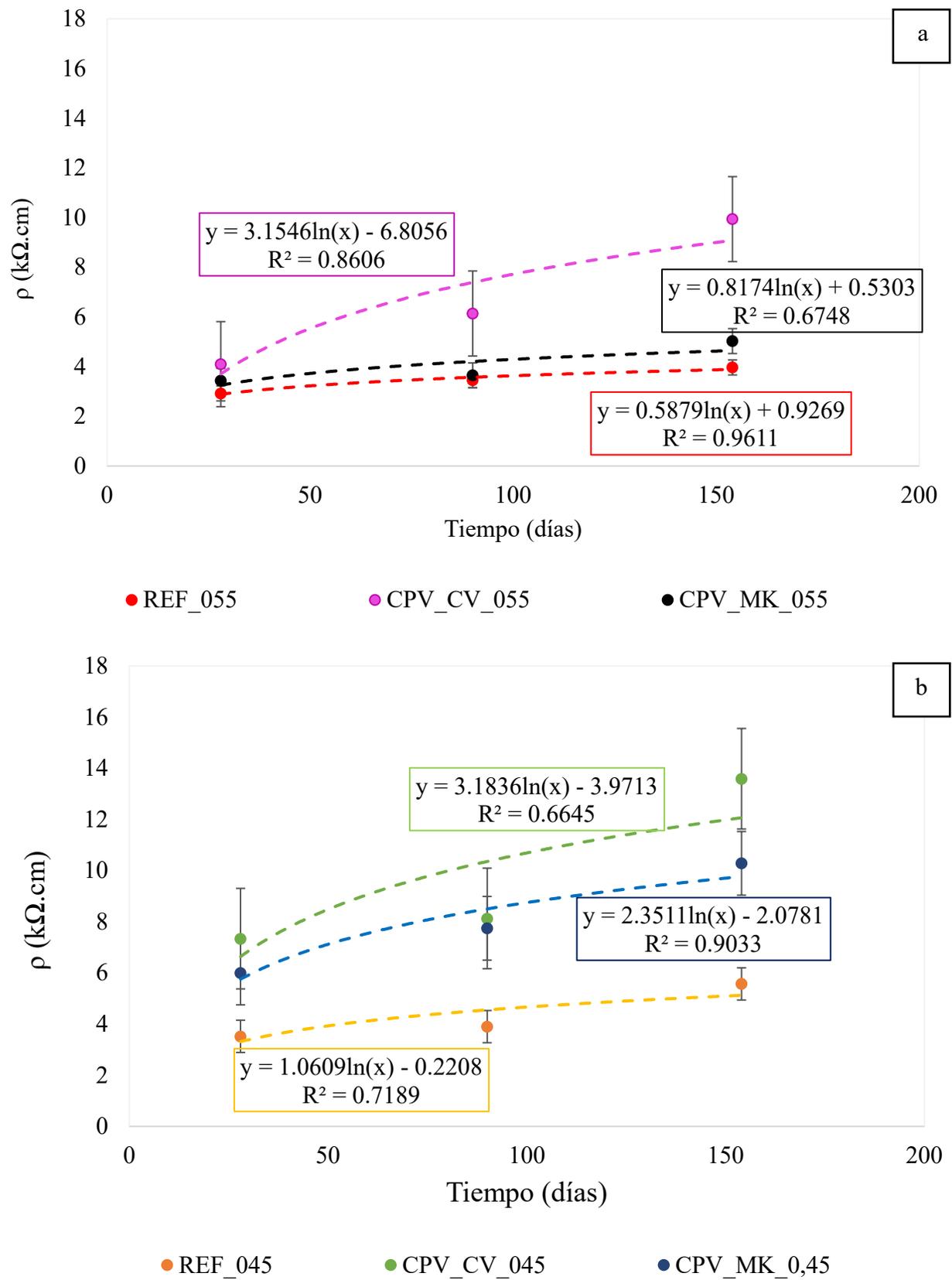


Figura 8. Resultados de la resistividad eléctrica para los hormigones estudiados a lo largo del tiempo: (a) mezclas con relación a/a_{gl} 0,55 y (b) mezclas con relación a/a_{gl} 0,45

Tabla 4. Coeficiente de difusión y concentración superficial de iones cloruro para las mezclas estudiadas al final del ensayo de difusión

