

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA
UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Tesis Doctor en Ingeniería

**EFFECTOS DEL CO₂ AMBIENTAL SOBRE LA
CARBONATACIÓN DE HORMIGONES ELABORADOS
CON DISTINTOS CEMENTOS**

Ing. Fabián Horacio Iloro

Director: Dr. Ing. Néstor Ortega†
Director: Ing. Luis P. Traversa

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2022

Prefacio

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ingeniería, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en la cátedra de Ingeniería, dependiente del Departamento de Ingeniería de la UNS (Bahía Blanca) y el LEMIT-CICpBA (La Plata) durante el período comprendido entre el 23 de agosto de 2012 y el 28 de septiembre de 2020, bajo la dirección del Dr. Ing. Néstor Ortega[†] (Profesor Titular UNS – Investigador Principal CICpBA) y del Ing. Luis Pascual Traversa (Director del Laboratorio LEMIT-Investigador Emérito de la CICpBA).

Fecha:

Departamento de Ingeniería

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

A Néstor Ortega, mi querido director de tesis. Sin dudas pude desarrollar esta tesis debido a su aceptación, generosidad, amplitud, apoyo, aportes, motivación, etc. etc. un sinfín de cualidades que poseía Néstor que lo destacaban como un muy buen y agradable ser. (En su memoria).

*“Solo con el corazón se puede ver bien;
lo esencial es invisible a los ojos”*
El Principito, Antoine de Saint-Exupéry

AGRADECIMIENTOS

Muy a pesar mío y con un profundo dolor debo comenzar los agradecimientos a mi querido director de tesis Dr. Néstor O. Ortega, quien falleció el 11 de febrero del 2021. Sin dudas pude desarrollar esta tesis por su aceptación, generosidad, amplitud, apoyo, aportes, motivación, etc. etc. un sinfín de cualidades que poseía Néstor que lo destacaban como persona.

Al Director de tesis y amigo, Ing. Luis P. Traversa Director del LEMIT-CICpBA por creer, por el acompañamiento, las consideraciones, los aportes y la paciencia.

Según mis vivencias llego a la conclusión, no pretendiendo ser contundente, que en la vida cuando se alcanza un objetivo personal no es debido únicamente al mérito y al esfuerzo individual “meritocracia”, deben existir, además, las oportunidades y sobre todo el empuje, acompañamiento y confianza de distintas personas que creen en el individuo.

Durante toda mi vida han existido varias y distintas personas, para suerte mía, que han aportado algo para que mejorara cada día como persona y la calidad de mi vida a futuro. Me ayudaron en el aspecto social y la formación académica en los niveles primario, secundario, terciario, de grado y pos grado. Si quisiera listar a cada una de ellas me llevaría varias páginas y quizás me olvide de alguien, a todas les estaré siempre y eternamente agradecido, algunos ya están disfrutando del universo celestial. Quizás este trabajo de tesis puede ser un pequeño homenaje a todas ellas por ese compromiso incondicional.

En el campo de las oportunidades, de no ser por la educación pública que me brindó en todos los niveles la oportunidad de formarme, no lo hubiese logrado más allá de los méritos y el esfuerzo que hubiese hecho. Por ello menciono a la Escuela N° 120, La Plata (nivel primario), Escuela Normal Nacional Mixta N° 3, La Plata (nivel secundario), Instituto Superior de Formación Docente y Técnica N° 12, La Plata (nivel terciario), Universidad de la Marina Mercante, CABA, (Grado, 2 años) por no existir curricular en universidades públicas y la Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca (pos Grado).

Al Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica – LEMIT-CICpBA, organismo público de la provincia de Buenos Aires que me permitió desarrollar todo el trabajo de tesis brindándome instalaciones, equipos y los recursos para los trabajos de campo realizados. En particular quiero mencionar al personal de las Áreas Temáticas, los integrantes de la Sala de Hormigones que me ayudaron con las dosificaciones y preparación de las muestras de hormigones, al personal del Área Durabilidad y Ligantes Hidráulicos, Geología y Mineralogía, Tecnología Vial, Química y a mis compañeras/os del Área a la que pertenezco, Restauración y Conservación del Patrimonio. También, a varios integrantes del LEMIT que siempre me alentaron a finalizar este trabajo de tesis. También debo agradecer al señor Carlos Leguina por acondicionar la cámara de carbonatación acelerada y al Ing. Agustín Rossetti por sus aportes y traducciones, al Prof. Sebastián Márquez por edición de gráficos y figuras y la Dra. Lic Gabriela Cohelo Dos Santos por sus aportes.

Entrando en los agradecimientos más personales, agradezco a mi madre, mi tía Delia y tío Lito (padres de vida). También, a mi preceptor del colegio secundario, José Luis Violini (Pepe) quién asumió el rol de tutor ante la institución, estos tres últimos me continúan apoyando desde lo celestial. A mis hermanos, compañeros y familiares del Normal N° 3.

Por último, a mi familia, mis tres hij@s Lautaro, Camila y Gonzalo que me ayudaron a medir CO₂ durante las vacaciones de familia y me alentaron a continuar y a Cecilia, por el apoyo.

Fabian Horacio Iloro “Efectos del CO₂ ambiental sobre la carbonatación de hormigones elaborados con distintos cementos”. Tesis Doctorando, Departamento de Ingeniería, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina, 2021, 261p.

RESUMEN

Las propiedades de durabilidad del hormigón armado se deben a la protección que el hormigón de recubrimiento confiere a las barras de acero. Además, de ser una barrera física que dificulta el ingreso de agentes agresivos, posee una elevada alcalinidad que origina una capa pasivante sobre la superficie del acero que lo mantiene inalterado mientras no se modifiquen esas condiciones. La elevada alcalinidad del hormigón se debe fundamentalmente a hidróxidos de calcio, sodio y potasio, formados durante la hidratación del cemento.

Procesos naturales químicos o físicos pueden causar la disminución de la alcalinidad del hormigón. La reacción química de las fases disueltas con el CO₂ atmosférico, denominada carbonatación, produce una disminución del pH, la cual, si llega a alcanzar la armadura, puede dar lugar a la destrucción de la capa pasiva del acero y a la corrosión generalizada del mismo. El principal producto de la reacción de carbonatación es el carbonato de calcio, el cual, por su estabilidad hasta temperaturas por encima de los 600°C, fija el CO₂ de manera irreversible en condiciones normales de presión y temperatura. La circulación del agua a través del hormigón endurecido origina la lixiviación de los productos hidratados cálcicos disminuyendo también así la alcalinidad, fenómeno físico.

La carbonatación del hormigón depende de factores vinculados a las características del hormigón y a las del medio ambiente de exposición, en particular la concentración atmosférica de CO₂. Por su parte la constante variación de la composición de los cementos como de las condiciones del medio, principalmente el aumento de las emisiones de CO₂, originan una mayor complejidad para la predicción de vida útil mediante modelos matemáticos. En Argentina numerosos estudios han demostrado que existe un porcentaje elevado de estructuras de hormigón afectadas por corrosión, siendo la carbonatación la causante en la mayoría de los casos.

Numerosos estudios procuran avanzar en la predicción de la vida útil de estructuras de hormigón, algunos analizan la relación entre la carbonatación natural del hormigón y la corrosión del acero, proponiendo varios modelos (probabilísticos, estadísticos, analíticos, etc.) para predecir el avance del frente de cambio de pH, la mayoría de los cuales están centrados en el proceso de difusión de CO₂.

En Argentina, la patología más frecuente en estructuras de hormigón es la corrosión por carbonatación. De acuerdo con la clasificación del Reglamento CIRSOC 201 para ambientes de exposición que pueden ocasionar patologías de corrosión, la mayor parte del territorio argentino se encuentra dentro de la clasificación de corrosión por carbonatación a excepción de la costa atlántica que se clasifica como ambiente marino, corrosión por cloruros aunque también hay carbonatación.

El proceso de carbonatación posee una velocidad lenta por lo cual resulta complejo obtener resultados a corto plazo en laboratorio para evaluar las distintas variables incluidas en los modelos. En los últimos años se emplean métodos acelerados de carbonatación existiendo criterios dispares en cuanto a las condiciones de ensayo particularmente la concentración de CO_2 , parámetro que se incrementa para acelerar el proceso, el estado higroscópico de las muestras, percentil de humedad del ensayo, duración del ensayo, etc. dificultándose así la comparación de los resultados con los obtenidos en ambiente natural.

A nivel local el empleo de métodos acelerados para la calificación de hormigones o de sus materiales componentes es muy frecuente; el ensayo de barras de morteros o prismas de hormigón para la determinación de la expansión por la reacción potencial de álcalis del cemento y la sílice de los agregados (RAS), el ensayo de estabilidad en inmersión en etilenglicol de agregados basálticos, la migración de cloruros y el ensayo de succión capilar, son empleados entre otros. Se ha demostrado que el comportamiento de estructuras de hormigón sometidas a condiciones reales de agresividad no se relaciona linealmente con los resultados obtenidos en los ensayos acelerados, por lo tanto, los métodos acelerados pueden ser válidos para la aceptación del material, pero no para su rechazo.

Los resultados obtenidos han permitido comprender que los efectos del CO_2 ambiental en hormigones elaborados con distintos cementos están vinculados fuertemente con la formación de CaCO_3 a partir del Ca(OH)_2 y el CSH. Dependiendo de la razón a/mc y la R_{alc} , el CO_2 comenzará a agotar la R_{alc} , por ello cuanto menor sea el contenido de R_{alc} mayor será la profundidad en hormigones con a/mc y resistencia a compresión similares.

Se obtuvo la validación del método de carbonatación acelerada bajo determinadas condiciones de ensayo, permitiendo correlacionar la velocidad acelerada (K_{ac}) con la del proceso natural (K_n). Esto permitirá establecer los recubrimientos de hormigón mínimos de acuerdo al tipo de cemento empleado para alcanzar la vida útil de diseño. Particularmente en Argentina el ensayo de carbonatación acelerada puede adoptarse como ensayo prestacional como lo son el de la reacción álcali sílice (RAS), el de estabilidad frente al etilenglicol, la migración de cloruros, la velocidad de succión capilar, etc.

Fabian Horacio Iloro "Effects of environment al CO₂ on the carbonation of concretes made with different cements". Tesis Doctorando, Departamento de Ingeniería, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina, 2021, 261p.

ABSTRACT

Durability properties of reinforced concrete are important because the protection that the concrete confers to the steel bars. In addition, being a physical barrier that blocks the entry of aggressive agents. Concrete has a high alkalinity that creates a passivating layer on the surface of the steel that keeps it unchanged as long these conditions are not modified. The high alkalinity of concrete is mainly due to calcium, sodium and potassium hydroxides, formed during the hydration of the cement.

Natural chemical or physical processes can cause that the alkalinity decrease of concrete. Chemical reaction of dissolved phases with atmospheric CO₂ called carbonation produces a decrease in pH, which, if it reaches the armadura, can lead to destruction of the passive layer of the steel and widespread corrosion of the steel. The main product of the carbonation reaction is calcium carbonate. Its stability up to temperatures above 600 ° C, fixes CO₂ irreversibly under normal conditions of pressure and temperature. The circulation of water through the hardened concrete causes the leaching of calcium hydrated products, reducing alkalinity, and this is a physical phenomenon.

Concrete carbonation depends by factors related to the characteristics of the concrete and the exposure environment, in particular the atmospheric concentration of CO₂. On the other hand, the constant variation of the cements composition and the environmental conditions, mainly the increase in CO₂ emissions, rise to a greater complexity for the prediction of useful life using mathematical models. In Argentina, numerous studies have shown that there is a high percentage of concrete structures affected by corrosion, being carbonation the cause in most cases.

Numerous studies seek to advance in the prediction of the useful life of concrete structures. Some analyze the relationship between the natural carbonation of concrete and the corrosion of steel, proposing various models (probabilistic, statistical, analytical, etc.) to predict the penetration front of pH, where in the most cases are focused on the CO₂ diffusion process.

In Argentina, the most frequent pathology in concrete structures is carbonation corrosion. According to the classification of the CIRSOC 201 Regulation for exposure environments that can cause corrosion pathologies, most of the Argentine territory is within the carbonation corrosion classification except for the Atlantic coast that is classified as a marine environment, corrosion by chlorides although there is also carbonation.

Carbonation process it is with slow speed, this is why it is difficult to obtain short-term results in laboratory to evaluate the different variables included in the models. In recent years, accelerated carbonation methods are used, and there are disparate criteria regarding the test conditions, particularly CO₂ concentration, parameter that needs to be increased to accelerate the process. In addition, the hygroscopic state of the samples, percentile of test humidity and duration of the test, etc. making difficult to compare the results with those obtained in a natural environment.

At the local level, the use of accelerated methods for the qualification of concrete or component materials is very frequent. An example of these tests are: the test of mortar bars or concrete prisms for the determination of the expansion by the potential reaction of alkalis of the cement and the reactive aggregates (ASR), the ethylene glycol immersion stability test of basalt aggregates, the diffusion of chlorides and the capillary suction test, among others. It has been shown that the behavior of concrete structures subjected to real aggressive conditions is not linearly. This is because these results are obtained in accelerated tests, but accelerated methods can be useful for the validation of the material but not for its rejection.

The results obtained have made it possible to understand that the effects of environmental CO₂ in concretes made with different cements are strongly linked to the formation of CaCO₃ from Ca (OH)₂ and CSH. Depending on the a/mc ratio and the Ralc, the CO₂ will begin to deplete the Ralc, therefore the lower the Ralc content the greater the depth in concretes with a/mc and similar compressive strength.

Validation of the accelerated carbonation method was obtained under certain test conditions, allowing the accelerated speed (Kac) to be correlated with that of the natural process (Kn). This will allow to determinate the minimum concrete cover according to the type of cement in concordance with the design useful life. Particularly in Argentina, the accelerated carbonation test can be adopted as a prescriptive test, such as the alkali silica reaction (ASR), the stability against ethylene glycol, the diffusion of chlorides, the speed of capillary suction, etc

In addition, the results obtained have clarified some of the relationships between the deep carbonation profile and the combination of the CO₂, phenomenon than not always happen together. Similar amounts of CO₂ adsorbing during the carbonation process could be correlated by different deeps that depend of the relative humidity, the time, the concentration of the CO₂ ambient, the w/mc ratio and the type and content of cement (alkali reservation).

CONTENIDO

RESUMEN	i
ABSTRACT	iii
CONTENIDO	v
ÍNDICE DE TABLAS	ix
LISTADO DE FIGURAS	xi
NOTACIÓN	xvi
NOMENCLATURA	xvii
Capítulo 1 INTRODUCCIÓN	
1.1. Problemática.....	1
1.2. Objetivos.....	3
1.3. Estructura de la Tesis.....	4
Capítulo 2 ANTECEDENTES	
2.1. Hormigón.....	6
2.2. Durabilidad.....	8
2.3. Carbonatación.....	12
2.3.1. Prescripciones por carbonatación.....	15
2.4. Espesor de Recubrimiento de Hormigón.....	21
2.5. Resistencia a la carbonatación.....	24
2.5.1. Clasificación de hormigones de acuerdo a la resistencia a la carbonatación.....	27
2.6. Relación profundidad de carbonatación y cambio de pH.....	31
2.7. Factores de atenuación de la velocidad de carbonatación.....	38
2.7.1. Factores intrínsecos.....	38
2.7.1.1. Razón agua/material cementante (a/mc).....	39
2.7.1.2. Curado del hormigón.....	42
2.7.1.3. Contenido y tipo de cemento.....	45
2.7.1.3.1. Cemento Pórtland Normal.....	45
2.7.1.3.2. Cementos binarios y ternarios.....	47
2.7.1.4. Reserva Alcalina.....	50
2.7.1.5. Tipo y tamaño de agregados. Zona de interfaz.....	52
2.7.1.6. Fisuración por sollicitaciones mecánicas.....	59
2.7.2. Factores Externos.....	63
2.7.2.1. Concentración de CO ₂ atmosférico.....	63

2.7.2.2. Precipitaciones.....	70
2.7.2.3. Humedad Relativa.....	74
2.8. Método acelerado de carbonatación.....	78
2.8.1. Estacionamiento y acondicionamiento.....	85
2.8.2. Concentración de CO ₂	86
2.8.3. Humedad relativa en la cámara.....	88
2.8.4. Forma y geometría de las probetas.....	88
2.9. Modelos Predictivos.....	89
2.9.1. Modelos empíricos.....	90
2.9.2. Modelos estadísticos.....	91
2.9.3. Modelos numéricos.....	91
2.9.4. Modelos de simulación.....	91
2.9.5. Modelos basados en experiencias anteriores.....	92
2.9.6. Modelos Predictivos más empleados.....	93
2.9.6.1. Modelo de Tuutti.....	93
2.9.6.2. Modelo de Bakker.....	94
2.9.6.3. Modelo de Papadakis.....	96
2.9.6.4. Modelo de Parrott.....	97
2.9.6.5. Modelo EHE – 08.....	98
2.10. Análisis pragmático de modelos.....	98
2.11. Conclusiones.....	100

Capítulo 3 CAMPAÑA EXPERIMENTAL

3.1. Introducción.....	103
3.2. Materiales.....	103
3.2.1. Agregados.....	103
3.2.2. Cementos.....	104
3.2.3. Adiciones minerales.....	104
3.3. Dosificación.....	106
3.3.1. Hormigones.....	106
3.3.2. Morteros.....	108
3.2.3. Pastas.....	109
3.4. Trabajo experimental.....	110
3.4.1. Resistencia a compresión.....	110
3.4.2. Velocidad de succión capilar.....	110
3.4.3. Porosidad efectiva o capilar.....	110
3.4.4. Determinación de pH en solución de poro.....	111
3.4.5. Reserva alcalina.....	113
3.4.6. Difracción de Rayos X.....	114
3.4.7. Análisis termo gravimétrico y térmico diferencial.....	115
3.4.8. Pérdida gradual por calcinación.....	117
3.5. Parámetros de ambiente de exposición.....	118
3.5.1. Concentración atmosférica de CO ₂	118
3.5.2. Precipitaciones y Humedad Relativa.....	119
3.6. Carbonatación.....	119

3.6.1. Carbonatación natural en probetas.....	119
3.6.2. Carbonatación en estructuras en servicio.....	120
3.6.3. Carbonatación acelerada.....	122
3.6.4. Profundidad de carbonatación.....	124
3.7. Fisuración inducida del hormigón.....	125
3.8. Microscopia óptica.....	126
3.9. Geometría de probetas y técnicas de caracterización.....	129
3.10. Conclusiones.....	131

Capítulo 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Resistencia a Compresión.....	134
4.1.1. Hormigones.....	134
4.1.2. Morteros.....	137
4.2. Velocidad y Capacidad de Succión Capilar.....	139
4.3. Porosidad.....	143
4.3.1. Porosidad total.....	143
4.3.2. Porosidad capilar o efectiva.....	144
4.4. Determinación de pH en solución de poro.....	146
4.5. Reserva alcalina (Ralc)	147
4.6. Análisis Termogravimétrico.....	149
4.7. Pérdida gradual por calcinación (PGC).....	153
4.7.1. Fijación de CO ₂	154
4.7.2. Fijación de CO ₂ estructuras en servicio.....	157
4.7.3. Productos de hidratación.....	160
4.8. Difracción de Rayos X.....	165
4.8.1. Proporción de fases cristalinas.....	169
4.9. Zona de interfaz (ITZ).....	170
4.10. Fisuración inducida.....	172
4.11. Características del medio ambiente.....	173
4.11.1. Concentración de CO ₂ atmosférico.....	173
4.11.2. Humedad relativa.....	182
4.11.3. Precipitaciones.....	186
4.12. Profundidades de Carbonatación natural.....	191
4.12.1. Coeficiente de carbonatación.....	198
4.13. Perfiles de carbonatación.....	199
4.14. Relación de propiedades tecnológicas y el coeficiente de carbonatación.....	205
4.15. Conclusiones.....	211

Capítulo 5 VALIDACIÓN MÉTODO ACELERADO DE CARBONATACION

5.1. Carbonatación acelerada.....	216
5.1.1 Acondicionamiento de las muestras.....	217
5.2. Carbonatación acelerada.....	220
5.3. Correlación Coeficiente de Carbonatación Acelerada (Kac)...	217

5.4. Conclusiones.....	225
Capítulo 6 CONCLUSIONES.....	227
Capítulo 7 RECOMENDACIONES DE ESTUDIOS FUTUROS.....	232
Capítulo 8 REFERENCIAS.....	234

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1	Estructuras afectadas por corrosión.....	8
Tabla 2.2	Efectos y consecuencias del proceso de carbonatación.....	15
Tabla 2.3	Prescripciones por tipo de exposición riesgo de corrosión por carbonatación Reglamento CIRSOC 201.....	18
Tabla 2.4	Requisitos en función del tipo de exposición por riesgo de corrosión por carbonatación CIRSOC 201.....	19
Tabla 2.5	Ambiente de exposición por carbonatación EN 206.....	20
Tabla 2.6	Subclase de exposición de EN 206 y Eurocódigo 2.....	21
Tabla 2.7	Recubrimiento mínimo para hormigón colocado en obra (no pretensado) para clases de exposición A1 y A2.....	23
Tabla 2.8	Recubrimientos mínimos normas internacionales.....	23
Tabla 2.9	Clasificación de la resistencia a la carbonatación propuesta por DuraCrete.....	28
Tabla 2.10	Clasificación del hormigón por porosidad.....	39
Tabla 2.11	Períodos mínimos de curado.....	44
Tabla 2.12	Tipo, nomenclatura y composición de cementos según Norma IRAM 50000.....	47
Tabla 2.13	Espesores guías de fisuras.....	60
Tabla 2.14	Anchos máximos admisibles de fisuras.....	61
Tabla 2.15	Concentración de CO ₂ en ciudades de provincia de Buenos Aires.....	67
Tabla 2.16	Coeficientes de carbonatación y condición de servicio.....	74
Tabla 2.17	Umbral de humedades para el desarrollo del proceso de carbonatación.....	76
Tabla 2.18	Contenido de humedad de elementos protegidos y no protegidos (Hm).....	78
Tabla 2.19	Metodologías empleadas para el método acelerado de carbonatación.....	82
Tabla 3.1	Propiedades de los agregados gruesos y finos.....	104
Tabla 3.2	Propiedades físicas y químicas de los cementos.....	105
Tabla 3.3	Propiedades físicas y químicas de las adiciones.....	106
Tabla 3.4	Proporciones de los materiales y propiedades de la serie de hormigones.....	107
Tabla 3.5	Proporciones de los morteros.....	109
Tabla 3.6	Dosificación de pastas de cemento.....	109
Tabla 3.7	Condiciones de los ambientes de exposición.....	120
Tabla 3.8	Características geométricas y dosificación de las probetas.....	130
Tabla 3.9	Técnicas de análisis y caracterización.....	131
Tabla 4.1	Propiedades de series de hormigones.....	134
Tabla 4.2	Densidad seca de morteros.....	138

Tabla 4.3	Porosidad total de series de hormigones.....	143
Tabla 4.4	Porosidad efectiva de series de hormigones.....	145
Tabla 4.5	pH en pastas con distinto cemento.....	146
Tabla 4.6	Fijación de CO ₂ de morteros con CPN.....	150
Tabla 4.7	Máximos de absorción, fijación de CO ₂ / tiempo.....	154
Tabla 4.8	Contenido Unitario de Cemento (CUC), porosidad, profundidad de carbonatación y concentración de CO ₂	158
Tabla 4.9	Coefficiente y profundidades de carbonatación.....	159
Tabla 4.10	Estimación del porcentaje de CO ₂ fijado en relación al emitido.	159
Tabla 4.11	Fases cristalinas antes y después de la carbonatación.....	169
Tabla 4.12	Espesor y área de ITZ.....	171
Tabla 4.13	Ancho y profundidad de fisuras.....	172
Tabla 4.14	Concentración de CO ₂ en ciudades distintas provincias Argentina.....	174
Tabla 4.15	Variación mensual de concentración de CO ₂ . La Plata.....	175
Tabla 4.16	Variación interanual de concentraciones de CO ₂	180
Tabla 4.17	Precipitaciones anuales, horas y tiempo mojado.....	190
Tabla 4.18	Profundidad de carbonatación ambiente exterior protegido.....	191
Tabla 4.19	Profundidad de carbonatación ambiente exterior no protegido..	192
Tabla 4.20	Profundidad de carbonatación ambiente interior.....	192
Tabla 4.21	Coefficientes de carbonatación distintos ambientes.....	199
Tabla 5.1	Profundidad de carbonatación acelerada a 7, 10 y 14 días.....	218
Tabla 5.2	Coefficientes de carbonatación a 7, 10 y 14 días.....	223
Tabla 5.3	Factores de corrección del coeficiente de carbonatación.....	224