Mezcla	C_s (% masa de aglomerante)	D_{ns} (cm^2/s)	R^2	Cloruros totales acumulados (% masa de aglomerante. cm)
REF 055	3,284	1,47E-07	0,98	3,71
CP V MK 055	2,941	1,00E-07	0,98	2,77
CP V CV 055	2,830	1,80E-07	0,94	3,28
REF 045	2,602	1,77E-07	0,96	3,28
CP V MK 045	2,653	8,51E-08	0,99	2,11
CP V CV 045	2,607	7,17E-08	0,98	2,46

Al evaluar C_s teniendo en cuenta la relación a/agl se tiene claro que los hormigones con mayor relación a/agl presentan mayor C_s . Según Meira *et al.* (2020), C_s presenta una tendencia de aumentar en hormigones más porosos. Cuando evaluadas las adiciones puzolánicas, los hormigones con la presencia de metacaolín presentaron mayor C_s para relaciones a/agl 0,55 y prácticamente igual a la relación a/agl 0,45, cuando comparado a los hormigones con la presencia de ceniza volante. Ese comportamiento se explica por su mayor capacidad de fijación de cloruros, expresa por el mayor contenido de alúmina (Tabla 3).

Respecto al coeficiente de difusión, observase que hubo una reducción de D_{ns} para los hormigones con adición puzolánica para relaciones a/agl 0,45, cuando comparados al hormigón de referencia, como se ve en la Tabla 4. Ese comportamiento refleja el refinamiento de los poros y el aumento de la capacidad de fijación de cloruros en la matriz y esa es sutilmente más alta para los hormigones con metacaolín, lo que resulta en menores D_{ns} para esas mezclas, incluso para las mezclas con relación a/agl 0,55.

La capacidad de fijación de iones cloruro a la matriz de cemento generalmente es expresa a través de una isoterma. Sin embargo, también se puede evaluar ese efecto por medio de la fracción de cloruros combinados en los perfiles obtenidos. Esa relación es presentada en la Tabla 5 y corresponde a la relación entre el total de cloruros combinados y el total de cloruros totales acumulados en cada perfil. A partir de estos resultados, se observa que la capacidad de fijación de los iones cloruro, para los hormigones con metacaolín se sobresale. La ceniza volante también incrementa la capacidad de fijación de cloruros, con especial atención para la mezcla con a/agl de 0,45.

Teniendo en cuenta la relación entre la resistividad eléctrica superficial y el transporte de masa, la Figura 10 representa ese comportamiento considerando las distintas mezclas de hormigón. Se nota que esa relación puede ser expresa por la Ecuación (2). Según Andrade *et al.* (2014) relaciones entre la resistividad y difusividad de cloruros pueden ser obtenidas más rápido a través de medidas de resistividad y de la Ecuación (2), donde D_{ns} representa el coeficiente de difusión aparente. K es una constante que depende de la concentración de la disolución empleada, ρ es la resistividad aparente del hormigón y a es un exponente que depende de la capacidad de fijación de cloruros a la matriz.