LISTADO DE FIGURAS

Figura 2.1	Esquema del proceso de carbonatación.....	14
Figura 2.2	Evolución del riesgo de corrosión en función del tiempo.....	16
Figura 2.3	Clase de ambiente de exposición para corrosión por carbonatación CIRSOC 201.....	19
Figura 2.4	Relación entre los resultados de ensayos de carbonatación acelerada y bajo condiciones naturales.....	26
Figura 2.5	Vista de puentes viales evaluados.....	30
Figura 2.6	Perfil del avance de la carbonatación.....	31
Figura 2.7	Diagrama TGA-DTA.....	33
Figura 2.8	pH y contenidos de Ca(OH) ₂ y CaCO ₃ referido a la profundidad de carbonatación.....	35
Figura 2.9	Evolución de compuestos por carbonatación.....	36
Figura 2.10	Método de determinación de pH.....	37
Figura 2.11	Determinación de pH en solución de poro por exprimación... ..	37
Figura 2.12	Coefficiente de carbonatación y velocidad de succión capilar... ..	40
Figura 2.13	Profundidad de carbonatación y resistencia a compresión.....	41
Figura 2.14	Efectos razón a/mc en la profundidad de carbonatación.....	42
Figura 2.15	Profundidad de carbonatación con el tiempo de exposición, para diferentes contenidos de cemento por Kg/m ³	46
Figura 2.16	Profundidad de carbonatación cementos de ternarios con distinta a/mc.....	49
Figura 2.17	Profundidad de carbonatación en función del contenido de material carbonatable.....	52
Figura 2.18	Imagen por Microscopia de Barrido. Las líneas blancas indican distancias de 20 y 50 μm desde la interfaz entre el agregado.....	53
Figura 2.19	Imagen SEM de la ITZ de un hormigón.....	55
Figura 2.20	Profundidad de carbonatación y tipos de agregado.....	56
Figura 2.21	Imagen tomada con luz incidente UV de una sección delgada de hormigón teñida con fluoresceína.	58
Figura 2.22	Profundidad de carbonatación según espesor de fisura.....	63
Figura 2.23	Concentración de CO ₂ en Eras Geológicas.....	64
Figura 2.24	Variación del CO ₂ desde 2016 a marzo 2020.....	65
Figura 2.25	Generación de CO ₂ (GTn) e incrementos (%) en período 1994-2014.....	66
Figura 2.26	Concentraciones de CO ₂ en ambiente urbano y rural.....	67
Figura 2.27	Clase de ambiente de exposición CIRSOC 201.....	68
Figura 2.28	Profundidad de carbonatación según variación de concentración de CO ₂ atmosférico.....	70
Figura 2.29	Precipitación media anual en distintas regiones de Argentina.....	72

Figura 2.30	Vista de dos lugares del mismo puente donde se determinó la profundidad de carbonatación.....	73
Figura 2.31	Relación entre profundidad de carbonatación de elementos protegidos y no protegidos.....	73
Figura 2.32	Coefficiente difusión de CO ₂ en función de la HR del hormigón.....	75
Figura 2.33	Variación de la profundidad de carbonatación en función de la HR.....	76
Figura 2.34	Profundidad de carbonatación versus contenido de HR.....	77
Figura 2.35	Vistas microscópicas de: (a) Vaterita, (b) Calcita, (c) Aragonita.....	84
Figura 2.36	Profundidad de carbonatación en función de la concentración de CO ₂	87
Figura 2.37	Profundidad de carbonatación real y modelos predictivos.....	99
Figura 3.1	Dispositivo para extracción de solución de poro.....	112
Figura 3.2	Pérdidas de masa de una pasta carbonatada.....	116
Figura 3.3	Medidor de CO ₂ Testo 445. Mediciones con el equipo marca Testo.....	118
Figura 3.4	Ambientes de exposición para carbonatación natural.....	120
Figura 3.5	Profundidad de carbonatación en una estructura.....	121
Figura 3.6	Profundidad de carbonatación sobre testigos del Edificio LEMIT.....	121
Figura 3.7	Extracción y ensayo de resistencia a compresión de testigos, en el edificio del LEMIT.....	121
Figura 3.8	Vista de la cámara de carbonatación acelerada.....	123
Figura 3.9	Detalle del registro continuo digital de temperatura y humedad relativa y concentración de CO ₂ en el interior de la cámara.....	123
Figura 3.10	Esquema de cámara de carbonatación.....	124
Figura 3.11	Tonos de la fenolftaleína según el valor de pH.....	125
Figura 3.12	Dispositivo para mantener el espesor de fisura constante.....	126
Figura 3.13	(a) Sección de hormigón observada con lupa binocular o esteromicroscopio. (b) Sección delgada de hormigón observada con microscopio petrográfico.....	127
Figura 3.14	Imagen con lupa binocular (LEMIT).....	128
Figura 3.15	Imagen al microscopio (LEMIT)	128
Figura 4.1	Resistencia a compresión según razón a/mc	135
Figura 4.2	Resistencia a compresión de las series de hormigones con distintos cementos.....	135
Figura 4.3	Contenido unitario de cemento y resistencia a compresión.....	136
Figura 4.4	Resistencia a compresión de hormigones con distinto agregado grueso.....	137
Figura 4.5	Resistencia a compresión de las series de morteros a 28 y 90 días de curado.....	138
Figura 4.6	Resistencia a compresión de las series de morteros CPN a 28 y 90 días de curado en función de la relación a/mc.....	139
Figura 4.7	Velocidad de succión capilar y contenido unitario de cemento.....	140

Figura 4.8	Velocidad de succión capilar y razón a/mc.....	141
Figura 4.9	Velocidad de absorción capilar en función del tipo de cemento.....	141
Figura 4.10	Velocidad de succión capilar en función del tipo de agregado grueso.....	142
Figura 4.11	Porosidad total antes y después de la carbonatación.....	144
Figura 4.12	Relación de la porosidad efectiva y la relación a/mc.....	145
Figura 4.13	Relación de la porosidad efectiva y tipo de cemento.....	146
Figura 4.14	Potencial de hidrógeno en pastas de cemento carbonatadas y no carbonatadas.....	147
Figura 4.15	Reserva alcalina de cada cemento.	148
Figura 4.16	Reserva alcalina por contenido de cemento.	149
Figura 4.17	Termograma mortero MCPN40.....	151
Figura 4.18	Termograma mortero MCPN50.....	152
Figura 4.19	Termograma mortero MCPN60.....	153
Figura 4.20	Absorción de CO ₂ en ambiente protegido.....	156
Figura 4.21	Absorción de CO ₂ en ambiente no protegido.....	156
Figura 4.22	Absorción de CO ₂ en ambiente interior.....	157
Figura 4.23	Evolución de Ca(OH) ₂ en distinto tipo de cemento en ambiente interior.....	161
Figura 4.24	Evolución de Ca(OH) ₂ en distinto tipo de cemento en ambiente no protegido.....	161
Figura 4.25	Evolución de Ca(OH) ₂ y razón a/mc en ambiente interior.....	162
Figura 4.26	Evolución de Ca(OH) ₂ y razón a/mc en ambiente exterior protegido.....	162
Figura 4.27	Evolución de CSH y razón a/mc en ambiente interior.....	163
Figura 4.28	Evolución de CSH y razón a/mc en ambiente exterior no protegido.....	164
Figura 4.29	Evolución de CSH en distintos cementos en ambiente interior..	164
Figura 4.30	Evolución de CSH en distintos cementos en ambiente no protegido.....	165
Figura 4.31	Difractogramas inicial y final de carbonatación.....	166
Figura 4.32	Difractogramas inicial y final de carbonatación.....	166
Figura 4.33	Difractogramas inicial y final de carbonatación.....	167
Figura 4.34	Difractogramas inicial y final de carbonatación.....	167
Figura 4.35	Difractogramas inicial y final de carbonatación.....	168
Figura 4.36	Difractogramas inicial y final de carbonatación.....	168
Figura 4.37	Hormigón HNG50 imagen con luz polarizada (a) y con luz UV (b)	171
Figura 4.38	Hormigón HBQ50 imagen con luz polarizada (a) y con luz UV (b)	171
Figura 4.39	Hormigón HNCR50 imagen con luz polarizada (a) y con luz UV (b)	172
Figura 4.40	Concentraciones de CO ₂ en la ciudad de La Plata.....	176
Figura 4.41	Variación de concentración de CO ₂ año 2013 La Plata.....	176
Figura 4.42	Variación de concentración de CO ₂ año 2014 La Plata.....	177

Figura 4.43	Variación de concentración de CO ₂ año 2015 La Plata.....	177
Figura 4.44	Variación de concentración de CO ₂ año 2016 La Plata.....	178
Figura 4.45	Variación de concentración de CO ₂ año 2017 La Plata.....	178
Figura 4.46	Variación de concentración de CO ₂ año 2018 La Plata.....	179
Figura 4.47	Variación de concentración de CO ₂ año 2019 LaPlata.....	179
Figura 4.48	Emisiones de CO ₂ del parque automotor ciudad de La Plata....	181
Figura 4.49	Emisiones de CO ₂ vs concentración de CO ₂ La Plata.....	181
Figura 4.50	Frecuencia de humedad relativa ciudad de La Plata. 2013.....	182
Figura 4.51	Frecuencia de humedad relativa ciudad de La Plata. 2014.....	183
Figura 4.52	Frecuencia de humedad relativa ciudad de La Plata. 2015.....	183
Figura 4.53	Frecuencia de humedad relativa ciudad de La Plata. 2016.....	184
Figura 4.54	Frecuencia de humedad relativa ciudad de La Plata. 2017.....	184
Figura 4.55	Frecuencia de humedad relativa ciudad de La Plata. 2018.....	185
Figura 4.56	Frecuencia de humedad relativa ciudad de La Plata. 2019.....	185
Figura 4.57	Precipitaciones y días de lluvia ciudad de La Plata. 2013.....	186
Figura 4.58	Precipitaciones y días de lluvia ciudad de La Plata. 2014.....	187
Figura 4.59	Precipitaciones y días de lluvia ciudad de La Plata. 2015.....	187
Figura 4.60	Precipitaciones y días de lluvia ciudad de La Plata. 2016.....	188
Figura 4.61	Precipitaciones y días de lluvia ciudad de La Plata. 2017.....	188
Figura 4.62	Precipitaciones y días de lluvia ciudad de La Plata. 2018.....	189
Figura 4.63	Precipitaciones y días de lluvia ciudad de La Plata. 2019.....	189
Figura 4.64	Profundidad de carbonatación en hormigones con CPN en ambiente exterior protegido	193
Figura 4.65	Profundidad de carbonatación en hormigones con distintos cementos ambiente exterior protegido.....	194
Figura 4.66	Profundidad de carbonatación en hormigones con CPN en ambiente exterior protegido.....	194
Figura 4.67	Profundidad de carbonatación en hormigones con distintos cementos en ambiente exterior protegido.....	195
Figura 4.68	Profundidad de carbonatación en hormigones con distintos agregados en ambiente exterior protegido.....	195
Figura 4.69	Profundidad de carbonatación en hormigones con CPN en ambiente exterior no protegido.....	196
Figura 4.70	Profundidad de carbonatación en hormigones con distintos cementos en ambiente exterior no protegido.....	196
Figura 4.71	Profundidad de carbonatación en hormigones con distintos cementos en ambiente interior	197
Figura 4.72	Profundidad de carbonatación en hormigones con distintos agregados en ambiente interior	197
Figura 4.73	Perfil y productos de carbonatación MCPN40.....	200
Figura 4.74	Perfil y productos de carbonataciónMCPN50.....	200
Figura 4.75	Perfil y productos de carbonataciónMCPN60.....	201
Figura 4.76	Perfil y productos de carbonatación MCPP50.....	201
Figura 4.77	Perfil y productos de carbonataciónMCPC50.....	202
Figura 4.78	Perfil y productos de carbonatación MCPF.....	202
Figura 4.79	Perfil y productos de carbonatación MCPCV.....	203
Figura 4.80	Relación resistencia a compresión 28 días y coeficiente de	

	carbonatación.....	205
Figura 4.81	Relación porosidad total y coeficiente de carbonatación.....	206
Figura 4.82	Relación succión capilar y coeficiente de carbonatación.....	207
Figura 4.83	Relación porosidad efectiva y coeficiente de carbonatación.....	208
Figura 4.84	Relación Ralc. y coeficiente de carbonatación.....	209
Figura 4.85	Espesor de ITZ y coeficiente de carbonatación.....	209
Figura 4.86	Vinculación ancho de fisura y profundidad de fisura.....	210
Figura 4.87	Coficiente carbonatación ambiente protegido y no protegido..	211
Figura 4.88	Coficiente carbonatación ambiente interior y no protegido.....	211
Figura 5.1	Profundidad de carbonatación de hormigones HNx.....	219
Figura 5.2	Profundidad de carbonatación de hormigones con distintos cementos.....	219
Figura 5.3	Correlación profundidad de carbonatación acelerada para 7 días vs. natural a un año.....	221
Figura 5.4	Correlación profundidad de carbonatación acelerada para 10 días vs. natural a un año.....	221
Figura 5.5	Correlación profundidad de carbonatación acelerada para 14 días vs. natural a un año.....	222

NOTACION

ΔC	Diferencia de concentración de CO ₂ entre el ambiente y la superficie
ε	Porosidad efectiva (%)
ε_p	Porosidad de la pasta
ζ	Constante que tiene en cuenta la concentración de CO ₂ utilizada en el ensayo y el tiempo de duración
δ_a	Densidad del agua 1g/cm ³
λ	Longitud de onda del haz incidente
θ	Ángulo de incidencia del haz
Al₂O₃	Óxido de Aluminio
CaO	Óxido de Calcio
CaOA	Contenido de CaO de la adición, en por ciento
CaOc	Contenido de Calcio del cemento (%)
Ca (OH)₂	Hidróxido de Calcio
Cl⁻	Cloruro
CO₂	Dióxido de Carbono
Cr₂O₃	Óxido de Cromo
CSH	Silicato de Calcio Hidratado
Dca:	Coefficiente de difusión del CO ₂ en el hormigón [m ² /s]
Def	Coefficiente efectivo de difusión de CO ₂ en el hormigón
Dv	Coefficiente de difusión efectiva del vapor de agua en una distribución de humedad en los poros determinada (m ² /s)
Fe₂O₃	Óxido de Hierro
H₂O	Agua
Kc	Coefficiente del microclima
Kcu	Coefficiente que considera el tipo de curado
K₂O	Óxido de Potasio
KOH	Hidróxido de Potasio
Kr	coeficiente razón a/c
MCaO	Peso molecular del CaO
MCO₂	Peso molecular del CO ₂
Na₂O	Óxido de Sodio
NaOH	Hidróxido de Sodio
P₂O₅	Óxido Fosfórico
SO₃	Trióxido de Azufre
SiO₂	Sílice
ZnO	Óxido de Zinc

NOMENCLATURA

a	Capacidad de combinación del CO ₂ en el hormigón no carbonatado (kg/m ³)
A	Unidad de área (cm ²)
ASF	Arena Silíceca Fina
ASG	Arena Silíceca Gruesa
b	Cantidad de agua libre que puede evaporarse del hormigón (kg/m ³)
c	Cantidad de cemento por m ³ de hormigón (kg/m ³)
C₁	Concentración de CO ₂ actual
C₂	Concentración de CO ₂ anterior
Ca	Concentración de CaO en el cemento (kg CaO/kg cemento)
CAR	Resistencia a la carbonatación (kg/m ³ /m ² /s)
CPC	Cemento Pórtland Compuesto
CPN	Cemento Pórtland Normal
CPF	Cemento Pórtland Fillerizado
CPP	Cemento Pórtland Puzolánico
C_s	Concentración ambiental de CO ₂ (kmol/m ³)
C_{s,ca}	Concentración de CO ₂ en la superficie del hormigón
C_x	Concentración de CO ₂ ligado en el hormigón (kmol/m ³)
CUC	Contenido unitario de cemento (kg/m ³)
d	Distancia entre planos de átomos
fcm	Resistencia media del hormigón a compresión (N/mm ²)
h	Altura total del espécimen expresada en metros (m)
HD	Grado de hidratación
ITZ	Zona de transición interfacial
k	Velocidad de avance del agresivo (mm/año ^{1/2})
K₁	Coefficiente actual
K₂	Coefficiente de carbonatación pasado
K_{air}	Coefficiente de aireantes
ke,ca	Factor ambiental, depende del material y medio de exposición
kc,ca	Factor de curado, considera el tiempo de curado
K_{env}	Coefficiente de ambiente
M₀	Masa del espécimen al inicio expresado en (kg)
M_n	Masa del espécimen en el punto crítico expresado en (kg)
M_{ti}	Molaridad del titulador
n	Coefficiente de exposición
nca	Factor de edad, depende del material y medio de exposición
P_o	Peso de la probeta al comenzar el ensayo
P_f	Peso de saturación
PPCR	Piedra Partida Canto rodado
PPCu	Piedra Partida Cuarzítica

PPG	Piedra Partida Granítica
Pm	Peso de la muestra triturada
Rca	Resistencia efectiva a la carbonatación (kg/m^3)
RACC,01	Inversa de la resistencia a la carbonatación, determinada mediante el ensayo acelerado ($\text{m}^2/\text{s}/(\text{kg/m}^3)$)
Ralc	Reserva alcalina
RH	Humedad relativa
r_{nom}	Recubrimiento nominal (mm)
t	Tiempo real de exposición (año)
t_{0ac}	Edad del hormigón cuando se realiza el ensayo acelerado (28 días),
t₀	Tiempo de referencia (1 año)
Ti	Peso del titulador empleado
X	Profundidad de penetración del agresivo (mm)
x_c	Profundidad de carbonatación medido en el ensayo (m, mm)
w	Cantidad de agua por m^3 de hormigón (kg)
Wh	Peso agua por m^3 de hormigón (kg)

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1. PROBLEMATICA

A nivel internacional el hormigón es, a partir de fines del Siglo XIX, el material de mayor empleo ingenieril y arquitectónico, siendo en la actualidad el material que el hombre produce en mayor cantidad. Las exigencias de nuevas técnicas de construcción, el desarrollo de nuevos materiales, las consideraciones económicas y el cuidado del medio ambiente, entre otros, inducen a promover el incremento y profundización de los conocimientos existentes en cuanto a la durabilidad del hormigón.

El hormigón armado resulta de la unión entre el hormigón y el acero, esta adherencia confiere integridad a la estructura y una protección a las armaduras, conferida por el hormigón de recubrimiento, ante la posible aparición de procesos de corrosión, asegurando una cierta vida útil [Tuutti, 1982; Traversa, 2001].

La patología más significativa y frecuente, en estructuras de hormigón armado, es la corrosión de las barras de acero de refuerzo, originada cuando la capa pasivante que protege la superficie del acero, se rompe por diferentes mecanismos. El ingreso del ion cloruro o la carbonatación cuando sobrepasa la profundidad del hormigón de recubrimiento (que es una barrera química y física), rompe la capa pasivante y causa una corrosión localizada o generalizada, respectivamente [Tuutti, 1982; Andrade y González, 1988; Mehta, 1991; Neville, 1997; Stewart et al., 1998; Papadakis and Efstathiou, 2005].

En atmósferas urbanas, rurales o industriales, el proceso de carbonatación es la causante más habitual del proceso de deterioro del hormigón. La alta alcalinidad del hormigón pH entre 12,5-13,5, mantiene la capa pasiva existente en la superficie del acero. La reacción del dióxido de carbono (CO₂) atmosférico hace disminuir el pH, hasta alcanzar valores por debajo de 9, con lo cual se pierde la capa pasiva y las armaduras quedan expuestas a ser corroídas si la humedad y la disponibilidad de oxígeno son adecuadas [Neville, 1997; Traversa, 2011].

La velocidad del proceso de carbonatación depende de varios factores directamente relacionados con las características agresivas del medio, en contacto con la estructura [Parrot, 1987; Neville, 1997; Saetta and Vitaliani, 2004] y con el espesor y calidad del hormigón del recubrimiento, en particular, con la razón agua/cemento [Mehta et al 1999; Neville, 1997; Moreno, 2005] el tamaño y volumen de los poros capilares y de los macroporos interconectados con el exterior [Fernández Luco, 2001; Fagerlund, 1982], que son los que cobran importancia en todos los procesos de durabilidad [Mehta, 1997; Traversa et al., 2001], también influyen el tipo de cemento [Moreno, 2005], las adiciones minerales [Bonavetti, 2006] y el tipo de agregado [Basheer et al., 2005].

Existen distintos modelos analíticos [Andrade, 2018], probabilísticos [Ho and Lewis, 1987; Papadakis et al., 1991a; Jiang et al., 2000] entre otros, desarrollados para la predicción, que incluyen diferentes y complejas variables que influyen en el proceso de carbonatación, pero están diseñados para situaciones locales, lo que resulta poco aplicable para realizar correlaciones a un nivel de nuestro país [Possan, 2010].

A nivel internacional, se están realizando experiencias con ensayos acelerados de carbonatación, pero existe poco consenso en cuanto a las condiciones de ensayo, en particular, sobre el estado higroscópico del hormigón, la concentración de CO₂ y la composición de los cementos [Moreno, 2005; Hyvert, 2009], por lo cual, resulta poco aplicable para estimar el comportamiento de hormigones a nivel local.

El comportamiento frente a la carbonatación de cementos producidos a nivel local no está tan estudiado hasta el momento, sí frente el ingreso de cloruros, sulfatos y reacciones deletéreas, etc. [Villagrán Zaccardi, 2012; Falcone et al., 2009; Irassar, 2010; Taus, 2010]

En Argentina no existen evaluaciones integrales de la carbonatación en ambiente natural y con el método acelerado en laboratorio de hormigones elaborados con materiales locales. Tampoco se ha estudiado la correlación entre las velocidades patrones de ingreso de CO₂ en ambiente natural versus las del ensayo acelerado. Además, no existen experiencias en cuanto al empleo del ensayo acelerado para calificar hormigones. Tampoco son frecuentes los estudios sobre hormigones con sollicitaciones mecánicas [Ortega et al., 2011].

Las prescripciones por durabilidad del Reglamento Argentino CIRSOC 201-2005 [CIRSOC 201, 2005a] están enfocadas hacia el tipo de ambiente de exposición, estableciendo razones agua/material cementante máximas, mínima resistencia a compresión, contenido de cemento y recubrimientos mínimos, pero no considera otras variantes como el tipo de cemento, los microclimas, etc., por ello, resulta insuficiente para estimar el comportamiento durable frente a la carbonatación, con una buena precisión.

En las últimas décadas, se han estado produciendo distintos tipos de cementos que incorporan adiciones minerales, con lo cual se disminuye el contenido de clinker, que es el responsable de aportar la mayoría de los compuestos alcalinos que participan en la reacción del CO₂. Así mismo, es importante comentar el empleo de aditivos para modificar propiedades en estado fresco, como los reductores de agua que modifican la razón a/mc efectiva.

Resulta, entonces, de importancia a nivel local, validar el ensayo de carbonatación acelerada para calificar hormigones, con diferentes razones agua/material cementante, distintos contenidos y tipos de cementos y de adiciones, diferentes agregados finos y gruesos a fin de que alcancen y prolonguen la vida útil de diseño, de acuerdo al medio de exposición.

1.2. Objetivos

El objetivo principal que se plantea en esta tesis doctoral es:

- Profundizar en el estudio del fenómeno de la carbonatación de hormigones elaborados con distintos cementos de producción local (normal, binarios, ternarios), distintas razones a/mc y diferentes tipos de agregados gruesos.

Además, como objetivos parciales se proponen los siguientes:

- Evaluar los modelos de predicción de avance del frente de cambio de pH, sus variables críticas y las estimaciones, obtenidas con cada uno de ellos, comparándolos con los resultados experimentales.
- Analizar la influencia de fisuras producidas por sollicitaciones mecánicas, en la penetración de CO₂.
- Validar el ensayo acelerado de carbonatación, como ensayo prestacional, para lo cual se debe correlacionar las velocidades de carbonatación natural (Kn) y acelerada (Kac), determinando coeficientes que permitan establecer una velocidad de carbonatación, para alcanzar la vida útil de diseño.

1.3. Estructura de la Tesis

El presente trabajo de tesis se encuentra organizado en diferentes capítulos, enfocados cada uno de ellos a un tema en particular, según se describe a continuación:

Este Capítulo 1, sirve de introducción a la temática, considerando la afectación sobre la durabilidad de estructuras de hormigón armado por carbonatación natural y sobre el empleo del método acelerado de carbonatación, como ensayo para calificar hormigones; indicándose también los objetivos principales y secundarios planteados.

En el Capítulo 2 se presenta una revisión bibliográfica de los conocimientos alcanzados durante las últimas décadas, fundamentalmente a nivel internacional, sobre el proceso de carbonatación de hormigón como factor desencadenante de la corrosión de las armaduras de refuerzo del hormigón, se describen las prescripciones de distintos reglamentos nacionales e internacionales por durabilidad para la carbonatación, los factores de atenuación de la velocidad de carbonatación correspondientes al material (razón agua/cemento, tipo y contenido de cemento, tipo de agregados, etc.) y los vinculados al ambiente de exposición (concentración de CO₂, régimen de precipitaciones, humedad relativa, etc.). Se analizan las condiciones del ensayo acelerado de carbonatación a nivel internacional y los modelos predictivos para la estimación de la vida en servicio, de estructuras expuestas a la carbonatación natural. Además, se incluyen análisis propios y determinaciones de campo, realizadas dentro del marco de esta tesis, que sirven para estudiar la validez de los trabajos realizados por otros autores y/o reglamentos vigentes.

El Capítulo 3 resume las experiencias desarrolladas en laboratorio y en campo (evaluación de estructuras en servicio), los materiales y las metodologías implementadas en las diferentes evaluaciones para la clasificación mecánica y durable de los hormigones, morteros y pastas.

En el Capítulo 4 se analizan las propiedades físico-mecánicas y durables, evaluadas en hormigones, morteros y pastas, expuestos en distintos escenarios en ambiente natural exterior (protegido y no protegido de las lluvias), ambiente natural interior y con el método acelerado. El desempeño durable de los hormigones se evaluó mediante propiedades de transporte y el comportamiento que presentaron frente al proceso de carbonatación natural y con el método acelerado de hormigones de igual razón a/mc, con distintos cementos y agregados, con diversas relaciones a/mc y diferente contenido de cemento. Con el método acelerado de carbonatación se analizó, además la influencia del espesor de las fisuras del recubrimiento de hormigón en elementos solicitados mecánicamente.

Capítulo 5 se correlacionan las profundidades y velocidades de carbonatación en ambiente natural y con el método acelerado, para validar el método acelerado como método prestacional para evaluar la durabilidad de hormigones frente a la carbonatación.

El Capítulo 6 contiene las conclusiones más relevantes que surgieron de estas experiencias, y se sugieren posibles lineamientos para estudios futuros, Capítulo 7. Finalmente, las Referencias Bibliográficas citadas durante el desarrollo del presente trabajo de tesis, están contenidas en el Capítulo 8.

Capítulo 2

ANTECEDENTES

2.1. Hormigón

El hormigón es el material, a nivel internacional, más empleado en el mundo, posee una composición heterogénea de áridos, cemento, adiciones minerales, agua, aditivos, en una cierta proporción que puede variar dentro de cierto rango. La correcta selección y unión de estos componentes produce un material altamente duradero y con una elevada resistencia a la compresión, pero con un bajo desempeño, frente a sollicitaciones de tracción. Esta deficiencia ha sido suplida por el acero de refuerzo, que presenta un excelente comportamiento ante la tracción, pero el refuerzo de acero termina siendo un punto débil, que exige requisitos especiales para proporcionarle resistencia suficiente, en el tiempo [Taylor, 1997; Bertolini, 2008].

El hormigón armado resulta de la unión entre el hormigón y el acero, la adherencia entre ello confiere integridad a la estructura y una protección ante la corrosión de las armaduras, es conferida por el hormigón de recubrimiento [Tuutti, 1982; Andrade et al., 1995; Mehta and Monteiro, 1993; Neville, 2001].

La protección que el hormigón le da a las armaduras de acero, ubicadas en su masa, es de doble naturaleza: por un lado, es una barrera física que las separa del medio ambiente y por otro, el líquido encerrado en la red de poros y capilares permite formar una película pasiva sobre su superficie, compuesta por óxidos muy adherentes, compacta y transparente [Venuat, 1997; Andrade, 1992; Traversa et al., 2011].

En atmósferas urbanas, rurales o mixtas, la carbonatación es la causal más significativa del proceso de deterioro del hormigón. La alta alcalinidad del hormigón (pH ~13,0), mantiene la capa pasiva existente en la superficie de las barras. El ingreso y reacción del dióxido de

carbono (CO₂) atmosférico, hace disminuir el pH hasta alcanzar valores por debajo de 9, rompiendo la capa pasiva pudiéndose desarrollar el proceso de corrosión [Mehta and Monteiro, 1994; Neville, 2001; Saetta et al., 2004; Azad et al., 2007; Bertolini, 2008].

La corrosión puede afectar al rendimiento estructural y la integridad de los elementos de hormigón armado, en un grado considerable a largo plazo [CEB-Fib, 2000; Almusallam, 2001; Du et al., 2014; Fernández et al., 2015]. Los signos físicos típicos de este proceso son el origen de la propagación de fisuras y los desprendimientos del hormigón de recubrimiento [Neville, 2001; Sæther, 2010; Traversa et al., 2011; Ortega and Aveldaño, 2017]. En los casos más críticos, durante la vida útil de la estructura se origina la pérdida de rigidez y la disminución de capacidad de carga y ductilidad del acero y por ende del elemento estructural afectado [Cairns et al., 2005; Azad, 2007; Val et al., 2008; Zandi Hanjari et al., 2011; Saether, 2010; Zhu et al., 2016; Ortega et al., 2011; Fernández et al., 2015].

La carbonatación natural es una reacción originada cuando el CO₂ presente en la atmósfera, entra en contacto con el hormigón a través de su red de poros interconectados y reacciona con los productos alcalinos hidratados, presentes en el mismo [Galan, 2011]. Es conocido que este proceso es muy lento, por ello, para obtener resultados a corto plazo en investigaciones, resulta complejo [Moreno, 2005; Hyvert, 2009; Ho and Lewis, 1987]. Un factor que puede generar un avance muy rápido del frente de carbonatación se produce cuando un hormigón está expuesto a temperaturas elevadas, como las que se generan en un incendio, que afectan a sus propiedades físicas y mecánicas y al avance de la profundidad de carbonatación [Ercolani et al., 2017].

En Argentina, distintos estudios han revelado un alto porcentaje de estructuras afectadas por corrosión originada en la carbonatación del orden del 16% en estructuras evaluadas en el período de 1975 a 1990 y un 22% en el período de 1991 a 1999 [Di Maio et al., 1999; Traversa et al., 2000; Traversa, 2001]. En relevamientos más recientes realizados sobre 30 estructuras emplazadas en ambiente rural, de la provincia de Buenos Aires, se ha detectado que un 50 % presentan corrosión de las armaduras secundarias (por ejemplo, estribos en vigas) por carbonatación, generadas por un escaso espesor del recubrimiento. En diferentes países, el porcentaje de estructuras que presentan signos de corrosión es del orden del 15% en España [Grupo GEHO, 1993], llegando a un 40% para el caso de Brasil [Dal Molin, 1988], Tabla 2.1. En EE.UU. según el Departamento de Transporte, cerca de 57.000 puentes viales, de los cuales el 50 % tienen alguna afectación por corrosión y, de este porcentaje, el 40 % presenta deficiencias estructurales [De León y Honorato, 2015].

Tabla 2.1: Estructuras afectadas por corrosión

Autor	País	Estructuras	Afectadas (%)
Di Maio et al. (1999)	Argentina	177	16
Traversa et al. (2001)	Argentina	142	22
Iloro et al. (2016)	Argentina	30	50
Dal Molin (1988)	Brasil	1.512	14-64*
Grupo Español del Hormigón (1992)	España	844	15
De León y Honorato (2015)	E.E U.U	57.000	50

*Depende de cada región

La corrosión causa costos altos en los países desarrollados, por ejemplo, el costo promedio anual para reparar y reemplazar los sistemas convencionales reforzados y puentes de carretera de hormigón pretensado, específicamente debido a los daños por corrosión, fue en Estados Unidos, de más de U\$S 6,3 10⁹ millones [Koch et al., 2002; Yunovich et al., 2001].

En función de lo anteriormente comentado, en este capítulo se presenta un estado del arte de la carbonatación y de los temas directamente relacionados, con la incorporación de análisis propios y determinaciones de campo, realizadas dentro del marco de esta tesis, que sirven para estudiar la validez de varios de los trabajos realizados por otros autores y/o reglamentos vigentes.

2.2. Durabilidad

La durabilidad del hormigón se define como su capacidad para resistir la acción de la meteorización, los ataques químicos, la abrasión o cualquier otro proceso de deterioro. Para que un hormigón alcance la vida útil de diseño deberá conservar su forma, su calidad y funcionalidad original, frente al ambiente de exposición [Bob, 1999; De Schutter et al., 2007; Akopova, 2016].

Las propiedades de durabilidad de las estructuras frente a corrosión se consiguen debido a una acción protectora, de doble naturaleza, que el hormigón ejerce sobre las barras de

acero, como ya se comentó anteriormente. Por una parte, el recubrimiento de hormigón supone una barrera física que dificulta el contacto con los agentes agresivos exteriores y, por otra, la elevada alcalinidad que el hormigón desarrolla sobre la superficie del acero, que hace que se genere una capa pasiva que lo mantiene inalterado, mientras permanecen estas condiciones [Mejia and Rodríguez, 1999; Neville, 2001; Isaia, 2001; Ahmad, 2003; Traversa, 2011; Shetty, 2012].

En la actualidad, los reglamentos de estructuras de hormigón van evolucionando en el tratamiento de los conceptos de durabilidad y vida en servicio, siendo el diseño por durabilidad uno de los temas de investigación de mayor impacto, con aplicaciones prácticas desde la pequeña hasta la mega obra. Como ejemplo, de esta tendencia se puede mencionar la norma europea UNE-EN 206 [UNE-EN 206, 2013], que plantea un método de diseño prestacional por durabilidad.

Respecto a la corrosión de armaduras, durante la primera mitad del Siglo XX, se intensificaron los estudios experimentales, en varios países europeos y USA, que llevaron a la redacción de diferentes recomendaciones y normas, que se materializaron durante la segunda mitad del Siglo XX [ACI 222, 2010; PRAHE, 1964; Eurocódigo 2, 1992; GEHO-CEB, 1993; Model Code, 2010], realizando importantes aportes la Unión Internacional de Laboratorios de Ensayos de Materiales [RILEM, 1996]. Más recientemente, se redactaron el EHE - 08, España y el CIRSOC 201, Argentina, entre otras normativas nacionales.

Para el diseño por durabilidad existen enfoques prescriptivos y prestacionales, el primero proporciona una serie de requisitos a cumplir para alcanzar la vida útil, especificando niveles de desempeño superiores a un determinado valor mínimo durante un período preconcebido. Mientras que el enfoque prestacional, se basa en el uso de coeficientes para calcular el desempeño futuro de la estructura y el tiempo de vida útil. Ambos enfoques tienen aspectos opuestos, ya que el enfoque prestacional considera a la estructura individualmente, mientras que el prescriptivo la incluye dentro del conjunto [Villagrán Zacardi, 2012].

El Reglamento CIRSOC-201 (2005a) hace referencia al concepto de vida útil en servicio de una estructura, como “El período a partir de la construcción, durante el cual deben mantenerse las condiciones de seguridad, funcionalidad y aspectos aceptables sin gastos de mantenimiento significativos”. Para el CEB 238 (1997), es la capacidad de una estructura para prestar el rendimiento requerido, durante el período de tiempo de utilización previsto, bajo la influencia de los factores de degradación incidentes. El CEB 238, resalta que la durabilidad debe ser incorporada en el marco del diseño, atendiendo a los requisitos de rendimiento y funcionalidad de la edificación.

En este sentido, la ISO 13823 (2008) posee una definición más completa y actualizada de la durabilidad, definiéndola como la capacidad de una estructura o de sus componentes de satisfacer, con el mantenimiento previsto, los requisitos de comportamiento del proyecto, atendiendo en forma satisfactoria las exigencias del usuario.

El FIB Bulletin 53 (FIB, 2010a) destaca que, la durabilidad es una visión retrospectiva del rendimiento de una estructura. La expectativa que una estructura puede ser durable, no sólo se puede evaluar mediante la utilización de modelos, que representen los procesos de deterioro a que es susceptible, de forma que, para garantizar el proyecto, se requiere la utilización de metodologías de previsión de vida útil.

El Comité 365 del ACI (ACI Committee 365, 2000), entiende por vida útil de un elemento estructural o estructura al período de tiempo transcurrido, después de su instalación, durante el cual todas las propiedades del mismo superan los valores mínimos aceptables, realizando intervenciones mínimas de mantenimiento rutinario.

La Instrucción del Hormigón Estructural EHE [EHE - 08, 2008] define: “la durabilidad de una estructura de hormigón es su capacidad para soportar, durante la vida útil para la que ha sido proyectada, las condiciones físicas y químicas a las que está expuesta, y que podrían llegar a provocar su degradación, como consecuencia de efectos diferentes a las cargas y sollicitaciones consideradas en el análisis estructural”. En función de la agresividad del ambiente al cual estará sometida la estructura, y de la vida útil del proyecto, la EHE establece los recubrimientos mínimos, que garantizan las exigencias de durabilidad de las estructuras.

Los aspectos que limitan la vida útil de una estructura pueden ser técnicos, los de la función y los económicos. Los aspectos técnicos son todos aquellos relacionados con el uso de la estructura (requisitos para la integridad estructural de la edificación, capacidad resistente de los componentes y materiales). Los funcionales se refieren a la capacidad de una estructura de cumplir con el conjunto principal de funciones para la que fue proyectada. Los económicos aluden a los costos de mantenimiento necesarios para que la estructura prolongue su vida en servicio [Vesikari, 1988; Andrade and González, 1988].

En función de lo expresado anteriormente, el proyecto, la ejecución, la selección de los materiales, la caracterización del ambiente de exposición y las estrategias de mantenimiento y reparación son de suma importancia para asegurar la durabilidad de una estructura o de un componente [Tuutti, 1982; Traversa, 2001; Andrade et al., 2004; Broomfield, 2007]. Los numerosos problemas de durabilidad notificados, en los últimos años, exigieron para asegurar la vida útil definida en el proyecto, incluir los costos de mantenimiento, reparación y rehabilitación [Vesikari, 1988, Mehta et al., 1994; fib, 2006].

Los costos elevados de mantenimiento, consecuencia directa de los altos índices de degradación de las estructuras, motivaron una creciente preocupación por la durabilidad y, en las últimas décadas, se realizaron muchos esfuerzos. Para solucionar los problemas relacionados con la durabilidad, resulta necesario el establecimiento de un diseño basado en el rendimiento de la durabilidad, que debe ajustarse a los procedimientos normativos y a modelos matemáticos [Schiessl, 2005]. En los últimos años, se lograron importantes desarrollos en cuanto al modelado de la vida útil de las estructuras de hormigón armado, afectadas por corrosión de las armaduras, originadas por carbonatación y/o acción de cloruro [DuraCrete, 2000; Lindvall, 2003; Ferreira, 2004; FIB, 2006].

Las actividades relacionadas con el mantenimiento, la reparación y la restauración de estructuras de hormigón y sus partes, corresponden al 35% del total del volumen de trabajo del sector de la construcción civil [García, 2007]. En cuanto a la degradación de las estructuras de hormigón y los costos asociados, en países industrialmente desarrollados se estima que el 40% del total de recursos de la industria de la construcción se destinan a intervenciones de estructuras ya existentes y menos del 60% en nuevas construcciones [Mehta and Monteiro, 2008]. En Inglaterra los gastos anuales son aproximadamente 36 mil millones de dólares en reparaciones y mantenimiento de estructuras de hormigón [Long, 1993]. Datos recogidos por la Asociación Nacional de Ingenieros de Corrosión (NACE, 2002) indican que en USA el costo anual relacionado con el proceso corrosivo de infraestructuras civiles (puentes, aeropuertos, puertos, etc.) se estima en unos US\$ 276 10⁹ millones. Las inversiones en mantenimiento de una estructura, con alto grado de deterioro, pueden llegar a aproximadamente el 40% de los costos de su ejecución [Meira et al., 2002]. Estos datos dan una idea de la magnitud del problema, a nivel mundial, que se produce por el mantenimiento y reparación de estructuras de hormigón.

Debido a los problemas de degradación del hormigón, a nuevas necesidades competitivas y a las exigencias de sostenibilidad del sector de la construcción civil, se diseñan proyectos orientados a la durabilidad y a la extensión de la vida útil de las estructuras de hormigón armado. Con el fin de mejorar la sostenibilidad de construcciones, se está comenzando a requerir mayores vidas útiles. Por ello, algunos especialistas defienden la teoría que se deben proyectar estructuras para 500 años de vida útil, en lugar de 50 años, que ha sido una exigencia tradicional [Mehta, 2001].

2.3. Carbonatación

Conocido es que el hormigón es un material sólido, compacto, denso y, al mismo tiempo, poroso. La red de poros consiste en un entramado de canalículos y capilares, no siempre comunicados entre sí con tamaños variables desde Å hasta mm. A pesar de que el hormigón del recubrimiento de las armaduras supone una barrera física, la porosidad del hormigón hace que éste sea permeable en cierta medida a líquidos y gases, pudiendo en determinadas ocasiones permitir el acceso de elementos agresivos hasta las barras de refuerzo [Neville, 2001].

La corrosión de las armaduras del hormigón es probablemente la causa de deterioro más significativa que afecta al acero, al hormigón y a la adherencia de ambos [Helene, 1986]. Las principales causas que pueden romper la capa pasivante son, la disminución de la alcalinidad del hormigón, por reacción con sustancias ácidas del medio y la presencia de iones cloruro que penetran en el hormigón hasta llegar al acero. La disminución de la alcalinidad por carbonatación o lixiviación da lugar a una corrosión generalizada, mientras que los iones cloruro originan una corrosión localizada con formación de picaduras (pitting) [Andrade and González, 1988; Neville, 1997; Papadakis, 2000].

El hormigón posee una alta alcalinidad que promueve la formación de una capa de óxidos pasiva sobre el acero. La misma es conferida, fundamentalmente, por el hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), el silicato de calcio hidratado (CSH) y los hidróxidos de sodio (NaOH) y potasio (KOH) formados durante la hidratación del cemento. Estos hidróxidos sitúan el pH de la solución de poros del hormigón en valores entre 12,5 a 13,5, en el extremo más alcalino [Diamond, 1981; Bob et al., 1993; Andrade et al., 1993; Kubo, 2007; Moro et al., 2014]. El descenso de la alcalinidad se produce, principalmente, por la reacción de los compuestos de carácter básico de la fase acuosa del hormigón, con los componentes ácidos de la atmósfera, dióxido de carbono (CO_2) y de azufre (SO_2), para formar carbonatos, sulfatos y agua [Glasser et al., 2007]. Este proceso de descenso de la alcalinidad, por formación de carbonatos, se denomina genéricamente “carbonatación” [Silva et al., 2015].

El ingreso y reacción del CO_2 atmosférico, en presencia de humedad, hace disminuir el pH del hormigón del recubrimiento hasta alcanzar valores por debajo de 9 [Richardson, 1988; Mehta and Monteiro, 2008; Saetta et al., 2004; Alexander et al., 2007; Jung et al., 2010; Possan, 2010], rompiéndose químicamente la capa pasiva, dejando al acero expuesta al riesgo de ser corroído, si la humedad y la disponibilidad de oxígeno son adecuadas [Papadakis et al., 1991; Neville, 1997; Traversa et al., 2011].

Además, del efecto en la corrosión de la armadura, la carbonatación puede dar lugar a incrementos en las resistencias a tracción y a compresión de las zonas afectadas, así como a tensiones y microfisuración [Neville, 2001]. Asimismo, dado que durante la reacción el CO₂ atmosférico se fija de forma irreversible, la carbonatación del hormigón es también muy importante desde el punto de vista ambiental, ya que reabsorbe parte del CO₂ liberado, principalmente, en la fabricación del cemento [Glavind, 2013; Yang et al., 2014]. Las reacciones simplificadas son las siguientes:



Posteriormente, reacciona con el hidróxido de calcio (Ca (OH)₂) y el silicato de calcio hidratado (CSH), dando carbonato de calcio (CaCO₃):



La carbonatación del CSH produce una descalcificación del gel y una polimerización de los silicatos, llegando en último término a formar, junto con el carbonato cálcico, un gel de sílice hidratado [Borges et al., 2010]. El CaCO₃ precipita en la mayoría de los casos en forma de calcita, aunque en determinadas condiciones, sobresaturación y/o temperatura de reacción, se pueden generar también los polimorfos de aragonita y vaterita [De Guillen, 1997; Hyvert, 2009].

Otras fases hidratadas como, aluminatos y sulfoaluminatos (AFm y AFt), también sufren transformaciones como resultado de la presencia del CO₂. La carbonatación de la fase tipo AFt denominada ettringita, da lugar a la formación de CaCO₃, yeso y gel de alúmina [Grounds et al., 1988; Zhou et al., 2000]. El comportamiento de las fases AFm, en presencia de CO₂, varía en función de su composición y de la concentración de aluminatos y sulfatos [Collett et al., 2004; Matschei, 2007].

Al comenzar la carbonatación, con las bajas presiones parciales de CO₂ el monosulfoaluminato se descompone rápidamente, produciendo hemicarboaluminato. El sulfato liberado puede reaccionar con una parte del aluminato y con CaCO₃, para dar lugar a la formación de ettringita secundaria, AFt. Al seguir aumentando la concentración de CO₂ se produce la descomposición del hemicarboaluminato y la formación del monocarboaluminato. Luego de estos cambios, comienza a carbonatarse el Ca(OH)₂ hasta agotarse. Disminuye la relación Ca/Si del gel C-S-H y la ettringita se descompone, pudiendo dar lugar a la formación de thaumasita [Matschei et al., 2007].

Finalmente, cuando el material se encuentra totalmente carbonatado, las fases estables presentes son calcita, yeso, hidróxido de aluminio y sílice amorfa. Además, de los productos hidratados, también las fases anhidras del cemento, silicatos, aluminatos y ferro-aluminato cálcicos, pueden reaccionar con CO_2 , previa hidratación, formando CaCO_3 .

El tipo de cemento también influye en las condiciones de avance de la carbonatación, ya que el contenido en aluminatos y álcalis de las adiciones puede modificar la velocidad de avance del frente. La cantidad necesaria de CO_2 para bajar el pH hasta rangos casi neutros variará en función de la reserva alcalina (R_{alc}) que el cemento aporte al hormigón, la cual depende tanto del tipo como de la cantidad de cemento empleado [Kuzel and Pölmann, 1991; Zhou and Glasser, 2000; Matschei et al., 2007].

El CO_2 gaseoso presente en el aire, ingresa por difusión a la masa del hormigón a través de los poros interconectados con el exterior, transformando al $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y al CSH, principalmente, en carbonato de calcio (CaCO_3), Figura 2.1. La reacción puede sintetizarse según la segunda Ley de Fick, donde la penetración es proporcional al gradiente de concentraciones entre dos medios; cuanto mayor es la concentración en un medio y menor la cantidad de sustancia reactiva en el otro, mayor será el transporte.

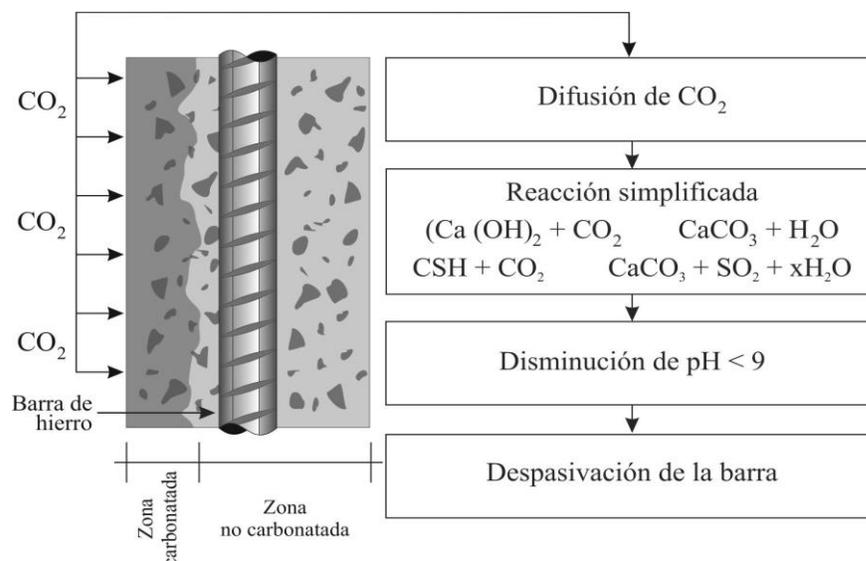


Figura 2.1: Esquema del proceso de carbonatación (Adaptado de Traversa, 2001)

El Boletín CEB 238 propone un modelo matemático para predecir la profundidad de carbonatación que tiene en cuenta la concentración superficial de CO_2 , ecuación 2.5.

$$X_c = \sqrt{2 \cdot K_c \cdot K_{ce} \cdot K_r \cdot \Delta C \frac{D_{ef}}{a} \cdot \left(\frac{t_0}{t}\right)^n} \quad (2.5)$$

donde: X_c: Profundidad de carbonatación; K_c: coeficiente del microclima; K_{ce}: coeficiente que considera el tipo de curado; K_r: coeficiente razón a/mc; ΔC: diferencia de concentración de CO₂ entre el ambiente y la superficie; D_{ef}: coeficiente efectivo de difusión de CO₂ en el hormigón; t₀: tiempo de referencia (1 año); t: tiempo real de exposición; a: cantidad de CO₂ para la carbonatación total y n: coeficiente de exposición (humedecimiento y secado).

Los principales efectos del proceso de carbonatación en el hormigón armado y las consecuencias vinculadas con procesos de degradación de las estructuras, se resumen en la Tabla 2.2. Puede plantearse que unos son perjudiciales para el proceso corrosivo mientras que otros ocasionan algunos beneficios, como la disminución del diámetro de los poros capilares lo cual dificulta todos los procesos de difusión.

El desarrollo del proceso de carbonatación modifica, significativamente, el volumen de poros del hormigón. En experiencias de laboratorio se observaron reducciones de hasta un 38% en el volumen de poros en los hormigones, con altas razones agua/mcemento y curados al aire, por lo cual el proceso resulta asintótico en relación al eje del tiempo [Glaiese et al., 1999], lo cual afecta a la durabilidad de la estructura y, en particular, a la evolución del proceso de corrosión de las armaduras [Cabrera et al., 2012].

Tabla 2.2: Efectos y consecuencias del proceso de carbonatación

Efectos	Consecuencias
Reducción del pH a valores < 9	Corrosión de la armadura, en presencia de H ₂ O
Reducción de la red de poros capilares	Reducción de transporte de CO ₂ .
Contracción	Posibles fisuraciones.

2.3.1. Prescripciones por carbonatación

El modelo más aceptado para describir la vida útil de una estructura, respecto a la degradación de sus materiales, es el propuesto por Tuutti (Figura 2.2). Se aprecia que existe un período de iniciación, donde las armaduras se hallan pasivas, hasta su despasivación perdiendo la protección química, allí comienza el período de iniciación donde se dan las condiciones

para la degradación, mientras que el período de propagación es desde el inicio, hasta que la estructura no cumple con las condiciones mínimas de diseño. Se plantea que en el período de iniciación se desarrolla la despasivación de la armadura y en el de propagación ocurren los mecanismos de fisuración y desprendimientos del hormigón de recubrimiento [Tutti, 1982; Traversa, 2001].