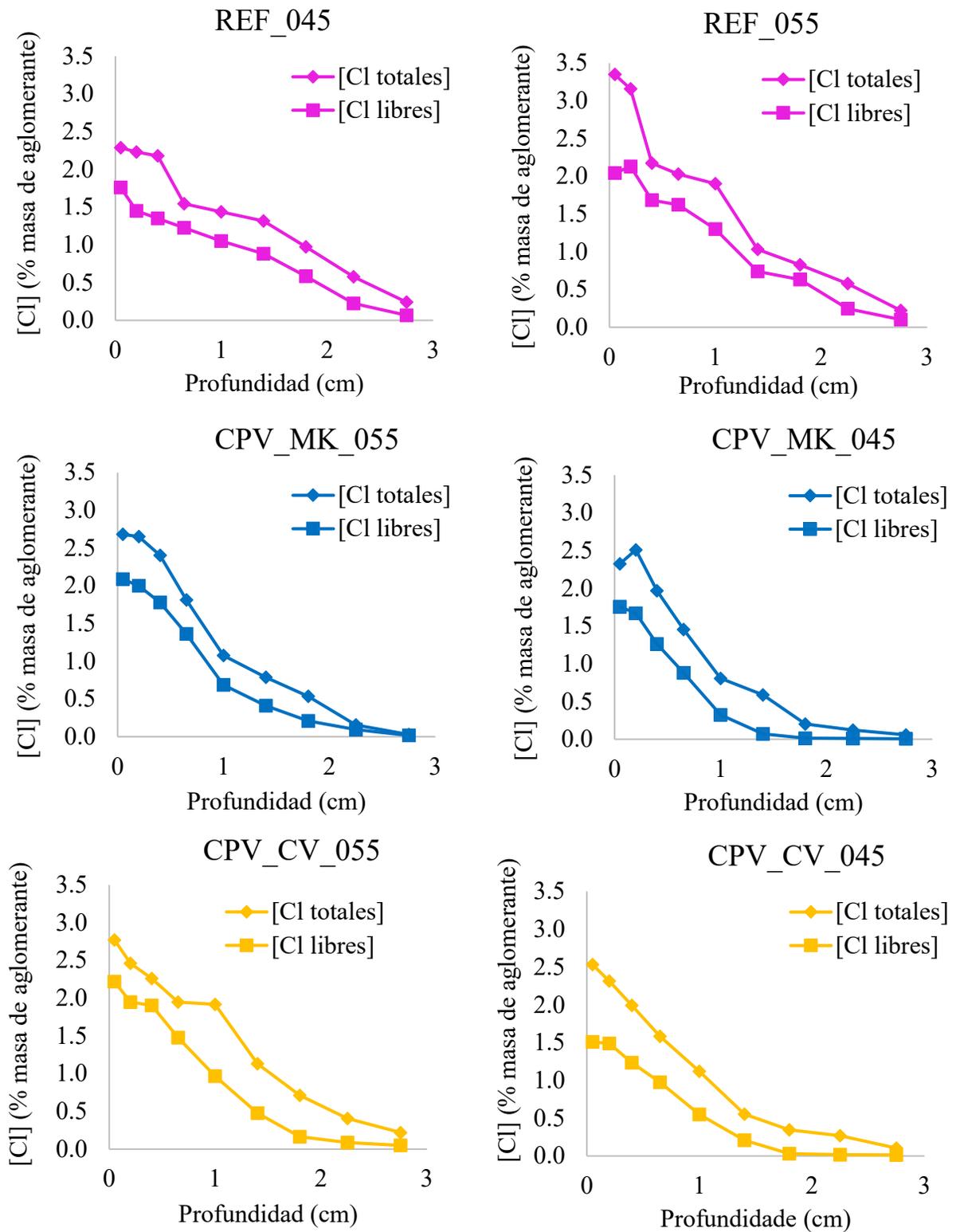


Figura 9. Perfiles de cloruros libres y totales para las mezclas de hormigón estudiadas

Tabla 5. Fracción de cloruros combinados para cada mezcla en los perfiles obtenidos

Mezcla	Cloruros totales acumulados (% masa de aglomerante. cm)	Cloruros combinados acumulados (% masa de aglomerante. cm)	Fracción de cloruros combinados (%)
REF 055	3,71	1,13	30,44
CP V MK 055	2,77	0,91	32,65
CP V CV 055	3,28	0,98	29,78
REF 045	3,28	0,97	29,57
CP V MK 045	2,11	0,82	38,86
CP V CV 045	2,46	1,23	50,02