El modelo propuesto por Tutti considera el efecto del deterioro por corrosión, dividido en dos fases: la fase de iniciación (período de iniciación t_i), donde el agente agresivo penetra en el hormigón hasta llegar al acero, en el caso de la difusión de CO_2 , hasta que la profundidad de carbonatación sea igual al grosor del hormigón de recubrimiento; y la fase de propagación (período de propagación t_p), comienza con el inicio de la corrosión y donde la duración depende del límite establecido, con respecto a un criterio elegido: agrietamiento, delaminación o pérdida de la sección de acero. La suma de ambas fases corresponde a la vida útil de una estructura (t_L), como se puede ver en la siguiente ecuación:

$$t_L = t_i + t_p \quad (2.6)$$

El período de iniciación está influenciado por distintos factores externos e intrínsecos del material. Los intrínsecos son las características del hormigón del recubrimiento que otorgan una mayor resistencia a la difusión de CO_2 : porosidad determinada por la razón a/m_c y grado de hidratación, contenido y tipo de cemento [Neville, 2001; Mehta, 1994], calidad de la interfaz matriz/agregado ITZ [Delagrave et al., 1996]. Los factores externos están relacionados con las características agresivas del medio [Andrade et al., 2002; Di Maio et al., 1999; Possan, 2010] y las condiciones de exposición (exterior expuesto y protegido de la lluvia, interiores, enterrado, etc.).

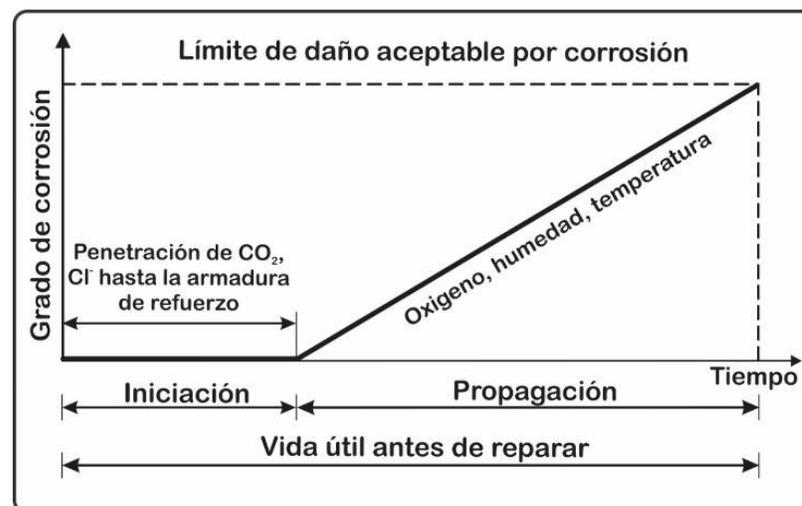


Figura 2.2: Evolución del riesgo de corrosión en función del tiempo [Tuutti, 1982]

En un análisis más estricto, las condiciones del medio de emplazamiento pueden dividirse en distintos niveles: las macroclimáticas (temperatura, humedad relativa, precipitaciones, vientos), las mesoclimáticas que son las propias de la estructura (altura respecto del nivel del mar) y las microclimáticas que son particulares de cada elemento estructural (radiación solar, orientación de la superficie, exposición a las precipitaciones, frontalidad de los vientos, etc.) [Villagrán Zacardi, 2012]. Para el caso de la carbonatación, los ciclos de mojado y secado del elemento incidirán directamente en la difusión del CO₂, por tanto, en una misma estructura pueden existir elementos con distintas profundidades de carbonatación.

Los límites prescriptivos para la durabilidad de estructuras de hormigón armado y/o pretensado, según el Reglamento Argentino CIRSOC 201 [CIRSOC 201, 2005a], están enfocados hacia el tipo de ambiente de exposición, Tabla 2.3, estableciendo máximas razones de agua/material cementante y mínimas resistencias a compresión, contenidos de cemento, ver Tabla 2.4 de este Capítulo. Las prescripciones son para una vida útil de 50 años siempre que se controle la fisuración, se respeten los espesores de recubrimientos mínimos y se coloque, compacte y cure adecuadamente el hormigón. Otros Reglamentos [CEB, 1990; ACI 365, 2000] poseen enfoques aceptables, aunque presentan ciertas limitaciones respecto a la exactitud del período de vida proyectado [Rostam, 2000].

Para las condiciones macroclimáticas y mesoclimáticas, el Reglamento CIRSOC 201 clasifica los ambientes de acuerdo al grado de exposición según se detalla en la Tabla 2.3. Este reglamento para el caso de carbonatación de hormigón armado, estipula una máxima relación a/mc de 0,50; una resistencia mínima característica de 25 MPa para ambiente clase A2 y de 30 MPa para clase A3. Para todos los ambientes, fija una velocidad máxima de succión capilar de $4,0 \text{ g/m}^2\text{s}^{0.5}$ y un contenido mínimo de cemento de 280 kg/m^3 . Teniendo en cuenta además de estas prescripciones, el régimen de precipitaciones y la presencia del ion cloruro en el ambiente, el territorio de Argentina quedaría dividido en ambientes por exposición frente al proceso de corrosión, definido en la Figura 2.3.

Tabla 2.3: Prescripciones por tipo de exposición riesgo de corrosión por carbonatación Reglamento CIRSOC 201[CIRSOC 201, 2005a].

Designación	Clase	Sub Clase	Tipo de Proceso	Descripción del medio ambiente
A1	No Agresiva		Ninguno	<ul style="list-style-type: none"> - Interiores de edificios no sometidos a condensaciones. - Elementos exteriores de edificios, revestidos. - Hormigón masivo interior. - Estructuras en ambientes rurales y climas desérticos, con precipitación media anual < 250 mm
A2	Ambiente Normal	Temperatura moderada y fría, sin congelación. Humedad alta y media o con ciclos de mojado y secado.	Corrosión por carbonatación	<ul style="list-style-type: none"> - Interiores de edificios expuestos al aire con HR \geq 65% o a condensaciones. - Exteriores expuestos a lluvias con precipitación media anual < 1000 mm - Elementos enterrados en suelos húmedos o sumergidos.
A3	Climas Tropical y Subtropical			<ul style="list-style-type: none"> - Exteriores expuestos a lluvias con precipitación media anual \geq 1000 mm - Temperatura media mensual durante más de 3 meses al año \geq 25°C

Tabla 2.4: Requisitos en función del tipo de exposición por riesgo de corrosión por carbonatación CIRSOC 201[CIRSOC 201, 2005a]

Requisito	Hormigón	Tipo de exposición		
		A1	A2	A3
Razón a/mc máxima (1)	Simple	--	--	--
	Armado	0,60	0,50	0,50
	Pretensado	0,60	0,50	0,50
f'c mínima (MPa)	Simple	--	--	--
	Armado	20	25	30
	Pretensado	25	30	35

(1) a/mc Si se usa cemento más una adición mineral activa se deberá reemplazar a/mc por a/(c+ x).

(2) Contenido mínimo de cemento 280 Kg/m³

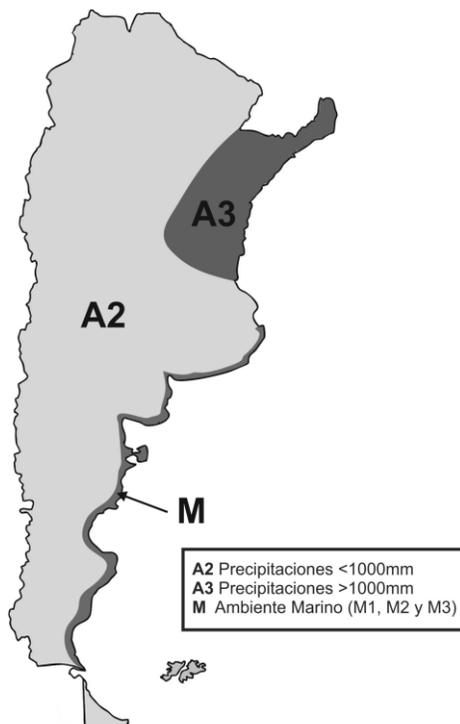


Figura 2.3: Clase de ambiente de exposición para corrosión por carbonatación CIRSOC 201-2005

Los principios para la durabilidad del hormigón adoptados en Europa, están dados en forma general por la norma europea UNE-EN 206 [EN 206, 2013]. Desde el punto de vista del riesgo de carbonatación, los principios y requisitos son diferentes para cuatro clases de exposición del hormigón (XC1 / XC4). El criterio de asignar a la clase de exposición particular es la humedad del hormigón de recubrimiento (Tabla 2.5).

Tabla 2.5: Ambiente de exposición por carbonatación EN 206

Clase	Condición	Exposición
XC1	Seco o permanentemente húmedo	Superficies de hormigón armado y pretensado en el interior estructuras cerradas excepto áreas de estructuras con alta humedad
		Superficies de hormigón armado y pretensado de forma permanente sumergido en agua no agresiva
XC2	Húmedo, rara vez seco	Hormigón reforzado y pretensado completamente enterrado en suelo clasificado como AC-1 y con un gradiente hidráulico no mayor que 5B
		Superficies externas de hormigón armado y pretensado protegido o expuesto a la lluvia directa
XC3 XC4	Humedad moderada o humedad cíclica y seco	Superficies de hormigón armado y pretensado sujetas a alta humedad (por ejemplo, baños, cocinas mal ventiladas).
		Superficies de hormigón armado y pretensado expuestas a humectación y secado alternativos
		Superficies interiores de hormigón de subterráneos peatonales no expuestas a sales de deshielo, superestructuras anuladas o celulares pilares
		Hormigón armado o pretensado bajo impermeabilización

Según UNE-EN 206 para cada clase de exposición hay requisitos formulados en términos de la razón a/mc, clase de hormigón y contenido mínimo de cemento, para garantizar una durabilidad del hormigón para 50 años de vida en servicio. La norma europea EN 206 y el Eurocódigo 2 (Eurocódigo 2, 2004) separan los entornos en términos de agentes agresivos y ambos documentos presentan subclases de exposición para diferentes microambientes. Tabla 2.6.

Tabla 2.6. Subclase de exposición de EN 206 y Eurocódigo 2

Clase	Subclase de Exposición
XC1	Hormigón dentro de edificios con baja humedad del aire o hormigón sumergido permanentemente en agua
XC2	Superficies de hormigón sujetas a contacto prolongado con el agua. Esto incluye muchas fundaciones
XC3	Hormigón dentro de edificios con humedad del aire moderada o alta o hormigón externo protegido de la lluvia
XC4	Superficies de hormigón sujetas a contacto con agua o alta humedad sobre una base cíclica

El enfoque basado en el comportamiento y su relación con el cálculo de la vida útil del diseño de las estructuras de hormigón armado, se basa en los criterios de fiabilidad establecidos por los Eurocódigos (Eurocódigos, 2002). En este código, se definen tres clases de confiabilidad: RC1, RC2 y RC3, relacionadas con la importancia de una determinada estructura o construcción considerada en términos de consecuencias debido a la falla. Cada clase está representada por una probabilidad máxima de falla P_f , que tiene en cuenta la dispersión estadística en los efectos de acción, las incertidumbres en las resistencias y las incertidumbres del modelo elegido.

A pesar de que el efecto de corrosión en las estructuras de hormigón armado varía ampliamente, en lo que respecta a los niveles de consecuencia, el enfoque basado en el rendimiento definido en LNEC E-465 (2007) considera solo los Estados Límite de Servicio: $P_f < 11,5\%$ (RC1); $P_f < 6,7\%$ (RC2); $P_f < 2,3\%$ (RC3). Los Eurocódigos (Eurocódigos, 2002) consideran estos estados límite exclusivamente para la clase de confiabilidad RC2 ($P_f < 6,7\%$).

2.4. Espesor de Recubrimiento de Hormigón

El hormigón de recubrimiento es la capa que protege a las barras de refuerzo del ambiente exterior, por lo cual su espesor y calidad definirán la durabilidad de la estructura. Resulta recomendable emplear el menor espesor de recubrimiento de acuerdo al medio de

exposición ya que por no poseer armadura este espesor puede ser afectado por fisuración principalmente si el hormigón está sometido a esfuerzos de tracción. Los reglamentos recomiendan para mejorar la calidad del recubrimiento un alto contenido de cemento y una baja relación a/mc.

El Eurocódigo 2 [Eurocódigo 2 - EN 1992-1-1, 2010] establece el espesor del hormigón de recubrimiento de los elementos estructurales de hormigón armado teniendo en cuenta la dispersión de esta variable en relación con su ejecución y elaboración. El recubrimiento nominal r_{nom} (mm) y el recubrimiento mínimo r_{min} , (mm) están definidos por este Código, ecuación 2.7, el primero es el valor que debe considerarse en los planos y especificaciones del proyecto de construcción:

$$r_{nom} \text{ (mm)} = r_{min}, \text{ (mm)} + \alpha \quad (2.7)$$

donde: α (mm) es la desviación esperada que depende del control de calidad.

El boletín 34 de FIB (2006), el r_{min} puede interpretarse como un valor característico del 5%, donde $D_{cdev} = 1,645$, desviación estándar de un recubrimiento con distribución gaussiana. En consecuencia, la desviación estándar de la cubierta corresponde a 6 mm. El CIRSOC 201 [CIRSOC 201, 2005a] establece en su Capítulo 7, los recubrimientos mínimos, pero no prescribe recubrimientos en función del control de calidad de la planta hormigonera. En la Tabla 2.7 se describen los recubrimientos mínimos prescritos por CIRSOC 201 y en la Tabla 2.8 se presentan los propuestos por otras normas internacionales.

Tabla 2.7: Recubrimiento mínimo para hormigón colocado en obra (no pretensado) para clases de exposición A1 y A2 [CIRSOC 201, 2005a]

	Condición	Recubrimiento
		(mm)
a	Hormigón colocado en las bases de las fundaciones en contacto con la capa de hormigón de limpieza	50
	Hormigón en contacto con el suelo o expuesto al aire libre	
b	Barras con diámetro > 16 mm	35
	Barras o alambres con diámetros ≤ 16 mm	30
	Hormigón no expuesto al aire libre ni al contacto con el suelo	
	Losas, tabiques, nervaduras:	30
	Barras con diámetro > 32 mm	20
	Barras o alambres con diámetros ≤ 32 mm	pero ≥ diám.
	Vigas, columnas Armadura principal	Diámetro pero ≥ 20 y ≤ 40
c	Para estribos y estribos cerrados	20
	Para zunchos	40
	Cáscaras y placas plegadas	
	Para barras >16 mm	20
	Para barras y alambres de ≤16 mm	15

Tabla 2.8. Recubrimientos mínimos recomendados en ACI, EHE, BS y Eurocódigo

Norma	Recubrimiento (mm)	
	min	máx.
ACI 318-19 (2019)	15	75
EHE 08(2008) ¹	25	65
BS 8500-1(2006) ²	20	75
Eurocódigo 2 (2013) ²	10	60

¹Considera distintas vidas útiles, a 50 y 100 años e incremento por modo control en planta hormigonera.

²Incrementa de acuerdo al modo de control en planta hormigonera (0, 5 y 10 mm).

2.5. Resistencia a la carbonatación

Numerosos modelos empíricos y teóricos, con distintos niveles de complejidad, han sido propuestos para inferir el avance de la carbonatación. Los modelos empíricos se basan en relaciones entre los depósitos de carbonatación y parámetros asociados a la composición del hormigón, a propiedades de transporte y al medio de exposición; resultan simples y sencillos, pero su aplicación es limitada. Los modelos teóricos se sustentan en leyes físico-químicas que involucran procesos de difusión y reacción, resultan más complejos, no obstante, permiten una aplicación más generalizada.

Entre los modelos más utilizados para inferir el avance de la carbonatación figuran el DuraCrete [Duracrete, 2000] y el propuesto por el Fib - Boletín 34 (Fib, 2006), luego adoptado por el Código Modelo 2010 [Model Code, 2010]. Estos modelos presentan expresiones similares que se basan en la primera ley de difusión de Fick e incorporan un parámetro denominado resistencia efectiva a la carbonatación (R_{ca}), que tiene en cuenta la calidad del hormigón frente al ingreso y captación del CO_2 .

La velocidad de ingreso del factor agresivo a través del hormigón, se evalúa mediante el coeficiente de difusión, tal como sucede con la difusión de cloruros. En el proceso de carbonatación, resulta complicado utilizar el coeficiente de difusión del CO_2 (D_{ca}), porque no existe consenso respecto de una metodología para determinarlo. Por lo general, se lo obtiene en forma indirecta, mediante expresiones empíricas, en función de la humedad relativa del medio, de la absorción de agua y composición del hormigón; informando valores que varían entre $1,3 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ y $0,87 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ para humedades relativas del 70% y 75%, respectivamente. También existen expresiones para obtenerlo a partir de la resistencia característica del hormigón, informando valores que varían entre $3,16 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ y $1,0 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ para resistencias características comprendidas entre 20 y 40 MPa, respectivamente.

Ante la dificultad de obtener valores para el D_{ca} mediante ensayos, relativamente sencillos, que garanticen cierta reproducibilidad de los resultados, se ha propuesto la utilización de la R_{ca} , definida como el cociente entre la capacidad de combinación del CO_2 en el hormigón no carbonatado y el coeficiente de difusión del CO_2 en el hormigón, tal como se indica en la ecuación 2.8.

$$R_{ca} = a_{co} / D_{ca} \quad (2.8)$$

donde: R_{ca} : resistencia efectiva a la carbonatación [$\text{kg}\cdot\text{s}/\text{m}^3$], a_{co} : capacidad de combinación del CO_2 en el hormigón no carbonatado [kg/m^3], D_{ca} : coeficiente de difusión del CO_2 en el hormigón [m^2/s].

La Rca incluye en un único parámetro el factor de atenuación (a_{co}) y el coeficiente de difusión (Dca). Depende de la razón agua/mcemento, cantidad y tipo de cemento, por lo tanto, constituye una variable que permite definir la calidad del hormigón respecto de las propiedades de transporte. La Rca puede obtenerse a partir de ensayos acelerados de carbonatación (que se realizan bajo condiciones controladas de temperatura, humedad y concentración de dióxido de carbono) (ACC) o en condiciones naturales de exposición en ambiente de laboratorio (NAC). Luego de un tiempo definido de exposición, se fractura la muestra y se le aplica una solución indicadora de fenolftaleína que, por cambio en la coloración de la superficie del hormigón, permite medir el frente carbonatado. También se la puede obtener por medio de mediciones realizadas en estructuras existentes, que incluyen la determinación del frente carbonatado, la concentración de dióxido de carbono en el medio de exposición y la edad de la estructura.

La metodología del ensayo ACC propuesto por DuraCrete [Duracrete, 2000], para morteros y hormigones, consiste en un acondicionamiento de las muestras durante 7 días de curado húmedo, más 21 días en ambiente de laboratorio (a 20°C de temperatura y 65% de humedad relativa); seguido de 28 días en una cámara de carbonatación en contacto con una concentración de CO₂ del 2%, una temperatura de 20°C y humedad relativa del 65%. Finalizado el período de ensayo de 56 días, se determina el avance de la carbonatación. Los ensayos NAC se realizan en laboratorio a 20°C, 65% HR y concentración del CO₂ de 0,03%, la duración del ensayo es de 1 año.

La resistencia a la carbonatación obtenida a partir de los ensayos ACC y NAC se informa como el recíproco de la Rca ($1/Rca$) y se la denomina inversa de la resistencia efectiva a la carbonatación del hormigón (Rca^{-1}). La nomenclatura utilizada para expresar los resultados bajo condiciones establecidas de temperatura, humedad y concentración de CO₂ se acompañan con el subíndice cero; para ensayos acelerados se indica $RACC,0^{-1}$ y para condiciones naturales de carbonatación en laboratorio como $RNAC,0^{-1}$.

Los ensayos de carbonatación propuestos por DuraCrete [Duracrete, 2000] se realizan sobre morteros y hormigones, de acuerdo a los distintos niveles de calidad según las condiciones de curado, exposición, etc. Experiencias de los ensayos propuestos para evaluar la calidad del hormigón según Nivel 2 y Nivel 3, manifiestan que existe una buena vinculación entre los ACC y los NAC realizados en laboratorio (Figura 2.4).

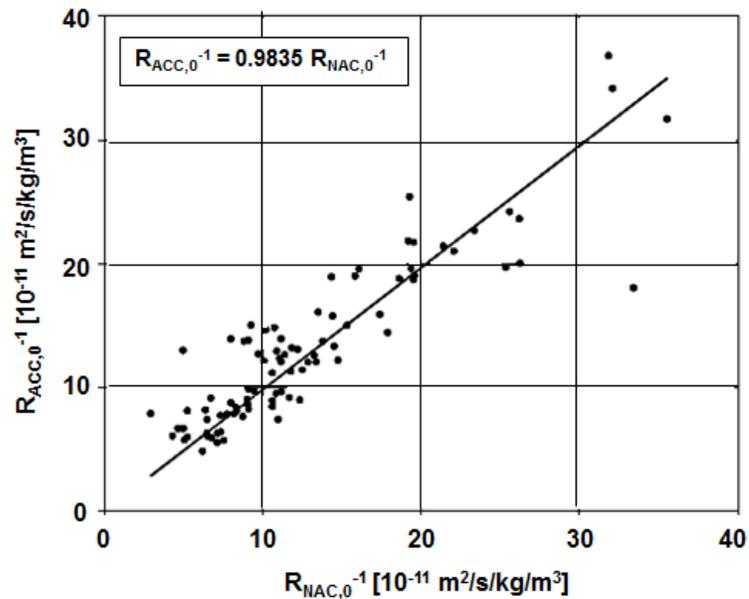


Figura 2.4: Relación entre los resultados de ensayos de carbonatación acelerada y bajo condiciones naturales [Duracrete, 2000].

El modelo propuesto por el Fib - Boletín 34 [Fib, 2006], también plantea una relación entre los ensayos ACC y los NAC realizados en laboratorio, según se indica en la ecuación 2.8. De acuerdo a dicha relación, la $R_{NAC,0}^{-1}$ resulta mayor que la $R_{ACC,0}^{-1}$ en un factor de 1,25 y según DuraCrete, la $R_{NAC,0}^{-1}$ supera en 1,02 a la $R_{ACC,0}^{-1}$. Estas diferencias podrían explicarse considerando que para las mismas condiciones de temperatura y humedad (20 °C y 65% HR), en los ensayos acelerados el frente de secado penetra menos en el hormigón que, bajo condiciones naturales, hecho que retardaría el proceso de carbonatación en los ACC. Para hormigones con muy bajo contenido de humedad la $R_{ACC,0}^{-1}$ podría ser nula, pero el hormigón no tiene una resistencia infinita a la carbonatación, por eso se incorpora en la ecuación 2.9, el término ϵt como ordenada al origen.

$$R_{NAC,0}^{-1} = kt \cdot R_{ACC,0}^{-1} + \epsilon t \quad (2.9)$$

donde: kt resulta ser igual a 1.25 y ϵt toma el valor de $1 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}/\text{kg}/\text{m}^3$.

El Fib - Boletín 34 propone la misma metodología que DuraCrete para los AAC. Una vez realizado el ensayo y medido el frente de carbonatación, la $R_{ACC,0-1}$ se determina según la ecuación 2.10.

$$R_{ACC,0-1} = (x_c / \zeta)^2 \quad (2.10)$$

donde: $R_{ACC,0-1}$: inversa de la resistencia a la carbonatación, determinada mediante el ensayo acelerado [(m²/s)/(kg/m³)], x_c : depósito de carbonatación medido en el ensayo [m], ζ : constante que tiene en cuenta la concentración de CO₂ utilizada en el ensayo y el tiempo de duración, para las condiciones de ensayo propuestas en la metodología, toma el valor de 420 (s/kg/m³)^{0.5}.

Las distintas experiencias coinciden en manifestar que los ensayos ACC son los únicos que proporcionan una medida directa de la resistencia a la carbonatación, demandan poco tiempo, la metodología es sencilla y resultan lo suficientemente sensibles para evaluar la resistencia a la carbonatación de diferentes cementos y hormigones. La dispersión evaluada a través del coeficiente de variación (CV), se mantiene dentro de niveles aceptables. De acuerdo a experiencias realizadas por el grupo Task 3 de DuraCrete, el CV se encuentra entre 2,5% y 20,1% (determinado para un cuantil del 90%), los mayores CV están asociados a valores bajos de la $R_{ACC,0-1}$, sucede que cuanto menor es el avance del frente carbonatado, mayor es la dispersión en los valores.

2.5.1. Clasificación de hormigones de acuerdo a la resistencia a la carbonatación

DuraCrete [Duracrete, 2000] ha propuesto una clasificación de los hormigones de acuerdo a la resistencia efectiva a la carbonatación obtenida a partir del ensayo acelerado, definida como se indica en la ecuación 2.11. En la Tabla 2.9 se presenta la clasificación CAR y su vinculación con la $R_{ACC,0}$ (expresada en distintas unidades) y la $R_{ACC,0-1}$. De acuerdo a esta clasificación, a mayor CAR mayor es la resistencia del hormigón a la carbonatación.

$$CAR = 1 / R_{ACC,0}^{-1} = (\zeta / x_c)^2 \quad (2.11)$$

donde: CAR: resistencia a la carbonatación [$\text{kg/m}^3/\text{m}^2/\text{s}$], $R_{ACC,0-1}$: inversa de la resistencia a la carbonatación [$\text{m}^2/\text{s}/\text{kg}/\text{m}^3$] determinada en el ensayo acelerado, ζ : constante que para las condiciones de ensayo propuestas en la metodología toma el valor de $420 (\text{s}/\text{kg}/\text{m}^3)^{0.5}$, x_c : depósito de carbonatación medido en el ensayo [m].