$$D_{ns} = K/\rho^a \tag{2}$$

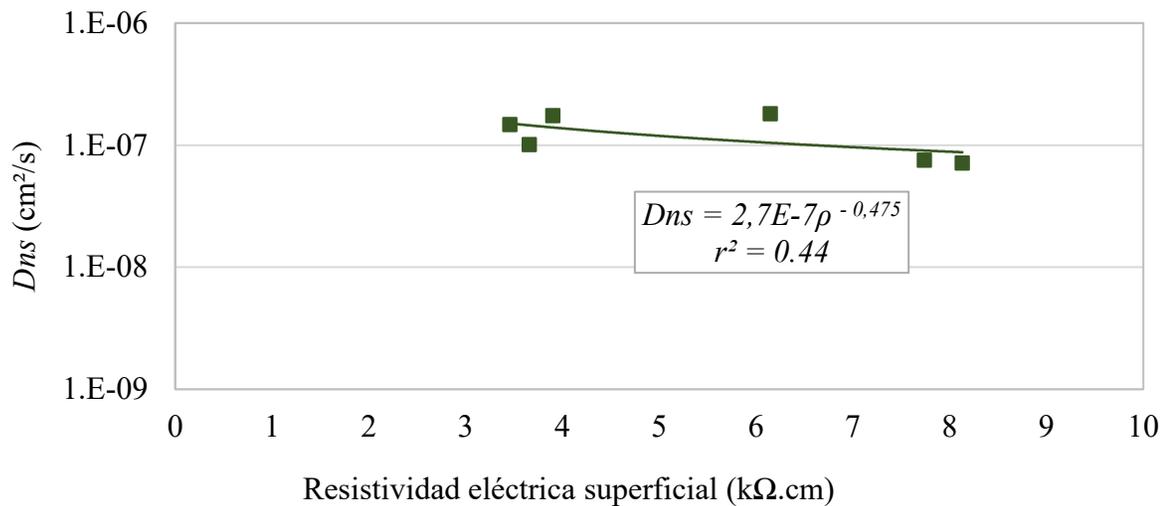


Figura 10. Relación entre D_{ns} y resistividad eléctrica superficial

Observarse en la Figura 10 que el coeficiente de determinación es relativamente bajo, lo que puede ser atribuido a las diferencias entre las mezclas de hormigón y sus capacidades de fijación de cloruros, así como al hecho de que las diferencias de resistividad entre los hormigones son mucho menores que aquellas presentadas en la Figura 2. Una otra manera de acercarse a la relación entre el transporte de cloruros y la resistividad es por medio de la relación entre el total de cloruros acumulados en el hormigón y la resistividad. Eso puede ser visto en la Figura 11, que presenta una relación lineal entre esas dos variables.

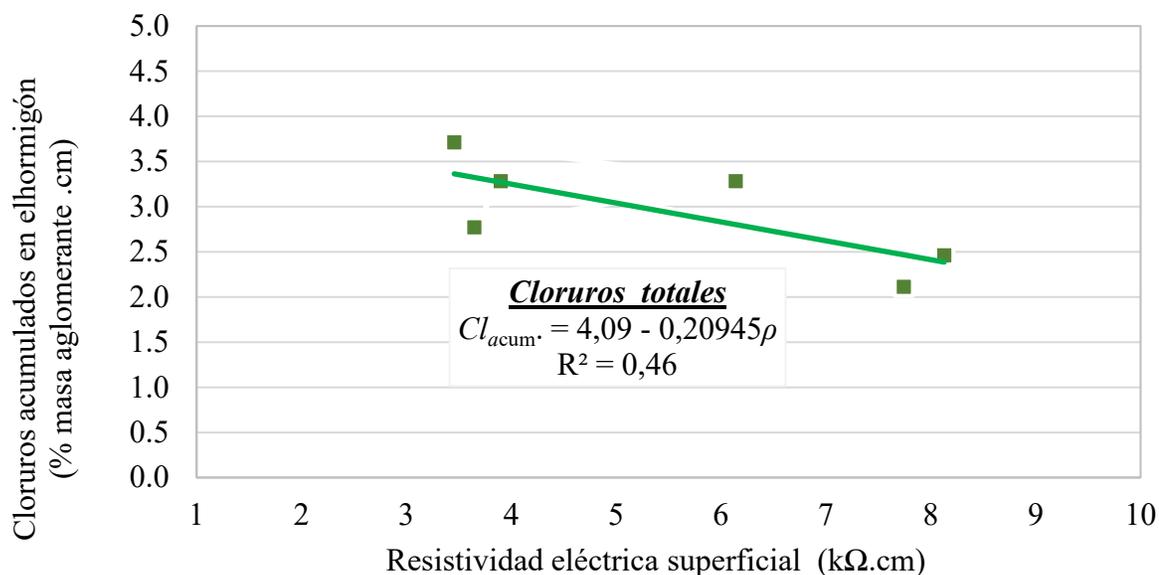


Figura 11. Relación entre cloruros acumulados en el hormigón y resistividad eléctrica superficial

4. CONCLUSIONES

Delante del contenido expuesto, se pueden sacar las siguientes conclusiones:

- Sustituciones de 10% y 25 % del cemento, en masa, por metacaolín y ceniza volante, respectivamente se muestran eficientes para retardar el ingreso de iones cloruro en los hormigones estudiados, lo que resulta en menor coeficiente de difusión y menos acúmulo de cloruros en esas matrices. En hormigones con menor relación a/agl esas reducciones son más acentuadas;
- El aumento de la capacidad de fijación de iones cloruro en las matrices con adiciones tiene un papel significativo en la reducción del transporte de masa;
- El efecto de la reducción de la relación a/agl combinado con las adiciones minerales resultaron en hormigones con mayor resistividad eléctrica superficial, lo que resulta en mayor resistencia al transporte de iones;
- La relación general entre D_{ns} y resistividad eléctrica superficial para los hormigones estudiados puede ser expresada por $D_{ns} = 2,7E-7 * \rho^{-0,475}$ para D_{ns} en cm^2/s y ρ en $k\Omega.cm$. La relación entre los cloruros acumulados en el hormigón y la resistividad eléctrica superficial puede ser expresada por $Cl_{acum} = 4,09 - 0,20945\rho$, para Cl_{acum} en % masa aglomerante .cm y ρ en $k\Omega.cm$.

5. REFERENCIAS

- Abreu, A. G. (1998), "Efeito das adições minerais na resistividade elétrica de concretos convencionais", Dissertação de mestrado em engenharia civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.p. 142.
- Al-Sodani, K. A., Al-Zahrani, M. M., Maslehuddin, M., Al-Amoudi, O. S. B., Al-Dulaijan, S. U. (2021), *Chloride diffusion models for Type I and fly ash cement concrete exposed to field and laboratory conditions*. Marine Structures. 76: 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.marstruc.2020.102900>.
- Andrade, C. e D'Andrea, R. (2011), *La resistividad eléctrica como parámetro del control del hormigón y de su durabilidad*. Revista ALCONPAT. 1(2):90-98.

<https://doi.org/10.21041/ra.v1i2.8>.

Andrade, C., N. Rebolledo, Castillo, A., Tavares, F., Pérez, R., Baz, M. (2014), *Evaluación de mezclas de hormigón para el nuevo canal de Panamá mediante la medida de la resistividad y de la resistencia a la difusión de cloruros*. Revista ALCONPAT. 4:100–115.

<https://doi.org/10.21041/ra.v4i2.1>

Andrade, C. (2018), *Design and evaluation of service life through concrete electrical resistivity*. Revista ALCONPAT. 8(3):264–279. <https://doi.org/10.21041/ra.v8i3.349>.

Andrade, J. J. De O. (1997), "*Durabilidade das estruturas de concreto armado: análise das manifestações patológicas nas estruturas no estado de Pernambuco*", Dissertação de mestrado em engenharia civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 151.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. (2005). *NBR 9778: Argamassa e concreto endurecidos - determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica*. Rio de Janeiro.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. (2015). *NBR 12653: Materiais Pozolânicos - Requisitos*. Rio de Janeiro.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. (2015). *NBR 5751: Materiais pozolânicos - Determinação da atividade pozolânica com cal aos 7 dias*. Rio de Janeiro.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. (2018). *NBR 16697: Cimento Portland - Requisitos*. Rio de Janeiro.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. (2019). *NBR 7215 - Cimento Portland — Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos*. Rio de Janeiro.

ASTM International. (2007). *ASTM C 114-07: Standard test methods for chemical analysis of hydraulic cement*. Disponível em:

https://www.academia.edu/43310619/Standard_Test_Methods_for_Chemical_Analysis_of_Hydraulic_Cement_1. Acessado em: 09-02-22.

Cabral, A. E. B. (2000), "*Avaliação da eficiência de sistemas de reparo no combate à iniciação e à propagação da corrosão do aço induzida por cloretos*", Dissertação de mestrado em engenharia civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 187.

Cady, P. D. (1985), *Bridge Deck Rehabilitation Decision Making*. Transportation Research Record. 1035:13–20. Disponível em: <https://onlinepubs.trb.org/Onlinepubs/trr/1985/1035/1035-002.pdf>.

Acessado em: 13-03-22.

Cheng, S., Shui, Z., Sun, T., Yu, R., Zhang, G., Ding, S. (2017). (2017), *Effects of fly ash, blast furnace slag and metakaolin on mechanical properties and durability of coral sand concrete*. Applied Clay Science, 2017. v. 141, p. 111–117. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.02.026>.