Tabla 2.9: Clasificación de la resistencia a la carbonatación propuesta por DuraCrete [Duracrete, 2000].

Clasificación	$R_{ACC,0}$		$R_{ACC,0-1}$
	[1010 $\text{kg}/\text{m}^3/\text{m}^2/\text{s}$]	[$\text{kg}\cdot\text{año}/\text{m}^5$]	[$10^{-11} \text{m}^2/\text{s}/\text{kg}/\text{m}^3$]
CAR - 0.1 Baja resistencia	CAR = 0,1	31.7	100
CAR - 0.5 Buena resistencia	CAR = 0,5	159	20
CAR - 1 Buena resistencia	CAR = 1,0	317	10
CAR - 5 Muy buena resistencia	CAR = 5,0	1585	2
CAR - 10 Excelente resistencia	CAR = 10,0	3170	1

Para interpretar la clasificación CAR, conviene tener presente el modelo propuesto por DuraCrete [Duracrete, 2000], para inferir el avance de la carbonatación, basado en un enfoque semiprobabilístico (utilizando coeficientes de seguridad), presentado en la ecuación 2.12.

$$x_c(t) = ((2 \cdot C_{s,ca} \cdot t) / R_{ca})^{0.5} \quad (2.12)$$

donde: $x_c(t)$: profundidad de carbonatación; $C_{s,ca}$ es la concentración de CO_2 en la superficie del hormigón; t el tiempo que el hormigón ha estado en contacto con el CO_2 y R_{ca} es resistencia efectiva a la carbonatación definida según la ecuación 2.13:

$$R_{ca} = R_{ACC,0} / (k_{e,ca} \cdot k_{c,ca} \cdot (t_0 / t)^{2 \cdot n_{ca}} \cdot \gamma_{Rca}) \quad (2.13)$$

donde: $R_{ACC,0}$: resistencia a la carbonatación determinada mediante ensayos acelerados, $k_{e,ca}$: factor ambiental, depende del material y medio de exposición, $k_{c,ca}$: factor de curado, considera el tiempo de curado, t_{0ac} : edad del hormigón cuando se realiza el ensayo acelerado (28 días), n_{ca} : factor de edad, depende del material y medio de exposición, γR_{ca} : factor de seguridad para la resistencia a la carbonatación.

Los valores correspondientes a los ensayos acelerados, es decir, los $R_{ACC,0}$ de la ecuación 2.11, son los considerados en la clasificación CAR. A modo de ejemplo, se infiere el avance de la carbonatación a la edad de 50 años de hormigones con diferentes CAR, curados durante 3 días ($k_{c,ca} = 2,10$), en ambiente exterior protegidos de la lluvia ($k_{e,ca} = 0,86$ y $n_{ca} = 0,098$) y para un costo de reparación bajo respecto del costo de diseño y construcción ($\gamma R_{ca} = 1,30$). Los resultados conducen a valores del frente de carbonatación de: 34 mm (CAR – 0,1), 15 mm (CAR – 0,5), 11 mm (CAR – 1), 5 mm (CAR - 5) y 3 mm (CAR -10).

Para estructuras existentes, con edades que superan los 10 años, es posible determinar la R_{ca} , a partir de la ecuación 2.13, considerando que los parámetros $k_{e,ca}$, $k_{c,ca}$ y n están implícitos en la R_{ca} . Esta metodología no requiere de ensayos acelerados, se corresponde con la composición del hormigón, las tareas de colocación y curado a las que ha estado sometido y con el dato del meso y micro clima de exposición. Según se observa en la ecuación 2.14, sólo se requiere determinar la profundidad del frente carbonatado (x_c), la concentración de CO₂ del medio ($C_{s,ca}$) y la edad (t) de la estructura:

$$R_{ca} = (2 x C_{s,ca} x t) / (x_c)^2 \quad (2.14)$$

La resistencia a la carbonatación de estructuras existentes obtenida a partir de la determinación de la R_{ca} o R_{ca}^{-1} es la real, podría asemejarse a la resistencia a compresión del hormigón obtenida in situ con testigos extraídos de las estructuras. La ecuación 2.11 permite inferir el valor de la R_{ca} para elementos de hormigón interiores o exteriores protegidos de las precipitaciones, porque para estos microclimas se asume que el avance de la carbonatación se ajusta a la ley de la raíz cuadrada del tiempo, según se ha indicado en la ecuación 2.12.

Para elementos en contacto con las precipitaciones, el mayor contenido de humedad en el hormigón dificulta el ingreso del CO₂, se reduce significativamente la carbonatación y su avance se aparta de la ley de la raíz cuadrada del tiempo. Este comportamiento no ha sido correctamente interpretado por el modelo DuraCrete. Para contemplar el micro clima asociado a la exposición directa con la lluvia, el modelo propuesto por el Fib - Boletín 34, adoptado luego por el Código Modelo 2010, incorpora un término denominado función ambiental (W),

que tiene en cuenta la orientación y geometría de los elementos estructurales, el promedio anual de días con una cantidad mínima de precipitación de 2,5 mm/día y la dirección del viento cuando se producen las precipitaciones.

La ecuación 2.13 ha sido utilizada para inferir la Rca de 30 puentes viales ubicados en la provincia de Buenos Aires, con edades próximas a los 50 años. Las estructuras se encuentran emplazadas en un macro clima que puede definirse como templado-húmedo, con temperatura media anual comprendida entre 13 °C y 17 °C, precipitaciones medias anuales de 1100 mm y una humedad relativa que varía entre el 68% y el 74%. El meso clima corresponde a un ambiente rural, la concentración de CO₂ medida en las proximidades de cada estructura varía entre 339 ppmv ($5,14 \times 10^{-4}$ kg/m³) a 386 ppmv ($5,86 \times 10^{-4}$ kg/m³).



Figura 2.5: Vista de puentes viales evaluados

Los valores de la Rca inferidos se encuentran comprendidos entre $0,18 \times 10^{10}$ kg/m³/m²/s y $1,75 \times 10^{10}$ kg/m³/m²/s. La clasificación CAR propuesta por DuraCrete se aplica a ensayos acelerados y no contempla los valores de Rca, obtenidos a partir de estructuras existentes. En base a estas experiencias y considerando la resistencia a la carbonatación de los hormigones, se podría establecer la siguiente clasificación CAR [Duracrete, 2000], para estructuras existentes:

- **CAR** > $1,75 \times 10^{10}$ kg/m³/m²/s: excelente resistencia.
- **CAR** comprendida entre $0,76 \times 10^{10}$ kg/m³/m²/s y $1,75 \times 10^{10}$ kg/m³/m²/s: buena resistencia.
- **CAR** < $0,76 \times 10^{10}$ kg/m³/m²/s: baja resistencia.

De acuerdo a la clasificación CAR que se ha propuesto, donde el 73% de los puentes poseen una resistencia baja a la carbonatación, por presentar valores inferiores a $0,76 \times 10^{10}$ kg/m³/m²/s. En estas estructuras, para una edad de 50 años, el avance del frente carbonatado se encuentra entre 20 mm y 30 mm, valores que están próximos al espesor de recubrimiento de 35 mm especificado por las distintas normas europeas para la clase de exposición XC3 (moderada humedad, elementos exteriores protegidos de la lluvia).

2.6. Relación profundidad de carbonatación y cambio de pH

La carbonatación origina la disminución de la alcalinidad del hormigón, el método más utilizado para medir la profundidad carbonatación, en su relación con la prevención de la corrosión, es el empleo de un indicador de pH obtenido a partir de una disolución al 1% de fenolftaleína en alcohol etílico. Al pulverizar la disolución sobre el hormigón, según el color que adquiera, se puede identificar si el pH en esa zona está por encima de 9, es decir, manteniendo la pasividad del acero o si, por el contrario, el pH se encuentra por debajo de 8 poniendo en riesgo al acero. Mediante este método se puede medir la profundidad de la zona de pH inferior a 8 denominada habitualmente “profundidad de carbonatación”, tal y como recomiendan las Normas UNE 112011:2011, UNE-EN 14630:2007, RILEMCPC-18 (1988).

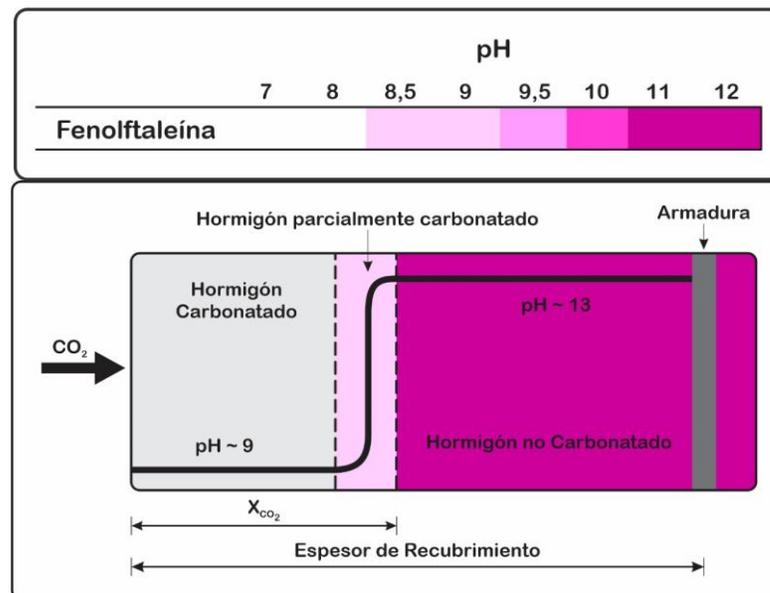


Figura 2.6: Perfil del avance de la carbonatación [Van Loc et al., 2016]

Para una evaluación rápida y práctica de una estructura hormigón, es el método más utilizado, aunque existen otros indicadores de pH que se ubican en el rango de 12.5 a 10, la fenolftaleína se vuelve incolora por debajo de pH 8,5 y fucsia por encima de pH 9, la timolftaleína se vuelve incolora por debajo de pH 9,5 y azul por encima de pH 10,0 [Uller et al., 1998; Moro et al, 2013], pero para la corrosión el valor umbral de pH es por debajo de 9.

Los indicadores de pH no evidencian en su totalidad el fenómeno de la carbonatación, por el empleo en conjunto de análisis resulta necesario, el Análisis Termogravimétrico (TGA) y el Análisis Térmico Diferencial (DTA) que permiten analizar cualitativa y cuantitativamente las descomposiciones del CaCO_3 y Ca(OH)_2 , complementando la información proporcionada por el indicador de fenolftaleína [Taylor, 1997; Parrott,1991; Thierry et al., 2007; Villain et al., 2007]. Asimismo, la Difracción de Rayos X (DRX), la Espectroscopia de Infrarrojo, la medida del pH, el análisis químico, la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y la Cromatografía de Gases son usadas por algunos autores para evaluar diferentes aspectos del fenómeno de la carbonatación [Leber and Blakey, 1956; Chang and Chen, 2006].

El análisis por TGA y DTA 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 CaO. Por último, entre 550 °C y 950 °C la descomposición corresponde al CaCO_3 presente en el material cementante y al formado durante la carbonatación, desprendiéndose CO_2 en forma de gas, debiendo realizar algunos cálculos, cuando se emplean calcitas como agregado grueso [Villain et al., 2007].

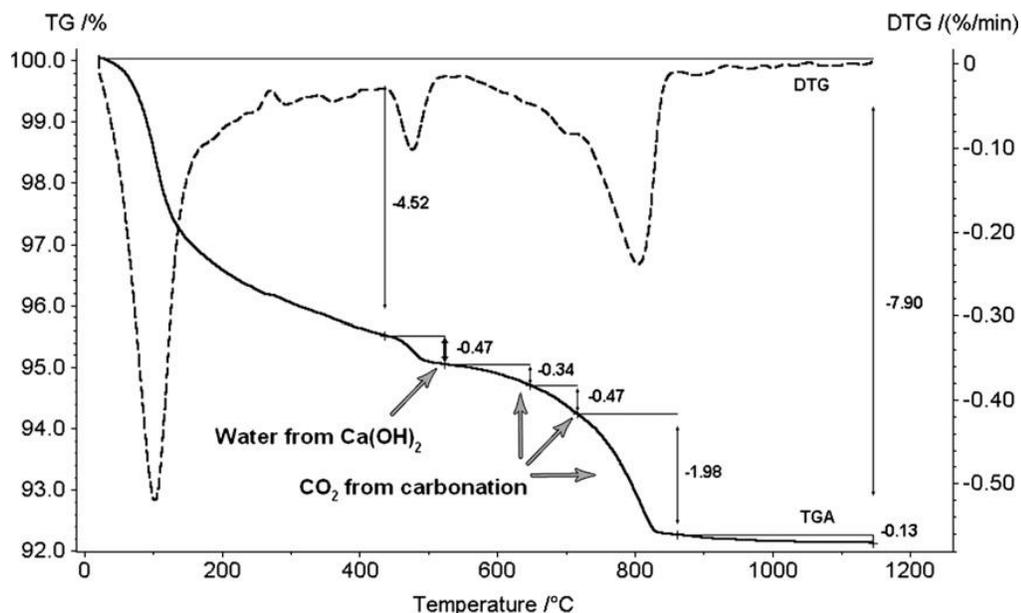


Figura 2.7: Diagrama TGA-DTA [Villain et al., 2007]

Mediante la determinación de las cantidades de CO₂ absorbidos en pastas carbonatadas a altas concentraciones de CO₂, realizando una digestión en ácido clorhídrico, se concluyó que las cantidades de agua evaporable determinan la velocidad de reacción de CO₂ [Hunt and Tomes, 1962].

A partir de resultados de TGA y de cromatografía de gases, se estimaron las cantidades de CO₂ combinadas en pastas de cemento, con razones a/mc 0,30 y 0,45, con curados a diferente humedad relativa (40 y 70%) [Pihlajavaara and Pihlman, 1974]. Parrott et al., 1989, compararon mediante TGA y fenolftaleína la carbonatación de una estructura de hormigón expuesta en interior y en exterior. De este estudio se concluye que la carbonatación no siempre muestra un frente abrupto de reacción. Rahman y otros [Rahman et al., 1989] utilizaron también el TGA y la fenolftaleína para comparar pastas de cemento carbonatadas, en atmósferas de CO₂ a diferentes temperaturas, llegando a la conclusión que existen zonas parcialmente carbonatadas identificables mediante TGA, pero no con el uso de fenolftaleína. Estos autores representaron las cantidades de carbonato cálcico, Ca(OH)₂ y agua de C-S-H en función de la distancia a la superficie, indicando su forma sigmoidal.

Mediante el empleo de TGA y fenolftaleína, se verificó la existencia de un frente marcado de carbonatación para humedades relativas por encima del 50%, pero no para humedades inferiores [Papadakis et al., 1991]. Parrott [Parrott, 1991] utilizó el TGA de forma cuantitativa para estudiar la influencia de la HR, de la relación a/mc y de la presencia de

adiciones en la carbonatación de pastas, relacionando las ganancias de peso con las pérdidas de carbonato del TGA y con la porosidad.

Posteriormente, utilizando también TGA se compararon las cantidades de CO_2 absorbidas en pastas cementicias fabricadas con diferentes cementos, verificando que, a medida que aumenta el tiempo de carbonatación, la descomposición del CaCO_3 se desplaza hacia mayores temperaturas [Gatzañaga, 1996].

Analizando las cantidades de carbonato formadas, en función de la profundidad, mediante un equipo especial constituido por un horno de inducción en el que tiene lugar la descomposición térmica de carbonatos (pérdida por calcinación) y un analizador de Infrarrojo para el CO_2 , se concluye que no existe una correlación, simple entre las medidas de la profundidad de carbonatación determinadas mediante fenolftaleína y los perfiles de profundidad de la cantidad de carbonato [Houst et al., 2002].

Mediante varias técnicas analíticas (TGA, XRD, FTIR, pH, fenolftaleína), se ha determinado en el hormigón, la existencia de tres zonas: una totalmente carbonatada con pH inferior a 9, otra parcialmente carbonatada con pH entre 9 y 11,5 y una tercera zona no carbonatada con pH superior a 11,5, señalando por primera vez que la profundidad de carbonatación determinada mediante la fenolftaleína, es aproximadamente la mitad exterior de la profundidad real del frente de carbonatación [Mobin Raj and Muthupriya, 2016]. Sin embargo, con respecto a la corrosión del refuerzo, el valor de pH usando el indicador de fenolftaleína es un buen indicador del inicio de la corrosión [Chang and Chen, 2006].

Evaluaciones in situ de estructuras de hormigón, indican que la barra de refuerzo había comenzado a corroerse, cuando la profundidad de carbonatación era casi menos de un tercio del espesor de recubrimiento. El inicio de la corrosión puede ocurrir cuando los valores de pH están en el rango de 11,3–12,1. Los resultados de la prueba de pH de la solución de poros y el análisis XRD indican que hay una zona semi-carbonatada entre la zona completamente carbonatada y la barra de refuerzo en proceso de corrosión inducida por carbonatación. El valor de pH de la zona completamente carbonatada tiene un pH de 8,0 a 9,5, y casi no hay Ca(OH)_2 disponible en el hormigón del recubrimiento, el valor de pH de la zona semi-carbonatada está en el rango de 9,5-11,5, el hormigón contiene Ca(OH)_2 disponible y CaCO_3 y una zona sin carbonatar pH 11,5-12,0 [Xiguang et al., 2018a, 2018b].

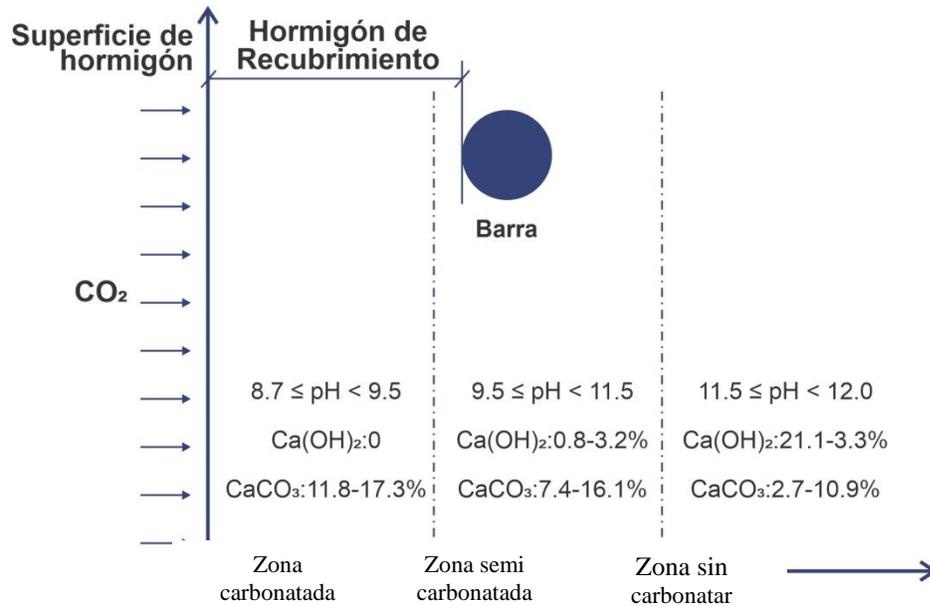


Figura 2.8: pH y contenidos de Ca(OH)₂ y CaCO₃ referido a la profundidad de carbonatación [Xiguang et al., 2018a]

Algunos estudios se han centrado en la relación entre la carbonatación del Ca(OH)₂ y la del C-S-H, evaluando ambos procesos separadamente. Kobayashi y otros [Kobayashi et al., 1994] estudiaron la relación entre la carbonatación del C-S-H y la profundidad de carbonatación indicada por la fenolftaleína, en diferentes estructuras y probetas de hormigón. Estos autores compararon la relación calcio/sílice (Ca/Si) en la zona incolora de la fenolftaleína y en la zona coloreada por la misma, comprobando su disminución como consecuencia de la carbonatación del C-S-H, y la formación de carbonato cálcico y sílice.

A partir de ensayos de TGA y gammadensimetría, Thiery [Thiery et al., 2007] concluye que, a pesar de que la carbonatación de hidróxido de calcio es inicialmente más rápida que la del C-S-H, esta situación se invierte una vez que se ha formado una capa de microcristales de CaCO₃ en la superficie de los cristales de Ca(OH)₂, la cual puede llegar incluso a dejar residuos de Ca(OH)₂ sin carbonatar. Tanto en el trabajo antes mencionado como en el realizado por Villain [Villain et al., 2007] donde se representan las cantidades de Ca(OH)₂ y CaCO₃, en función de la distancia a la superficie, pero no ajustan los perfiles a funciones.

En la Figura 2.9 se presentan las determinaciones de los distintos compuestos presentes a distintas profundidades de morteros carbonatados, se determinó mediante la pérdida en peso por calcinación a distintos intervalos de temperatura [Iloro et al., 2012].

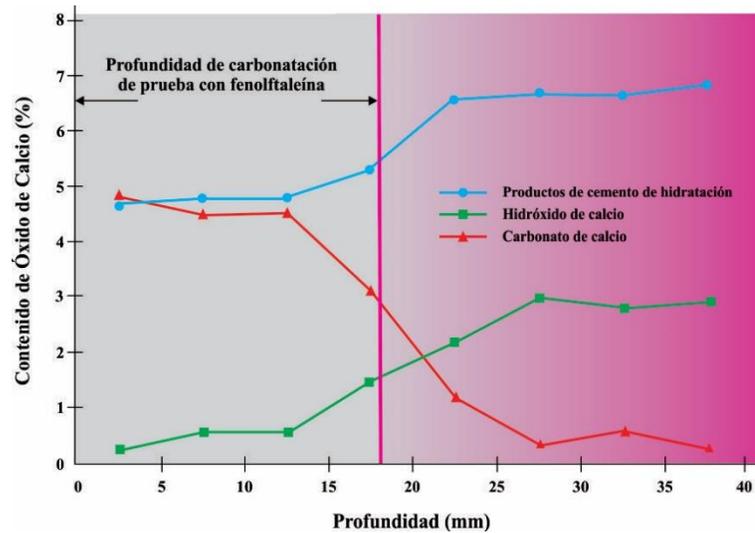


Figura 2.9: Evolución de compuestos por carbonatación [Iloro et al., 2012]

Sagúes y otros [Sagúes et al., 2003] desarrollaron un método de lixiviación in situ, para medir el pH en el hormigón, la Figura 2.10 muestra una vista esquemática del método de prueba, basada en la realización de una perforación con un diámetro de aproximadamente de 5 mm y una profundidad de 25 mm, en la muestra de hormigón. Luego se elimina el polvo de hormigón y se desionizan 0,4 ml de pipeteó agua destilada en el orificio. La medición del pH se realiza con un electrodo de referencia y un electrodo Ag/AgCl. Los valores de pH se midieron unas horas después de la primera inyección de agua (día 0) y dieron valores entre 12,4 y 12,8. Luego, el pH aumentó rápidamente y alcanzó valores entre 12,8 y 13,4 en un período que va entre dos semanas y un mes. El pH promedio de los 30 días de prueba, para mezclas con 100% CPN y con el reemplazo más alto de cemento por 30% cenizas volantes (FA) + 8% humo de sílice (SF) el pH estuvo en el rango de 12,8 a 12,9. El valor de pH para otras mezclas (20% y 30%) FA reemplazo y 20% FA + 8% SF reemplazo fue aproximadamente 13,1 [Sagúes et al., 1997]. Moreno [Moreno, 1999], empleando el mismo método aplicándolo sobre discos de hormigón carbonatado y no carbonatado, determinó el pH en solución de poros a diferentes profundidades, confirmando que existen zonas diferenciadas según avanza la profundidad, mayor pH a mayor profundidad. Más recientemente, mediante la técnica de exprimación del hormigón por carga a compresión, Figura 2.11, ha sido utilizada para determinar el pH en la solución de poros [Buckley et al., 2007; Liu et al., 2016].