Costa, A. e Appleton, J. (2007), *Análise da penetração de cloretos em estruturas de betão armado expostas ao ambiente marítimo*. Revista Portuguesa de Engenharia de Estrutura. 46:3–13.

Disponível em: <http://www.civil.ist.utl.pt/~crisina/GDBAPE/Artigos/RN12.pdf>. Acessado em: 15-03-2022.

Crank, J. (1975), "*The mathematics of diffusion*." Oxford university press. p. 421.

Dal Molin, D. C. C. (1988), "*Fissuras em estruturas de concreto armado: análise das manifestações típicas e levantamentos de caos ocorridos no estado do Rio Grande do Sul*", Dissertação de mestrado em engenharia civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, p. 238.

Ferreira, P. R. R. (2015), "*Análise da indução da corrosão por cloretos em concretos armados com adição de resíduo de tijolo moído a partir de ensaios acelerados*", Dissertação de mestrado em engenharia civil, Universidade Federal do Pernambuco, Recife, p. 229.

Figueiredo, C. P., Santos, F. B., Cascudo, O., Carasek, H., Cachim, P., Velosa, A. (2014), *O papel do metacaulim na proteção dos concretos contra a ação deletéria de cloretos*. Revista IBRACON

- de Estruturas e Materiais. 7(4):685–708. <https://doi.org/10.1590/S1983-41952014000400008>.
- Gans, P. S., Lima, M. G., Ditzel, L. F. S., & Junior, R. A. M. (2017), *Resistividade Elétrica Superficial: Efeito da Escória de Alto Forno no Concreto*. Revista Técnico-Científica. 1–11. <https://doi.editoracubo.com.br/10.4322/2SPPC.2017.002>.
- Hansen, E. Ø., Iskau, M. R., e Hasholt, M. T. (2016), *Chloride Ingress in Concrete with Different Age at Time of First Chloride Exposure*. Nordic Concrete Research, 55(2), 9-26. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/84002601.pdf>, Acessado em: 10-05-22.
- Helene, P. R. L. (1993), "*Contribuição ao estudo da corrosão em armadura de concreto armado*", Tese de doutorado em engenharia civil, Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 248.
- Liu, J., Tang, K., Qiu, Q., Pan, D., Lei, Z., e Xing, F. (2014), *Experimental investigation on pore structure characterization of concrete exposed to water and chlorides*. Materials, 6(9):6646–6659. <https://doi.org/10.3390/ma7096646>
- Liu, J., Qiu, Q., Chen, X., Wang, X., Xing, F., Han, N., e He, Y. (2016), *Degradation of fly ash concrete under the coupled effect of carbonation and chloride aerosol ingress*. Corrosion Science, 112:364–372. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.08.004>.
- Luping, T. e Nilsson, L. O. (1993), *Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars*. Cement and concrete research, 23(2), 247-253. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90089-R](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90089-R).
- Maes, M., Gruyaert, E. e Belie, N. (2013), *Resistance of concrete with blast-furnace slag against chlorides, investigated by comparing chloride profiles after migration and diffusion*. Materials and Structures. 89–103. DOI: <https://doi.org/10.1617/s11527-012-9885-3>.
- Medeiros-Junior, R. A., Lima, M. G., Medeiros, M. H. F., e Real, L. V. (2014), *Investigação da resistência à compressão e da resistividade elétrica de concretos com diferentes tipos de cimento*. Revista ALCONPAT. 4(2):116–132. <https://doi.org/10.21041/ra.v4i2.21>.
- Medeiros-Junior, R. A. e Gans, P. S. (2017), *Efeito da adição de pozolana na resistividade elétrica superficial do concreto*. Revista de Engenharia e Pesquisa Aplicada. 2(3):14–23. <http://orcid.org/0000-0003-4879-4869>.
- Meira, G. R. (2004), "*Agressividade por cloretos em zona de atmosfera marinha frente ao problema da corrosão em estruturas de concreto armado*", Tese de doutorado em engenharia civil, Universidade Federal De Santa Catarina, Florianópolis, p. 368.
- Meira, G. R. (2017), "*Corrosão de armaduras em estruturas de concreto armado: fundamentos, diagnóstico e prevenção*". João Pessoa, IFPB, p. 130.
- Meira, G. R e Ferreira, P. R. R. (2019), *Revisão sobre ensaios acelerados para indução da corrosão desencadeada por cloretos em concreto armado*. Ambiente Construído. 19 (4): 223–248. <https://doi.org/10.1590/s1678-86212019000400353>.
- Meira, G. R., Ferreira, P. R., Freitas, M. S., e Andrade, C. (2020), "*Behaviour of Surface Chloride Concentration in Concretes Subjected to Field Exposure in Marine Atmosphere Zone*". In XV International Conference on Durability of Building Materials and Components. eBook of Proceedings. Barcelona: CIMNE. Barcelona. DOI: <https://doi.org/10.23967/dbmc.2020.203>.
- Mendes, M. V. A. S. (2009), "*Avaliação das propriedades de transporte de massa em concretos contendo adições minerais*", Dissertação de mestrado em Geotecnia e Construção Civil, a Universidade Federal de Goiás, Goiânia, p. 175.
- Moffatt, E. G., e Thomas, M. D. A. (2018), *Performance of 25-year-old silica fume and fly ash lightweight concrete blocks in a harsh marine environment*. Cement and Concrete Research, 113, 65-73. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.07.004>.
- Neto, D. M. (2018), "*Desempenho de Concretos com Altos Teores de Cinza Volante em Substituição ao Cimento Portland*", Dissertação de mestrado em Engenharia Civil, Universidade do

- Estado de Santa Catarina, Joinville, p. 130. Disponível em: https://www.udesc.br/arquivos/cct/id_cpmenu/706/2018_12_06_D_cio_Marcon_Neto_15625993_911732_706.pdf. Acessado em 15/02/22.
- NT BUILD 443. (1995). *NT BUILD 443 - Concrete, Hardened: Accelerated Chloride Penetration*. Nordtest method.
- Rasheeduzzafar, S. S., Al-Saadoun, S. S. e Al-Gahtani, F. H. D. (1990), *Effect of tricalcium aluminate content of cement on corrosion of reinforcing steel in concrete*. Cement and Concrete Research. 20(5):723–38. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(90\)90006-J](https://doi.org/10.1016/0008-8846(90)90006-J).
- RILEM Recommendation. (2002 a). *TC 178-TMC: Analysis of water soluble chloride content in concrete*. Materials and Structures, pp. 586–588.
- RILEM Recommendation. (2002 b). *TC 178-TMC: Analysis of total chloride content in concrete*. Materials and Structures. pp. 583–585.
- Santor, M. S., Gastaldini, A. L. G., Crauss, C., dos Santos, G. T., & Rossini, F. C. (2012), *Influência de materiais pozolânicos na resistividade elétrica do concreto*. Revista ALCONPAT, 2(1):47–57. <https://doi.org/10.21041/ra.v2i1.26>.
- Santos, L. (2006), *"Avaliação da resistividade elétrica do concreto como parâmetro para a previsão da iniciação da corrosão induzida por cloretos em estruturas de concreto"*, Dissertação de mestrado em engenharia civil, Universidade Nacional de Brasília, Brasília, p. 161.
- Stanish, K. D., Hooton, R. D., e Thomas, M. D. A. (1997), *"Testing the Chloride penetration resistance of concrete: a literature review"*. Department of Civil Engineering, University of Toronto, Canada, 1–34. <https://rosap.nrl.bts.gov/view/dot/35971>
- Thomas, M. D. A., Hooton, R. D., Scott, A., & Zibara, H. (2012), *The effect of supplementary cementitious materials on chloride binding in hardened cement paste*. Cement and Concrete Research. 42 (1), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.01.001>
- Valipour, M., Pargar, F., Shekarchi, M., Khani, S., & Moradian, M. (2013), *In situ study of chloride ingress in concretes containing natural zeolite, metakaolin and silica fume exposed to various exposure conditions in a harsh marine environment*. Construction and Building Materials. 46: 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.03.026>.
- Zibara, H., Hooton, R. D., Thomas, M. D. A., & Stanish, K. (2008), *Influence of the C / S and C / A ratios of hydration products on the chloride ion binding capacity of lime-SF and lime-MK mixtures*. Cement and Concrete Research. 38: 422–426. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.08.024>.