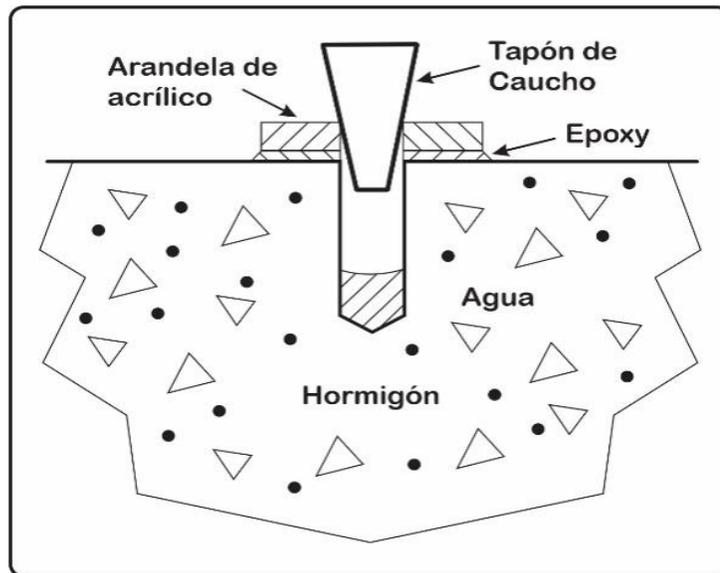


Figura 2.10: Método de determinación de pH [Sagúes et al., 2003]

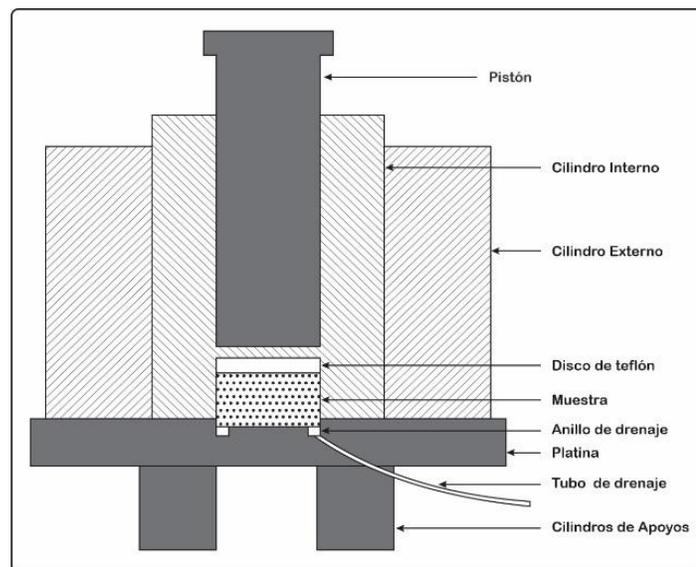


Figura 2.11: Determinación de pH en solución de poro por exprimación.
[Buckley et al., 2007; Liu et al., 2016]

2.7. Factores de atenuación de la velocidad de carbonatación

Los principales factores que pueden atenuar la velocidad de carbonatación del hormigón son la porosidad, el tipo y la cantidad de cemento, el nivel de compactación, el tipo y el tiempo de curado, la relación agua/cemento, y las condiciones ambientales de exposición. Estos factores son y han sido extensamente estudiados, existiendo un amplio marco teórico [Smolczyk, 1969; Parrot, 1987; Neville, 1997; Papadakis, 1989; Papadakis et al 1991, 2000; Kulakowski, 2002; Rigo da Silva et al., 2002; Saetta and Vitaliani, 2004; Bary and Sellier, 2004; Pauletti, 2009]. En general, estos autores postulan que los principales factores que afectan a la carbonatación, se relacionan con:

- i) Composición química del material cementante;
- ii) Las condiciones ambientales (concentración de CO₂, temperatura y humedad relativa del aire); y
- iii) Las condiciones de exposición (medio ambiente, externo, protegido o desprotegido de la lluvia).

Otros factores como las condiciones de curado, grado de hidratación, cantidad de cemento, concentración de CO₂ en el ambiente, cantidad de agua, cantidad de álcalis en la pasta de cemento hidratada y la presencia de fisuras, influyen en la velocidad de carbonatación [Neville, 1997; Houst and Wittmann, 2002; Liang et al., 2013].

2.7.1 Factores intrínsecos

La porosidad del hormigón determinada por la razón a/mc, la compactación y la calidad del curado, es un parámetro de importancia en la carbonatación, puesto que la red de poros interconectados con el exterior constituye una vía para el transporte de agresivos como el CO₂ [Pihlajavaara, 1968; Traversa, 2001], determinando que la relación a/mc influye en la profundidad de carbonatación del hormigón, ya que esto está directamente relacionado con la porosidad de la pasta de cemento hidratada. En la pasta de cemento hidratada, la circulación de agua se produce entre los poros capilares interconectados, esta interconexión es función de la relación a/mc y el grado de hidratación [Mehta and Monteiro, 2008].

2.7.1.1 Razón agua/material cementante (a/mc)

Como ya se ha indicado anteriormente, la durabilidad del hormigón está directamente relacionada con la razón a/mc, grado de hidratación, el contenido de cemento, la compactación y el curado. La reducción de la permeabilidad es función de la razón a/mc y el grado de hidratación, afectando al volumen, tamaño y la discontinuidad de los poros del hormigón [Meyer, 1969; Day et al., 1988; Samouh et al., 2017].

La porosidad, que influye sobre la resistencia a la compresión, es un factor relevante en la carbonatación del hormigón [Bourdette et al., 1995; Mehta and Monteiro, 2008], junto a la química del cemento, la formación de la estructura interna densa y compacta y la química de la solución de poro [Ying et al., 1987; Glaisse et al., 1999; Kirchheim et al., 2015]. La porosidad total frecuentemente es empleada para calificar a la calidad del hormigón, Tabla 2.10 [Durar, 1998], si bien resulta pragmática su determinación para caracterizar la durabilidad del hormigón, no es tan apropiada.

Tabla 2.10. Clasificación del hormigón por porosidad [Durar, 1998]

Porosidad (%)	Calidad del hormigón
< 10	Buena
10 - 15	Media
> 15	Mala

Resulta más conveniente calificar mediante el ensayo de succión capilar [IRAM 1871, 2004], a pesar que el método de ensayo posee ciertas limitaciones. El Reglamento CIRSOC 201 [CIRSOC 201, 2005a] prescribe una velocidad máxima de succión capilar de 4 g/(m²s^{0.5}), para cualquier ambiente de exposición. Determinando la velocidad de succión, se puede calcular la porosidad capilar mediante el método Fagerlund, ecuación 2.15 [Fagerlund, 2006]. La velocidad de succión y la porosidad capilar resultan más adecuadas para evaluar el comportamiento del hormigón, frente a la carbonatación.

$$\varepsilon = \frac{M_n - M_0}{A \cdot h \cdot 1000} \quad (2.15)$$

donde: ε : porosidad efectiva (%), h: Altura total del espécimen expresada en metros (m), M₀: masa del espécimen al inicio expresado en kg, M_n: masa del espécimen en el punto crítico expresado en kg, A : Área del espécimen expresada m², 1000: Densidad del agua en kg/m³.

La vinculación entre el coeficiente de carbonatación y la velocidad de succión capilar de hormigones elaborados con reemplazos de arena de trituración, muestran una tendencia consistente, el incremento de la velocidad de succión corresponde con un incremento de la velocidad de carbonatación, Figura 2.12, cuanto mayor sea el ingreso de agua se incrementa la penetración de CO₂ [Cabrera et al., 2014].

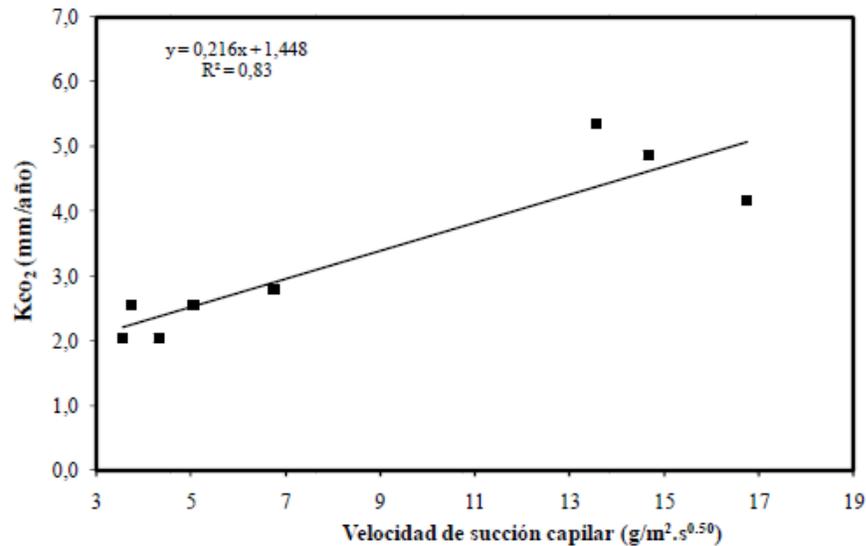


Figura 2.12: Coeficiente de carbonatación y velocidad de succión capilar [Cabrera et al., 2014]

Frecuentemente, la resistencia a la compresión definida por la razón a/mc se emplea para caracterizar la calidad del hormigón, sin embargo, no es un parámetro tan adecuado para la estimación de la durabilidad por carbonatación. En general, la calidad de un hormigón es juzgada por medio de su resistencia a compresión, en probetas adecuadamente curadas y a una determinada edad. Esta práctica es habitual por ser sencilla, en relación con la cuantificación de otros parámetros relacionados con los mecanismos de transporte. Motivo por el cual, especificar la durabilidad del hormigón en forma indirecta, por medio de sus parámetros resistentes, sin poseer un entendimiento claro sobre los mecanismos de transporte y los procesos de deterioro, resulta hoy insuficiente en la mayoría de los casos [Bonavetti et al., 2006]. Cabe acotar que, está demostrado que hormigones con niveles resistentes elevados, presentan menores profundidades de carbonatación, Figura 2.13, [Chi et al., 2002; Moreno et al., 2004].

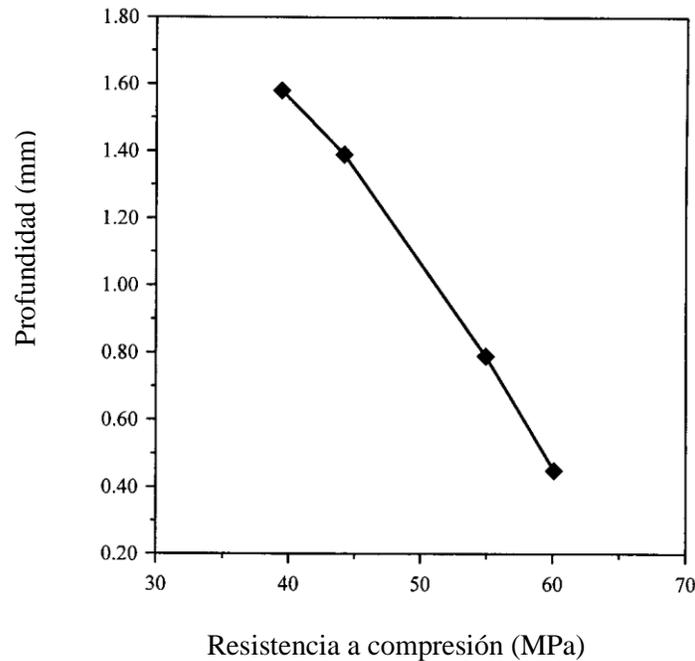


Figura 2.13: Profundidad de carbonatación y resistencia a compresión [Chi et al., 2002]

La relación entre volumen de vacíos y volumen total define la porosidad abierta del hormigón, que influye en diversas propiedades del hormigón. La porosidad se considera como un índice de durabilidad [Iloro, et al., 2013]. El transporte de sustancias agresivas como el CO₂ se realiza a través de los poros interconectados del hormigón [Pihlajavaara, 1968; Saetta et al., 1993]. La porosidad abierta es frecuentemente empleada para caracterizar al hormigón endurecido, en términos cualitativos, esto es acertado, sin embargo, para evaluar la durabilidad es la porosidad capilar la que tiene mayor influencia en los mecanismos de transporte de sustancias agresivas. El porcentaje de porosidad capilar, porosidad efectiva, está considerado como una medida del grado de durabilidad del hormigón, frente al transporte de distintas sustancias agresivas [Fagerlund, 1982; Neville, 1997; Taus, 2010]. Se ha establecido que los hormigones porosos, se carbonatan a mayor velocidad [Ishida et al., 2004; Bertolini, 2008; Thiery et al., 2007].

El volumen de poros capilares se va reduciendo a medida que avanza la hidratación del cemento y es menor cuanto menor es la relación a/mc [Powers and Brownnyard, 1948]. Una resistencia y durabilidad adecuada, propiedades asociadas a la porosidad, se obtienen con relaciones a/mc bajas y con un curado eficiente. La interconexión de poros está directamente vinculada a la relación a/mc y al grado de hidratación del cemento [Helene, 1993] y está relacionada indirectamente con la resistencia a compresión del hormigón [Mehta and

Monteiro, 2008]. La profundidad de carbonatación varía de acuerdo al tipo de mezcla y se verifica una mayor profundidad conforme aumenta la a/mc, Figura, 2.14, [Moreno et al., 2004].

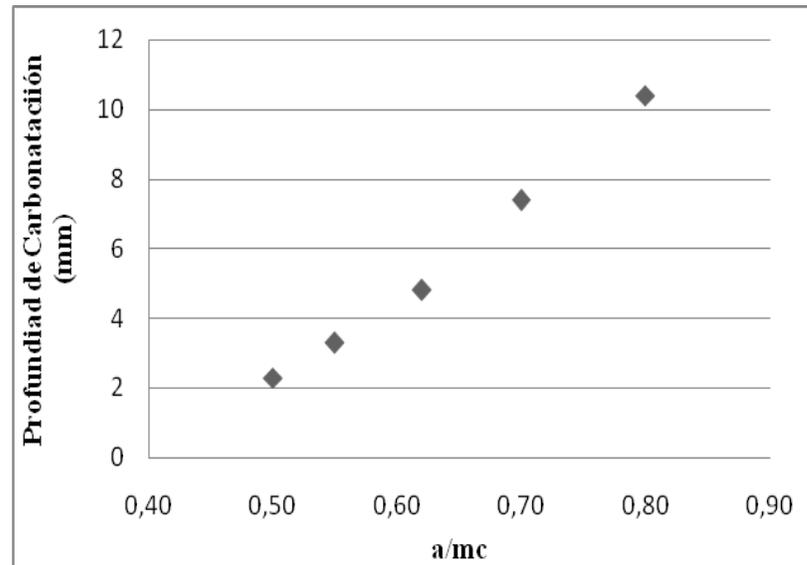


Figura 2.14: Influencia de la razón a/mc en la profundidad de carbonatación [Moreno et al., 2004]

2.7.1.2 Curado del hormigón

El curado del hormigón es un proceso mediante el cual se producen las reacciones químicas de hidratación de los componentes del cemento, principalmente, silicatos y aluminatos [Fattuhi, 1988; Neville, 2001]. El proceso de secado del hormigón se produce por la difusión hacia el exterior del agua, que no se ha enlazado químicamente con los compuestos del cemento. En un elemento de hormigón, la capa superficial es la que más fácilmente puede perder agua por difusión; se ha verificado que el espesor de esta capa es del orden de 30 a 50 mm [Parrott, 1987; Baris et al., 2014].

Un curado eficiente debe tener como objetivo proveer las condiciones adecuadas para la hidratación del cemento en hormigones y morteros. Es sabido que el curado tiene una fuerte influencia sobre las propiedades del hormigón endurecido [Fattuhi, 1986; Al-Gahtani, 2010; Cabrera et al., 2012].

Los espacios de los capilares en la pasta de cemento, que inicialmente se encuentran saturados, al secarse se transforman en poros dentro del material. En general, los reglamentos incluyen recomendaciones acerca de “tiempos mínimos de curado”, de manera prescriptiva, y no se verifica la eficiencia de curado adoptado. En la construcción se ha denominado tradicionalmente curar a los cuidados que se procuran al hormigón para mantenerlo húmedo, principalmente, y en un rango de temperatura satisfactoria (10°C a 27°C) para que no se afecte la evolución normal de los procesos de hidratación [Dobrowolski, 1998].

En este sentido, el ACI 308 [ACI Committee 308R, 2016] expresa que “el curado tiene una influencia significativa sobre las propiedades del hormigón endurecido, tanto en su interior como en su superficie, tales como: la resistencia, permeabilidad, resistencia a la abrasión, estabilidad de volumen y resistencia al hielo-deshielo y sustancias anticongelantes. El desarrollo de resistencia superficial puede reducirse significativamente cuando el curado es defectuoso". A partir de estos conceptos, resulta razonable suponer que la caracterización de la zona expuesta del concreto, debería ofrecer mayor sensibilidad frente a un curado deficiente, que las medidas que involucren al volumen completo de la muestra, como la resistencia a compresión.

El Reglamento CIRSOC 201 [CIRSOC 201, 2005a] recomienda que, inmediatamente después de su colocación, el hormigón deba ser protegido, durante el período en que permanece en estado plástico y en sus edades tempranas, contra las acciones que pudieran agredirlo. Las protecciones que al efecto se materialicen deben permanecer hasta tanto el hormigón adquiera la resistencia suficiente, para no ser afectado por esas agresiones, los tiempos de curado de acuerdo al tipo de cemento y la clase resistente se presentan en la Tabla 2.11. Cuando se determine que el hormigón de la estructura estará en contacto con las condiciones de exposición A1 en clima desértico, CL, M1, M2, M3, C1, C2, Q1, Q2 y Q3, los períodos mínimos de curado se deberán incrementar en 3 días, para todos los tipos de cemento.

Tabla 2.11: Períodos mínimos de curado [CIRSOC 201, 2005a]

Edad de diseño del hormigón	Cemento Tipo	Cemento Categoría	Tiempo mínimo de curado
7 días	CPx (ARI)	50	3 días
28 días	CPN	40 - 50	5 días
	CPF		
	CPC		
	CPE		
	CPP		
28 días	CPN	30	8 días
	CPF		
	CPC		
	CPE		
	CPP		
28 días	CAH	30 - 40 - 50	8 días

La resistencia a la compresión valorada sobre probetas expuestas y/o testigos calados de la estructura, no es un buen indicador de curado deficiente. Los parámetros que valoran la capacidad de transporte de fluidos dentro del hormigón del recubrimiento presentan mayor sensibilidad, que la resistencia a la compresión frente al efecto del secado prematuro del concreto. En particular, debe destacarse la notable influencia del secado prematuro sobre el coeficiente de carbonatación [Fernández Luco, 2001].

Generalmente, cuanto mayor sea el tiempo de curado húmedo inicial, mayor será el grado de hidratación del cemento y los materiales de cementación, tal que los capilares y los poros en el hormigón tienden a ser más pequeños y el hormigón se vuelve denso, lo que hace adquirir mayor resistencia [Zhang et al., 2005; Bonavetti and Donza, 2005]. Los reglamentos actuales cuando tratan el tiempo de curado del hormigón se enfocan en el desarrollo de la resistencia, en lugar de la durabilidad [EHE-08, 2008; CIRSOC 201, 2005a].

2.7.1.3 Contenido y tipo de cemento

2.7.1.3.1 Cemento Pórtland Normal

El cemento Pórtland Normal (CPN) es el material obtenido como resultado del calentamiento de una mezcla de piedra caliza y arcilla, a una temperatura próxima a 1450°C. Este proceso da lugar a una fusión parcial de la mezcla y a la formación de los nódulos de clinker. A partir de la molienda fina del clinker, junto con un pequeño porcentaje de sulfato de calcio se obtiene el cemento [Irassar et al., 2000].

El tipo y contenido de cemento influyen en la velocidad de carbonatación. Existen distintos tipos de cemento comerciales, históricamente el de mayor empleo ha sido el cemento pórtland normal CPN, pero en las últimas décadas se han comenzado a producir otros que han surgido por cuestiones tecnológicas, por cuestiones de costos para disminuir la energía empleada en su fabricación y por razones ambientales, de sustentabilidad para el cuidado de los recursos naturales y la minimización de emanaciones de gases contaminantes a la atmósfera [Mehta and Monterio, 1993; Bonavetti et al., 2005], por lo cual se comenzó a incluir durante la molienda adiciones minerales al clinker, para la obtención de cementos mezclas o compuestos.

La incorporación de adiciones al cemento ha sido una estrategia exitosa para atenuar el problema de la corrosión, debido particularmente a las modificaciones microestructurales que generan una disminución de la permeabilidad, como consecuencia del refinamiento de poro y el incremento en la tortuosidad del sistema de poros [López y Castro, 2010].

La Norma IRAM 50000 [IRAM 50000, 2000] define al cemento como “un conglomerante hidráulico obtenido como producto en una fábrica, que contiene el clinker Pórtland como constituyente necesario. Es un material inorgánico, finamente dividido que, amasado con agua, forma una pasta que fragua y endurece, en virtud de un conjunto de reacciones y procesos de hidratación y que, una vez endurecido, conserva su resistencia mecánica y estabilidad, incluso bajo el agua”.

La carbonatación del hormigón tiende a desacelerarse en el tiempo, según una curva exponencial [Parrot, 1987; Neville, 1997]. Inicialmente, la profundidad de carbonatación aumenta con gran rapidez, prosiguiendo más lentamente y tendiendo de forma asintótica a una profundidad máxima (atenuación) [Tuutti, 1982]. Desde el punto de vista termodinámico, considerando una situación de equilibrio ideal, la carbonatación continúa hasta el consumo total del Ca(OH)₂, reserva alcalina [Bakker, 1988]. Sin embargo, la red de poros que se

modifica a lo largo del tiempo, en función de la precipitación de los carbonatos, forma una barrera física, limitando la velocidad de carbonatación del hormigón.

Esta tendencia al estacionamiento del fenómeno puede ser explicada por el grado de hidratación del cemento, que aumenta gradualmente la compacidad del hormigón, además de la deposición de los propios productos derivados de la carbonatación, principalmente el CaCO_3 , que colmatan los poros superficiales, dificultando a lo largo del tiempo la penetración de CO_2 para el interior del hormigón [Helene, 1986].

El contenido en CaO del clinker de los cementos es fundamental, puesto que el carbonato de calcio que se forma como resultado de la carbonatación proviene de los compuestos hidratados de calcio, es decir, el porcentaje de CaO da una idea de la cantidad de reserva alcalina disponible en el material derivado del cemento. Entonces, una misma cantidad de CaO puede dar lugar a dos hormigones con diferente resistencia mecánica, dependiendo de la dosificación de cemento, agua, áridos y el curado. En experiencias con carbonatación acelerada, se determinó que existe una relación entre la profundidad de carbonatación y el contenido de cemento; la profundidad aumenta conforme el contenido de cemento disminuye [Moreno et al., 2004].

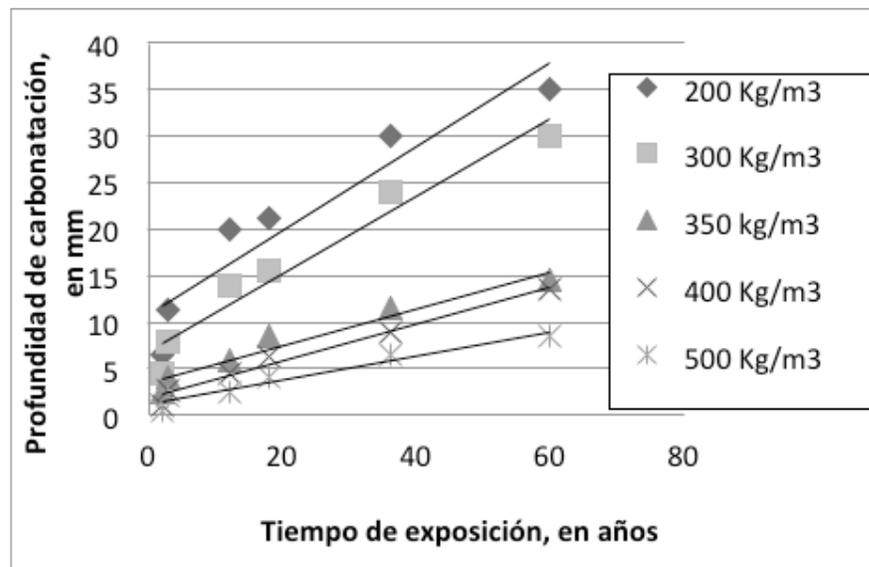


Figura 2.15: Profundidad de carbonatación con el tiempo de exposición, para diferentes contenidos de cemento por kg/m^3 [Uller et al., 1998; Moreno et al., 2004]

2.7.1.3.2 Cementos binarios y ternarios

Por razones tecnológicas, económicas, ecológicas y sostenibles, en las últimas décadas, se ha comenzado a reemplazar parcialmente al clinker con adiciones minerales, dando origen a cementos binarios y ternarios. Los cementos compuestos están formados por CPN y uno o varios materiales inorgánicos, llamados adiciones minerales, los cuales pueden participar en las reacciones de hidratación e influir notablemente en las propiedades del material. Las adiciones minerales activas más importantes son las escorias de alto horno, las puzolanas naturales, las cenizas volantes y el humo de sílice.

El efecto principal que origina una adición, ya sea por reacciones hidráulicas (endurecen con el agua), puzolánicas (reaccionan con los compuestos hidratados del cemento), y/o física por disolución o como obstáculo en los poros (tortuosidad), es densificar y refinar la microestructura del hormigón, disminuyendo así su porosidad y aumentando la resistencia, lo cual contribuye a disminuir la permeabilidad del hormigón, incrementando así su durabilidad.

En Argentina, la incorporación de adiciones últimamente es muy frecuente, la Norma IRAM 50000 [IRAM 50000, 2000] prescribe las especificaciones de los tipos de cementos para uso general y sus componentes, como se indica en la Tabla 2.12.

Tabla 2.12: Tipo, nomenclatura y composición de cementos según Norma IRAM 50000 (2000)

Tipo de cemento	Nomen.	Clinker	%			Filler calcáreo
			Puzolana	Escoria	Filler calcáreo	
Cemento pórtland normal	CPN	100-90	--	0-10	--	
Cemento pórtland con "filler" calcáreo	CPF	99-80	--	--	1-20	
Cemento pórtland con escoria	CPE	89-65	--	11-35	--	
Cemento pórtland compuesto	CPC	98-65	2 ó más, con P + E + F ≤ 35			
Cemento pórtland puzolánico	CPP	85-50	15-50	--	--	
Cemento de alto horno	CAH	65-25	--	35-75	--	

Un cemento binario presenta la incorporación de una adición, cuando se emplean cementos binarios (filler calcáreo, escoria granulada, humo de sílice, cenizas volantes, etc.), pueden obtenerse comportamientos resistentes diferenciados a edades tempranas y tardías dependiendo del efecto de la adición [Menéndez et al., 2003]. En Argentina, la adición más comúnmente empleada es el filler calcáreo, el efecto que produce su empleo es físico, generando una dispersión de los granos de cemento que incrementan la velocidad de hidratación, incrementando la resistencia a edades tempranas, mientras que a edades avanzadas este incremento es leve [Bonavetti, 1998]. Por su parte, el empleo de escoria

granulada origina, principalmente, la formación de CSH de características similares a los silicatos hidratados del clinker, la reacción es relativamente lenta, por lo cual la ganancia de resistencia es diferida en el tiempo [Mindess and Young, 1981].

En cuanto a las propiedades de transporte, como la capilaridad, la escoria muestra mayores beneficios en comparación con el filler calizo y por un efecto atribuible a la acción también hidráulica de la escoria y la puzolana, que posee acciones únicamente física y puzolánica, respecto al ingreso de cloruro, las adiciones puzolánicas poseen mejor comportamiento [Alderete et al., 2015]. El empleo de escoria incrementa de forma significativa la resistividad del hormigón, en comparación a otras adiciones [Villagrán Zaccardi, 2012].

Los cementos ternarios o compuestos (CPC) están formados por clinker y la incorporación de dos o más adiciones menor al 35% respecto al clinker [CIRSOC 201, 2005a] a fin de compensar y potenciar los efectos de las adiciones. Las reacciones de las adiciones activas son más lentas que las de la hidratación del cemento Pórtland; por lo que este efecto sólo se conseguirá si el curado húmedo del hormigón es lo suficientemente prolongado [Zornoza Gómez, 2008].

En mezclas elaboradas con cementos ternarios, se ha demostrado que se obtienen resistencias superiores, respecto a las de un CPN, a edades tempranas y tardías [Menéndez, 2006], además reducen la permeabilidad al aire e incrementan la resistencia al ingreso del ion cloruro, respecto de lo que ocurre con un CPN [Anwar, 2006, Ghrici et al., 2007; Erdem and Kirca, 2008].

Hormigones con cementos ternarios (10 % de humo de sílice y 40 % de cenizas volantes) presentan profundidades de carbonatación superiores al hormigón patrón, realizados con un CPN [Van den Heede and De Belie, 2015]. La utilización de bajo contenido de material calcáreo (hasta 12%) y mayores contenidos de escoria en el cemento ternario, permite obtener un hormigón con similar o mejor resistencia a la penetración de cloruros que el registrado por el hormigón con CPN, cuando los hormigones son curados en forma apropiada [Bonavetti et al., 2006]. Con reemplazos de un 20 % de escoria o ceniza volante y de filler calcáreo superior al 25 %, el comportamiento no es tan notorio, frente a la carbonatación, los ciclos de congelación-descongelación y la resistencia a la compresión [Khatib and Hibbert, 2005]. Un CPC, como cemento adicionado, no implica necesariamente mejoras en cuanto a otras propiedades de transporte del hormigón, cuando se lo compara con el CPN, esta mejora surgirá del balance de efectos benéficos por hidráulica y puzolanidad, contra los dilutivos [Alderete et al., 2015]. La profundidad de carbonatación aumenta con el reemplazo de cemento por adiciones minerales [Papadakis, 2000, Badreldin and Anwar, 2015], Figura 2.16.

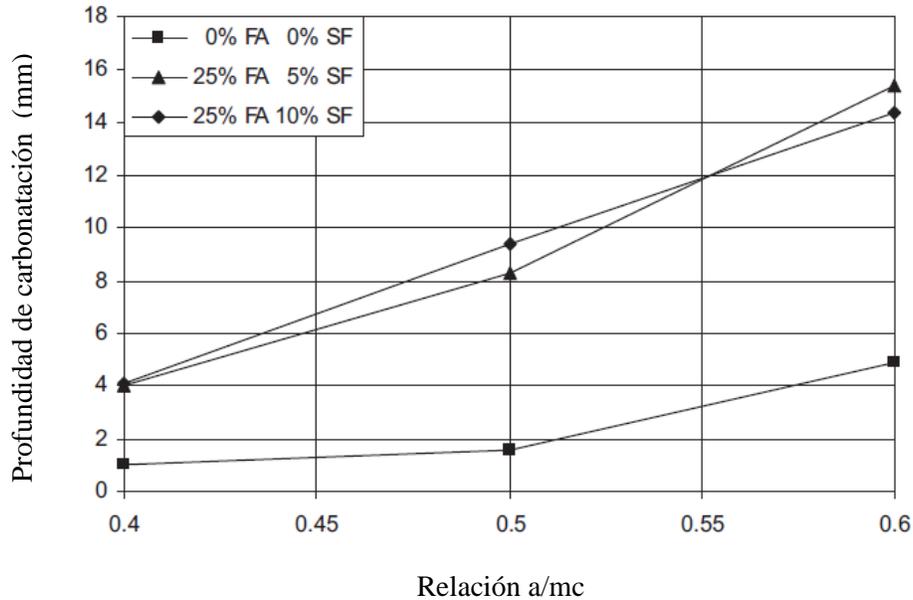


Figura 2.16: Profundidad de carbonatación cementos ternarios con distinta a/mc [Badreldin and Anwar, 2015]

El comportamiento resistente y durable de cementos binarios y ternarios ha sido ampliamente estudiado por distintos autores [Ozyldirm and Halstead, 1994; Menendez et al., 2007; Otsuki et al., 2014]. Sin embargo, para la carbonatación el reemplazo parcial de clinker o incorporación de adiciones conlleva a una disminución de reserva alcalina, que para la carbonatación puede resultar crítica, a pesar de los beneficios conferidos por las adiciones [Ferreira, 2006]. Las adiciones aumentan la resistencia a compresión, reducen la permeabilidad y la porosidad [Christensen, 1992; Häkkinen, 1993; Al-Amoudi et al., 1996], sin embargo, también puede aumentar la profundidad carbonatada del hormigón debido a una menor concentración de Ca(OH)₂ en la solución de poros. El factor de control es la concentración de Ca(OH)₂ en el poro, que depende exclusivamente del tipo de cemento, la relación a/mc y el grado de hidratación del cemento, no dependiendo del contenido de cemento [Helene, 1993].

Cuando el cemento es reemplazado por porcentajes mayores a 20 % por una adición, la alcalinidad de la solución de poros internos, disminuye conforme aumenta el contenido de adición mineral [Gao et al., 2018, Berry et al., 1994]. El concepto de reserva alcalina explica que a medida que se presenta una mayor concentración de Ca(OH)₂ en la solución intersticial del hormigón, la carbonatación no ocurre con la misma velocidad, pues el CO₂ que penetra necesita primero reducir el pH y luego reaccionar con el Ca(OH)₂ presente, para luego seguir precipitando el CaCO₃.

En hormigones con igual razón a/mc y distintos cementos, la carbonatación puede resultar mayor. Este comportamiento está asociado a un contenido reducido Ca(OH)_2 que se consume con el desarrollo de reacciones puzolánicas, que reducen el pH de la solución de poros [Rahman et al., 1989; Neville, 1997; Kuzel, 1991; Ayub et al. 2013; Gao et al., 2013; Ti Vollpracht et al., 2016; Plusquellec et al., 2017; Chang et al 2018]. El avance del frente de carbonatación es inversamente proporcional a la cantidad de material carbonatable disponible, en la matriz de la pasta de cemento hidratado, que a su vez es función de la composición química del cemento, del contenido de Ca(OH)_2 formado y de las adiciones químicamente activas [Meyer, 1969]. Sin embargo, este efecto es compensado, por lo general, por la menor permeabilidad del hormigón elaborado con cementos compuestos, debido a la reducción de agua necesaria para garantizar cierta resistencia y el refinamiento de la estructura porosa, lo que dificulta el acceso de CO_2 [Ferreira, 2006]. La adición de sílice activa tiene un efecto significativo en la profundidad de carbonatación, siendo su influencia determinada por la relación a/mc y por debajo de 0,45, la profundidad de carbonatación puede ser considerada técnicamente despreciable para hormigones con y sin adición de sílice activa [Kulakowski, 2002; Vieira et al., 2006,].

2.7.1.4 Reserva Alcalina

El tipo y contenido de cemento establecen la cantidad de productos alcalinos disponibles para la carbonatación, esta cantidad de productos se define como reserva alcalina (R_{alc}). Basándose en resultados experimentales, Steinour [Steinour, 1959] propone una expresión para calcular la cantidad de CO_2 (ecuación 2.16), que puede absorber el hormigón durante la carbonatación, estimando que todo el CaO presente en el CPN, exceptuando el correspondiente al CaSO_4 , puede convertirse en CaCO_3 . La ecuación planteada es la siguiente:

$$\text{CO}_{2\text{abs}} = 0,785 (\% \text{ CaO} - (0,7 \% \text{ SO}_3)) + (0,71 \% \text{ Na}_2\text{O}) + (0,4675 \% \text{ K}_2\text{O}) \quad (2.16)$$

Kjellsen y otros [Kjellsen et al., 2005] proponen, partiendo del análisis de la profundidad de carbonatación, determinada en estructuras en servicio que la cantidad de CO_2 absorbida está definida por la cantidad R_{alc} , por unidad de volumen. Este estudio asume que el 100% del CaO presente en el hidróxido de calcio y en las fases AFt y AFm, así como el

50% del CaO presente en el gel C-S-H, pueden transformarse en carbonato cálcico, lo cual significa que el 75% de todo el CaO presente en el cemento original puede carbonatarse, de forma que la cantidad de CO₂ absorbido se puede calcular mediante la ecuación:

$$\text{CO}_{2\text{abs}} = 0,75 \times \text{CUC} \times \text{CaO} \times \text{MCO}_2 / \text{MCA} \quad (2.17)$$

donde: CUC: Contenido de cemento en kg/m³, CaO: Contenido de CaO del cemento, en por ciento; MCO₂ y MCAO: Peso molecular del CO₂ y del CaO.

Empleando la técnica de carbonatación acelerada en morteros elaborados con CPN (MCN) y con adiciones minerales (escoria de alto horno, puzolanas, filler, ceniza volante) como reemplazo parcial del cemento (MCC, MCP, MCF, MCE) , a la edad de 28 y 90 días de curado sumergido en agua, se ha obtenido que existe una vinculación directa entre la profundidad de carbonatación versus el volumen de la reserva alcalina, ya que mayores profundidades se manifestaron en los morteros con menor contenido de Ralc, a igual cantidad de CO₂ presente en el ambiente de exposición (4 % en volumen), Figura 2.17. Entonces, al ser similares las densidades secas de los distintos morteros, debe suponerse que la única variable que interviene en la definición de la profundidad de carbonatación es la cantidad de Ralc, confirmando que en la medida que disminuye la cantidad de sustancia reactiva, más penetrará la sustancia agresiva (CO₂) para continuar con la reacción, este efecto puede compensarse en el tiempo debido al refinamiento de los poros [Iloro et al., 2013]. En función de los resultados obtenidos cuando se emplean adiciones como reemplazo, puede proponerse una modificación de la ecuación 2.17, reemplazando el término de contenido unitario de cemento por el de material ligante, el cual está conformado por el contenido de cemento más el de la adición (CUAdc), adoptando, entonces la siguiente forma:

$$\text{CO}_{2\text{abs}} = 0,75 \times [(\text{CUC} \times \text{CaO}) + (\text{CUAdc} \times \text{CaOAdc})] \times \text{MCO}_2 / \text{MCAO} \quad (2.18)$$

donde: CUC: Contenido de cemento, en kg/m³; CaO: Contenido de CaO del cemento, en por ciento, CUAdc: Contenido unitario de adición, en kg/m³; CaOA: Contenido de CaO de la adición, en por ciento; MCO₂ y MCAO: Peso molecular del CO₂ y del CaO.

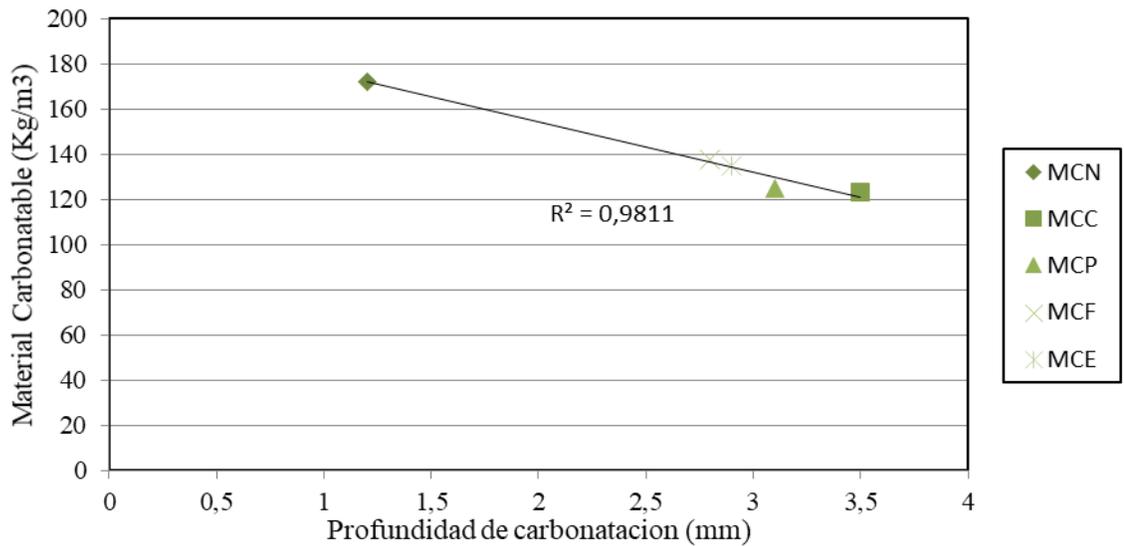


Figura 2.17: Profundidad de carbonatación en función del contenido de material carbonatable [Iloro et al., 2013].

2.7.1.5 Tipo y tamaño de agregados. Zona de interfaz

La mayoría de las propiedades del hormigón como lo son: la resistencia mecánica, durabilidad, contracción y permeabilidad, están directamente controladas por el número, tipo y tamaño de poros presentes en la pasta de cemento, en los agregados y en la unión entre ambos [Barnes et al., 1979; Verbeck, 1982].

A nivel macroscópico, el hormigón puede considerarse como un material de dos fases, que consiste en partículas de agregados dispersas en una matriz de pasta de cemento [Chi Sun et al, 2002, Chan Yam et al., 2003]. A nivel microscópico, una tercera fase: la zona de transición puede identificarse [Mehta and Monteiro, 1993]. Esta zona de transición existe como una capa delgada, llamada zona de transición interfacial (ITZ), entre partículas de agregados y la pasta de cemento hidratada. Esta zona suele poseer un grosor de aproximadamente 50 μm , Figura 2.18 y resulta ser más porosa que la pasta [Zhang and Gjörv, 1990; Alexander, 1993; Scrivener et al., 2004].

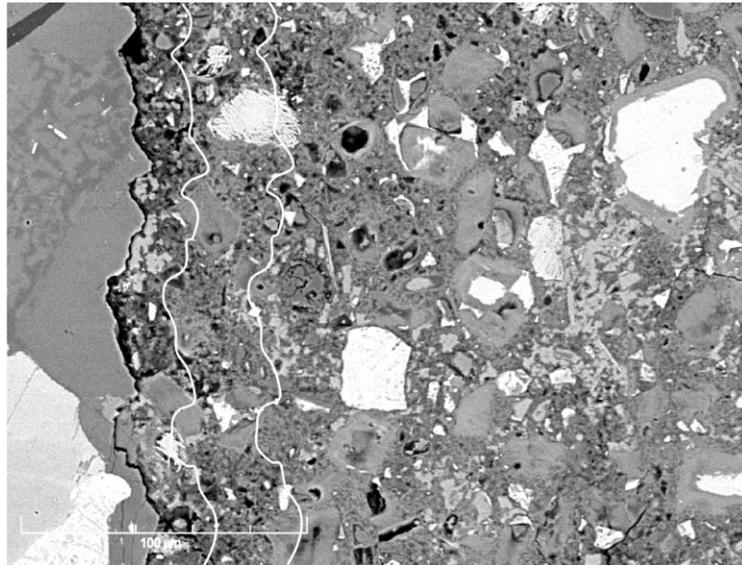


Figura 2.18: Imagen por Microscopía de Barrido. Las líneas blancas indican distancias de 20 y 50 μm desde la interfaz entre el agregado (izquierda) y la matriz (derecha) [Scrivener et al., 2004]

En términos de morfología, composición y densidad se ha verificado que la ITZ es muy diferente que la pasta de cemento [Lange 1984; Mindess, 1988; Larbi, 1993; Scrivener et al., 1988]. La porosidad de la ITZ es mayor que la de la pasta, por lo cual la ITZ tiene un efecto significativo sobre la permeabilidad y durabilidad del hormigón. [Rkayyali, 1987; Scrivener and Nemat, 1996; Zhang et al., 1988].

La resistencia de la unión del agregado y el cemento puede ser el factor limitante en la determinación de la resistencia máxima del hormigón [Maso, 1980]. En el mecanismo de fractura del hormigón las interfaces poseen un rol significativo, junto a la resistencia relativa de las fases componentes (mortero y agregados) y a la presencia de defectos en las zonas de ITZ [Giaccio y Zerbino, 1998]. La textura superficial de los agregados posee una incidencia fundamental sobre la adherencia matriz-agregado [Zerbino, 1998a, b].

La zona de ITZ tiene su propia microestructura, la superficie del agregado se cubre con una capa de cristales orientados de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, con un espesor aproximado de 0,5 μm . Detrás existe una capa de SCH, también de aproximadamente 0,5 μm de espesor; estas capas son conocidas como la doble película. Más alejada de los agregados está la zona de interfaz principal, que posee unos 50 μm de espesor, conteniendo productos de hidratación del cemento con cristales más grandes de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pero menores que los de cualquier cemento hidratado [Neville, 1997].

Otras investigaciones [Min Hong and Gjörv, 1990; Stevula et al., 1994] han contrastado la formación de los productos de hidratación presentes en la ITZ para agregados livianos de rocas naturales, atribuyendo las diferencias con el estado químico de la superficie del agregado liviano. Los agregados como las calcitas afectan significativamente la cantidad y orientación de los cristales de Ca(OH)_2 , en el ITZ [Monteiro and Mehta, 1986].

La ITZ no sólo existe en la superficie de las partículas del agregado grueso sino también alrededor de las partículas de la arena, aquí el espesor de la zona de interfaz es más pequeño, pero la suma de las zonas individuales genera un volumen muy considerable, ya que el volumen total de la ITZ está entre un tercio y un medio del volumen total de la pasta de cemento endurecida [Chan Yam et al., 2003]. La microestructura de la ITZ es influenciada por la situación que existen, en esta zona, partículas de cemento que son incapaces de unirse fuertemente con las partículas relativamente grandes del agregado. En consecuencia, la pasta de cemento endurecida en la zona de interfaz tiene una porosidad mucho mayor, que la pasta de cemento endurecida más alejada de las partículas del agregado [Bentz., 2000].

El llamado efecto pared, ha sido ampliamente presentado para explicar las características especiales de la ITZ [Scrivener and Pratt, 1994], durante la vibración del hormigón y antes del fraguado, el microsangrado conduce a una acumulación de agua debajo de las partículas de los agregados. Este efecto de pared ha sido confirmado por Escadeillas [Escadeillas and Maso, 1991] quienes observaron sobre muestras de hormigón fresco congelado, mediante microscopía de barrido de electrones (SEM), un exceso de porosidad en la vecindad de los granos de arena (Figura 2.19); cuando los granos de arena están juntos se pueden nuclear unos pocos pequeños granos de cemento en esta área, especialmente si floculan. En la Figura 2.19 se puede apreciar a varios granos de agregados que se agrupan, dando como resultado la formación de una zona porosa (1) y a lo largo del fondo de un agregado hay una alta concentración de hidróxido de calcio (2) [Scrivener et al., 2004].

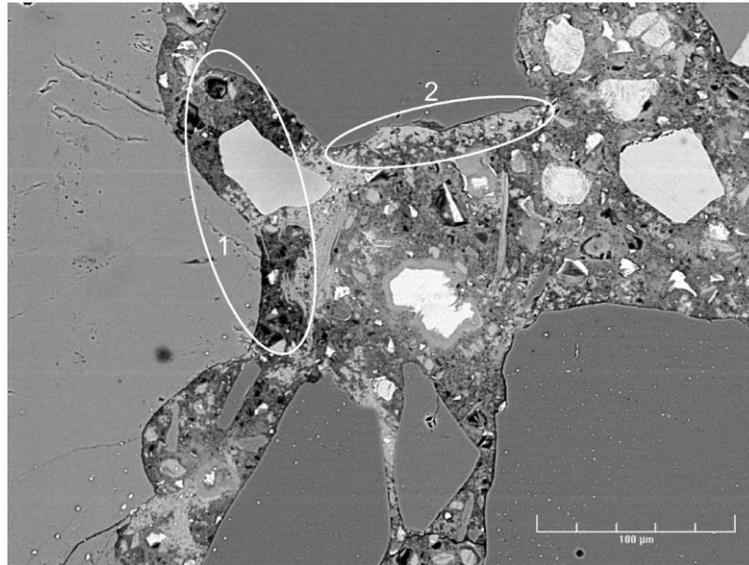


Figura 2.19: Imagen SEM de la ITZ de un hormigón [Scrivener et al., 2004]

Cabe acotar que los procesos responsables de la formación de la ITZ no se comprenden totalmente, por ello, se ha propuesto que los mecanismos responsables de su formación parecen estar asociados con la migración a través de la zona, que tiene alta porosidad, de los iones más móviles (Ca^{2+} , Al^{3+} y SO_4^{2-}), durante la hidratación de la pasta de cemento [Struble et al., 1980; Monteiro et al., 1985]. La nucleación heterogénea y el crecimiento de CSH y otros productos de hidratación, en contacto con el agregado da una solución saturada de estos productos [Yuan and Guo, 1987].

Otras investigaciones demostraron que, si existe suficiente pasta y agregado, las zonas interfaciales forman un canal continuo, por lo que se incrementarán las tasas de percolación y transporte de material [Monteiro and Mehta, 1986; Bentz and Garboczi, 1991a; Garboczi and Bentz, 1996; Scrivener and Nematy, 1996; Alexander et al., 1999; Jiang et al., 2019]. Estudios realizados con intrusión de mercurio en morteros, con contenidos altos de arena, utilizando el concepto de percolación indicaron que el volumen adicional de mercurio se debió a la unión de los poros de la ITZ [Snyder et al., 1992], que corroboran lo antes mencionado. La zona interfacial tiene un efecto significativo en la permeabilidad del hormigón, y es mucho mayor que el de la pasta de cemento, incrementándose conforme aumenta el contenido del agregado [Ollivier and Massat, 1996; Qizhen et al., 2017]. Aumentar el contenido agregado en el hormigón, más allá del 50%, incrementará la porosidad de la ITZ, lo que acrecentará considerablemente las propiedades de transporte del hormigón resultante [Gao et al., 2013; Jiande et al., 2016]. En la Figura 2.20 puede observarse que un incremento del contenido de

agregados de hasta 45 % no posee una incidencia significativa en la profundidad de carbonatación [Jiande et al., 2016].

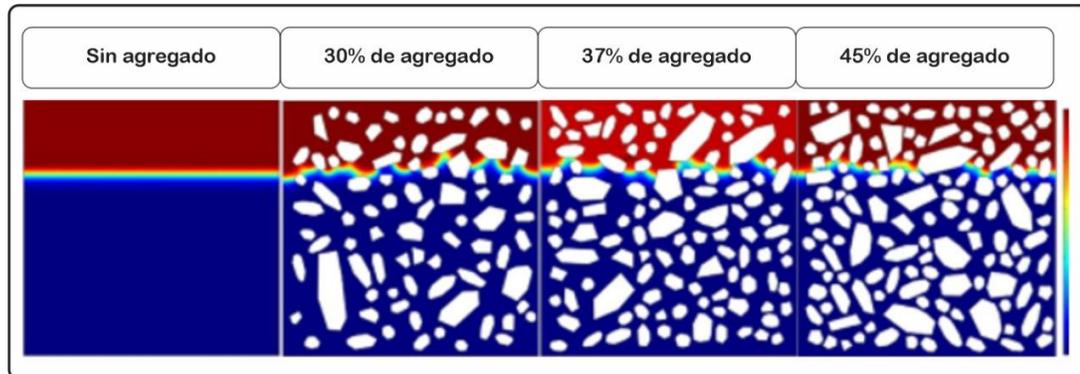


Figura 2.20: Profundidad de carbonatación y contenidos de agregado [Jiande et al., 2016]

Con el empleo de humo de sílice, de cenizas volantes y de escoria de alto horno se ha demostrado que la ITZ se densifica su grosor se reduce considerablemente [Bentz and Garboczi, 1991b; Bijen, 1996; Bentur et al., 1987]. La porosidad del mortero se analizó determinando la porosidad de la pasta y de la arena, encontrando que las diferencias entre las porosidades del mortero medidas y calculadas reflejan los efectos de las cenizas volantes y el humo de sílice en la porosidad interfacial, a los 28 días y 56 días. Se encontró que los morteros con 15–45% de ceniza poseen una porosidad interfacial más pequeña, en comparación con los morteros patrón. El efecto de mejora interfacial fue más significativo cuando una pequeña cantidad (5%) de humo sílice se incorporó junto con cenizas volantes [Poon et al., 1999].

La microscopía de fluorescencia aplicada a la petrografía del hormigón, se utiliza para resaltar áreas de porosidad en la estructura, estimar la relación agua/cemento, delinear sistemas de fisuras y detectar productos de RAS [John et al., 1998]. Según Walker y otros [Walker et al., 2006] existen siete usos principales del microscopio con luz UV: para identificar grietas, parámetros de los vacíos de aire, porosidad relacionada con la carbonatación, relación agua/cemento y permeabilidad, hidratación, efecto del agregado fino y análisis mediante fotomicrografías.

El efecto de la tinción proporciona un alto contraste que simplifica el análisis modal y es particularmente ventajoso para el procesamiento de imágenes. Sin embargo, en morteros y hormigones, algunas variables tales como la temperatura y condiciones de curado, tipo de agregado o gradación granulométrica, o la presencia de adiciones, también pueden modificar la microporosidad de la pasta de cemento y, consecuentemente, conducir a la reducción en la precisión de los resultados [Poole and Sims, 2016]. La mezcla epóxica de impregnación crea

fluorescencia en todas las grietas, incluso en aquellas de menor espesor, que el detectado con la resolución de las lentes del microscopio. Las fisuras pueden identificarse, pero debido a la naturaleza no colimada de la luz UV, el ancho de estas grietas muy finas puede estar algo aumentado generando un espesor aparente. Con esta técnica también se determinan las áreas carbonatadas.

La reacción de carbonatación resulta en la densificación de la pasta y los productos ocupan un volumen menor que los reactivos. El producto mineral, calcita, es relativamente insoluble en la solución de poros del hormigón, su presencia produce una reducción en la porosidad capilar de la pasta. En consecuencia, la resina epoxi teñida penetra menos en estas áreas y por lo tanto mostrará una fluorescencia menor, en comparación con las áreas no carbonatadas del mismo hormigón. Si la carbonatación es extensa, pueden desarrollarse fisuras en respuesta a la contracción que la acompaña, las cuales son a su vez resaltadas por la fluorescencia [Walker et al., 2006].

También es cierto que la porosidad capilar, relacionada a la permeabilidad de la pasta se ve directamente afectada por la relación a/mc y como consecuencia, la resina penetra menos en pastas con más baja relación a/mc y la fluorescencia resulta menor. El grado de hidratación y el tipo/s de material/es cementíceos presentes afectan a la permeabilidad en la pasta y, por lo tanto, la determinación de la relación a/mc , por este método, puede no ser aplicable [John et al., 1998; Jakobsen et al., 2000].

En la Figura 2.21 se aprecia una imagen tomada con luz incidente UV, de una sección delgada de hormigón teñida con fluoresceína. Se observa que permanecen oscurecidas las partículas de agregado fino (ag) y en sectores de la pasta de cemento (pc). Se destacan por su color amarillo-verdoso fluorescente fisuras (fs) y poros (po) en zonas de interfaz y pasta de cemento (pc).

El aumento en el tamaño del agregado condujo a un crecimiento en la profundidad de carbonatación. Cuanto más se incrementa el tamaño del agregado, más porosa resultará la ITZ, esto está en línea con el resultado de estudios de permeabilidad y durabilidad del hormigón [Basheer et al., 2009].

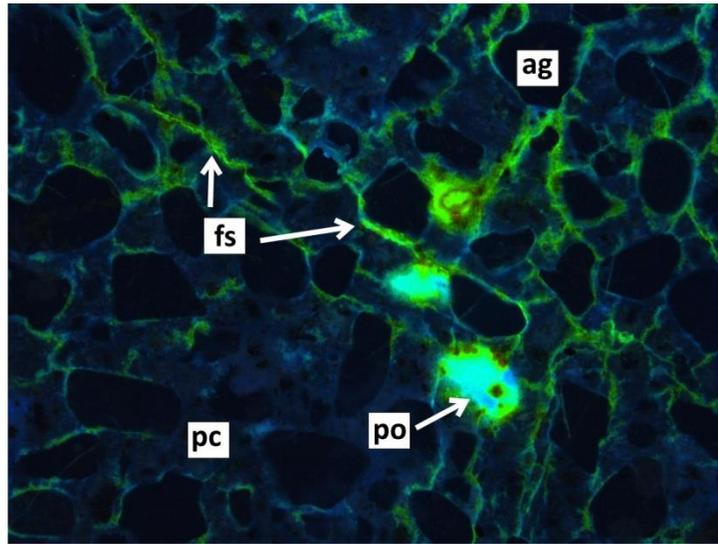


Figura 2.21: Imagen tomada con luz incidente UV de una sección delgada de hormigón teñida con fluoresceína. [Cohelo dos Santos, 2018].

La ITZ tiene una tasa de carbonatación más alta que la matriz [Alexander et al., 1999], la carbonatación mejora la ITZ, debido a la reducción de sus poros [Zhang, 2015]. La profundidad de carbonatación de ITZ fue mayor que el de la matriz y mostró efectos más significativos en el transporte de CO_2 [Shen et al., 2017]. Du y otros [Du et al., 2014] encontraron que, en la difusividad en la ITZ, el contenido de agregado tiene un efecto notable en la penetración de los cloruros, mientras que la forma y la distribución de los agregados tienen un impacto insignificante.

Variando la forma de la superficie de los agregados (angulosa o esférica) se determinó que el aspecto de las partículas tuvo poca influencia en las profundidades promedio de carbonatación; sin embargo, sí lo tiene la densidad de distribución de los agregados y las orientaciones aleatorias. La angularidad de las partículas tuvo una pequeña influencia en el promedio y en la variabilidad de las profundidades de carbonatación [Jiang et al., 2019].

La profundidad de carbonatación es mínima, cuando el espesor de ITZ es inferior a $100 \mu\text{m}$, sin embargo, cuando el espesor de ITZ es igual a $500 \mu\text{m}$, la profundidad de carbonatación es aproximadamente 1,25 veces mayor que la de $100 \mu\text{m}$. ITZ tiene una influencia significativa en la carbonatación del hormigón, cuando espesor de ITZ es mayor de $100 \mu\text{m}$ [Jiande, 2016]. Normalmente, cuando los espesores de la ITZ varían entre los 15 a $40 \mu\text{m}$ [Bernard et al., 2015] puede plantearse que el espesor de la ITZ, tiene un efecto limitado sobre la carbonatación del hormigón, estos espesores delgados se presentan en hormigones de mayor resistencia.

2.7.1.6 Fisuración por solicitaciones mecánicas

El hormigón puede presentar distintos esquemas de fisuras, vinculados al comportamiento del material en estado fresco, fraguado y endurecido, a una mala ejecución (curado, encofrados, apoyos, etc.), el diseño (formas y tamaños inadecuados, etc.) [Halvorsen, 1991], reacciones deletéreas, carbonatación y/o a las solicitaciones de carga. Los códigos y normativas consideran que los criterios de durabilidad deben satisfacerse, en términos del recubrimiento mínimo del hormigón, cantidad de cemento, razón a/mc y espesores de fisuras, que deben cumplir con cada uno de los requisitos, independientemente [ACI 224R, 2001]. Sin embargo, estos parámetros interactúan entre sí, haciendo más compleja la determinación de la cinética del proceso. Cabe acotar que, si hay fisuración del recubrimiento, originada por el comportamiento mecánico, y estas fisuras están permanentemente abiertas, las armaduras de la estructura afectada que estén solicitadas mecánicamente a esfuerzos de tracción, se puede producir el fenómeno de corrosión bajo tensión, que acelera el proceso de corrosión [Beeby, 1983; Francois et al., 1998; Aveldaño and Ortega, 2013; Meneses et al., 2017]. Por este motivo, la fisuración tiene una gran influencia en la vida útil del elemento [Vesikari, 1988; Hiep et al., 2013; Ortega and Robles, 2016] por ello, evitar o limitar la fisuración es fundamental.

La influencia de las fisuras en la corrosión de las armaduras es un tema controvertido, hay criterios que consideran que las fisuras reducen la vida de servicio de las estructuras porque permiten que la carbonatación penetre más rápidamente y que los iones cloruro [Schießl and Raupach, 1997], la humedad y el oxígeno lleguen directamente hasta las armaduras. Otro punto de vista es que, aunque las fisuras aceleran el inicio de la corrosión, la misma es localizada [ACI 222, 2010]; en consecuencia, luego de algunos años de servicio podría haber poca diferencia entre la cantidad de corrosión en el hormigón fisurado y el no fisurado.

En el informe de un comité ACI titulado: “Control de la Fisuración en Estructuras de Hormigón” [ACI Committee 224R, 2001], se hace un comentario interesante sobre otro factor a considerar en lo relacionado con los anchos de fisuras. Este informe está basado en un trabajo realizado por G.T. Halvorsen [Halvorsen, 1991] y expresa que: “... *se podría argumentar que los anchos de fisura comprendidos entre 0,15 y 0,30 mm (0,006 a 0,012”) se podrían considerar inaceptables desde el punto de vista estético, ya que estos anchos son detectables a simple vista y generan una sensación de inseguridad o de falla estructural inminente...*”.

Distintos reglamentos prescriben modelos de cálculo de los anchos de fisuras, en función de la sección de los elementos estructurales, la cuantía de armaduras, la carga, etc. que

permiten estimar el ancho de fisura y constatarlo con los anchos de fisura guía. El CEB y el ACI 318 prescriben anchos de fisuras guías sobre la cara fraccionada de las estructuras de hormigón armado, Tabla 2.13. Para facilitar la comparación, se introduce la clasificación ambiental que correspondería al CIRSOC 201. La intención de estos valores de ancho de fisura razonable es simplemente servir de guía para dimensionar las armaduras durante la etapa de diseño. En ausencia de requisitos específicos o clases de exposición según lo estipulado en el Código CEB se adoptará el valor de 0,30 mm como ancho de fisura máximo [CEB, 1990].

Tabla 2.13: Espesores guías de fisuras [CEB, 1990; ACI Committee 318, 2019]

Condición de exposición	Clasificación de ambientes según CIRSOC 201	Ancho de fisura (mm)
Aire seco o membrana protectora	A1	0,41
Humedad, aire húmedo, suelo	A2, A3	0,30
Productos químicos descongelantes	C2	0,18
Agua de mar y rocío de agua de mar	M1	0,15
Humedecimiento y secado	M2	0,15
Estructuras para retención de agua*		0,10

*Excluyendo tuberías sin presión

La norma española de estructuras de hormigón [EHE – 08, 2008] establece que, en elementos estructurales, en ausencia de requerimientos específicos (por ejemplo, estanqueidad) y bajo la acción de cargas cuasi permanentes, los anchos máximos de fisuras (independientemente de su origen), para los distintos ambientes donde estaría la estructura, se muestran en la Tabla 2.14, haciendo la discriminación entre hormigón armado y pretensado. Para facilitar la comparación, en esta tabla se introduce la clasificación ambiental que correspondería al CIRSOC 201. Como se puede apreciar los anchos de fisura son similares a los indicados en la Tabla 2.13.

En contrapartida a lo antes mencionado, el CIRSOC 201 no establece anchos máximos de fisuras, en el Artículo 10.6 [CIRSOC 201, 2005a], prescribe limitaciones a la separación de las armaduras, con el fin de controlar la fisuración por flexión. En los comentarios a este reglamento [CIRSOC 201, 2005], dice: “Las pruebas de exposición indican que la calidad del hormigón, la compactación adecuada y un recubrimiento de hormigón apropiado, pueden ser más importantes para la protección contra la corrosión que el ancho de fisuras en la superficie del hormigón”, por este motivo, no se fijaron anchos máximos admisibles de fisuras.

Tabla 2.14: Anchos máximos admisibles de fisuras [EHE – 08, 2008]

Tipo de Ambiente	Clasificación de ambientes según CIRSOC 201	Ancho máximo fisuras (mm)	
		Hormigón Armado	Hormigón Pretensado
No Agresivo	A1	0,4	0,2
Normal (humedad alta y media)	A2, A3	0,3	0,2*
Con heladas (sin sales fundentes)	C1		
Marino (aéreo y sumergido)	M1	0,2	No se admiten tracciones
Con cloruros no marinos	M1		
Con heladas (con sales fundentes)	C2		
Marino (zona de mareas)	M2	0,1	
Agresividad Química	Q1, Q2, Q3		

* Debe verificarse que las armaduras activas estén en zonas comprimidas de la sección

Los valores del espesor de fisura no siempre son un indicador confiable de la corrosión y del deterioro que es dable anticipar. En ciertos ambientes, para controlar la corrosión puede ser preferible usar un espesor de recubrimiento elevado, aun cuando lleve a un mayor ancho de fisura superficial. Por lo tanto, el diseñador debería aplicar su criterio profesional, para determinar el nivel de control de fisuración a utilizar. Es conocido que el proceso de corrosión origina fisuras en el hormigón del recubrimiento, como consecuencia de la acción expansiva de los productos de corrosión [Andrade, 1993; Alonso et al., 1996; Tarek Uddin et al., 2001; Otieno et al., 2009; Aveldaño and Ortega, 2011; Ortega and Aveldaño, 2017] que, con el transcurrir del tiempo, si no se controla el proceso, pueden resultar críticas para la vida útil de la estructura.

Para la carbonatación, las fisuras proporcionan una vía directa de ingreso de CO₂, por lo tanto, las fisuras con tamaños mayores a los de las fisuras estructurales ~ 0,2 mm deben ser consideradas como adversas, ya que permitirían un mayor ingreso de CO₂ en el hormigón, respecto al hormigón sin fisurar. Por el contrario, los tratamientos de superficie, como pinturas y recubrimientos son medidas preventivas para la entrada externa de agentes agresivos y, en consecuencia, retardar el proceso de ataque. Los estudios muestran que los revestimientos de pintura en superficies de hormigón, pueden retardar efectivamente la carbonatación [Otsuki et al., 2012].

Evaluándose la profundidad de carbonatación en morteros, tanto con fisuras artificiales (muestras aserradas), como con fisuras reales controladas por medio de un núcleo mecánico expansivo, los resultados experimentales mostraron que existen dos umbrales de ancho de fisura para la carbonatación. La profundidad de carbonatación está cerca de la superficie del acero, cuando el ancho de la fisura no es inferior a 60 µm, pero para fisuras menores a 9 µm,

apenas se puede observar carbonatación [Alahmad et al., 2009; Dang et al., 2013]. Existe un consenso elevado, que la penetración de la carbonatación varía con el cambio del ancho de fisura [Green et al., 2007]. Otros autores proponen modelos matemáticos y estadísticos para estimar la profundidad de carbonatación en hormigones y morteros fisurados [Schutter, 1999; Liang et al., 2000].

La variación en la profundidad de carbonatación con espesores máximos de fisuras, demostró que la profundidad aumenta linealmente, con incrementos en el espesor de las fisuras. Esto sucede porque con el acrecentamiento en los anchos de fisuras, la tasa de difusión de CO₂ en el hormigón aumenta, lo que resulta en una penetración más profunda y rápida de la carbonatación [Räsänen and Penttala, 2004; Green et al., 2007].

François y Maso [François and Maso, 1988] investigaron la influencia de la carga sostenida en la carbonatación o en la penetración de cloruros en vigas de hormigón. Los resultados demostraron que la profundidad de carbonatación siempre fue mayor que en la zona de tensión, cualesquiera que sean los niveles de carga y el tiempo de exposición. Descubrieron que había una difusión a lo largo de las barras de acero, desde la intersección entre el camino de la grieta y la barra. Sin embargo, descubrieron que la interfaz entre el acero y el mortero estaba carbonatada, incluso si esta carbonatación no progresó perpendicularmente a la interfaz, siendo superficial, por la duración de experimento.

Por su parte, Almeeri y otros [Almeeri et al. 2018] evaluando hormigones con distintas relaciones a/mc y un cemento OPC, demostraron que la profundidad de carbonatación se incrementa conforme aumenta el espesor de fisura. En la Figura 2.22 se presenta la variación de la profundidad de carbonatación, respecto al espesor de fisura de un hormigón, con una relación a/mc de 0,50, partiendo de una profundidad de la superficie sin fisurar de 10 mm.

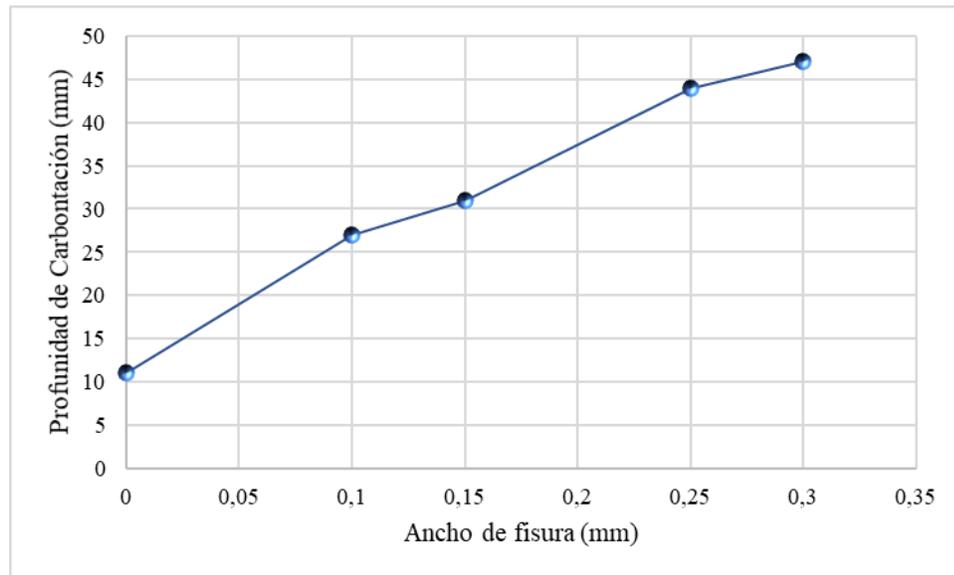


Figura 2.22: Profundidad de carbonatación según el ancho de fisura [Al Almeeri et al., 2018]

2.7.2 Factores Externos

2.7.2.1 Concentración de CO₂ atmosférico

Las atmósferas en las cuales se emplazan las estructuras de hormigón suelen ser clasificadas en cuatro tipos básicos: Rurales, Urbanas, Marinas e Industriales, pero la mayoría deben ser consideradas mixtas, ya que en la realidad no existen límites claros de división. Además, la agresividad de las atmósferas, varía con la temperatura, humedad y con el esquema de vientos que modifican la presencia y contenidos de contaminantes.

Algunos estudios sostienen que la concentración de CO₂ en la atmósfera ha fluctuado a través del tiempo geológico, desde el Precámbrico tardío (hace unos 600 a 300 millones de años), a medida que las erupciones volcánicas liberaron gigatoneladas de CO₂ en el ambiente [Scotese, 2001]. El CO₂ atmosférico aumentó de aproximadamente 420 ppm, en el período Triásico (hace unos 200 millones de años) a un pico de aproximadamente 1100 ppm en el Cretácico Medio (hace unos 100 millones de años) [Berner and Beerling, 2007]. Los niveles atmosféricos de CO₂ disminuyeron a unos 680 ppm, en 60 millones de años [Fletcher et al., 2008]. Después de este pico cerca del comienzo del período Cretáceo, hubo una lenta y constante disminución de CO₂ (Figura 2.23).

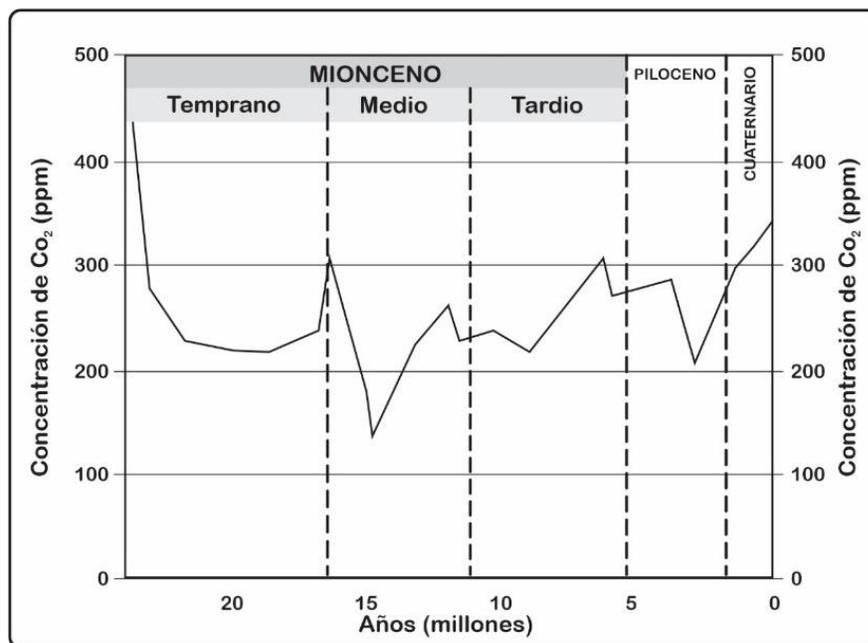


Figura 2.23: Concentración de CO₂ en Eras geológicas [Fletcher, 2008]

Existen numerosos aportes sobre el análisis del incremento de la concentración de CO₂ atmosférico, concluyendo que las áreas urbanas contribuyen, significativamente, al aumento de CO₂ [Seppanen et al., 1999; Day et al., 2002; Grimmond et al., 2002; Santaguida et al., 2005; Vogt et al., 2006; Churkina, 2008; Le Quere et al., 2009; Jacobson, 2010; Kordowski and Kuttler, 2010; Wang et al., 2010; Bergeron and Strachan, 2011; Nordbo et al., 2012; Huang et al., 2015; Kumar and Nagendra, 2015; Lu et al., 2015; Singh and Kennedy, 2015; Liu et al., 2016; Gao et al., 2018; William et al., 2018b]. Esto se atribuye a que las emisiones antropogénicas son debidas al tráfico automotor [Soegaard et al., 2003; Zhang et al., 2007; Coutts et al., 2007; Christen et al., 2011; Muscatiello et al., 2015; Merema et al., 2018], también por la calefacción de viviendas generada por fuentes de combustibles fósiles [Bergeron and Strachan, 2011; Liu et al., 2011, 2016; Vehvilainen et al., 2016], condiciones meteorológicas [Nordbo et al., 2012; Salmond et al., 2013; Agra et al., 2017], y velocidad del viento [Day et al., 2002; Pérez et al., 2015]. En zonas rurales los diferentes usos del suelo, generalmente, influyen en las concentraciones de CO₂ [Day et al., 2002; George et al., 2007; Jacobson, 2010; Liu et al., 2016].

Las atmósferas rural y urbana, prácticamente, se encuentran libres de contaminantes agresivos, pero pueden presentar un aumento significativo del contenido de anhídrido carbónico (CO₂), óxidos de azufre (SO_x) y de nitrógeno (NO_x), gases del grupo GEI. El CO₂ originado, especialmente, en la combustión del parque automotor y la industria, o de fuentes

naturales (erupción de volcanes, plantas, deshielo, etc.). En las atmósferas urbanas, existe una sub-atmósfera que cobra importancia y corresponde a los ambientes bajo techo o interiores como túneles viales, playas de estacionamiento vehicular, etc., que, por lo general, es considerada como relativamente suave, pero puede resultar bastante severa, ya que por ejemplo, las concentraciones de CO₂ en túneles varía de 300 a 1000 ppm [Neville, 1996]. Si estos ambientes no están ventilados, también, pueden contener humos, los que, en presencia, de condensación o de humedad elevada, resultan altamente corrosivos.

La concentración de CO₂ en la atmósfera a nivel mundial se fue incrementando, estudios efectuados desde antes del año 1750, cuando comenzaron a desarrollarse las primeras máquinas a vapor han demostrado que, la concentración de CO₂ era de 280 ppm mientras que a principios del Siglo XXI se incrementó hasta 375 ppm. En las últimas décadas, el incremento anual promedio de la concentración de CO₂ en el aire ha sido de 1,5 ppm por año (Figura 2.24). Según el National Oceanic and Atmospheric Administration de Estados Unidos [NOAA, 2020] en el mes de agosto del 2008, la concentración de dióxido de carbono alcanzó las 384,14 ppm mientras que, en agosto de 2007, que se encontraba en 381,85 ppm, esto significa un crecimiento en la concentración interanual de 2,29 ppm. Por su parte, el Observatorio de Mauna, en últimos registros del monitoreo del CO₂ atmosférico informa que, en febrero de 2020, ha alcanzado las 415 ppm, mientras que en el mismo mes del 2019 fue de 411 ppm.

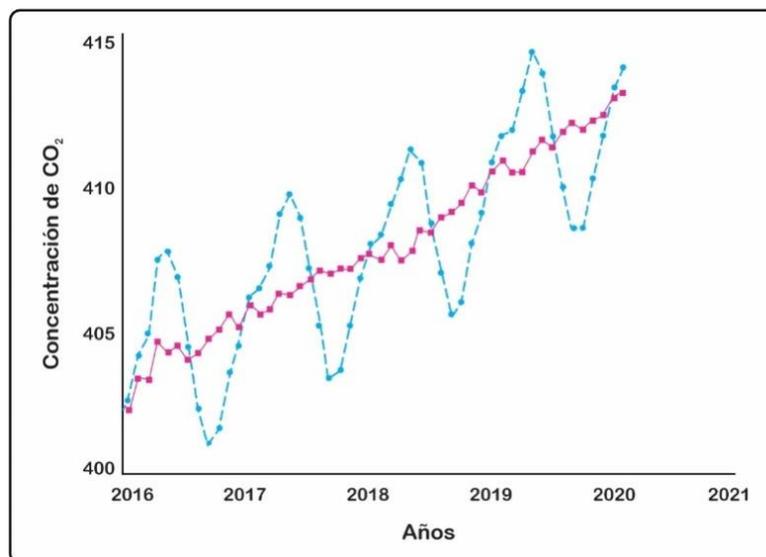


Figura 2.24: Variación del CO₂ desde 2016 a marzo 2020 [NOAA, 2020]

Las emisiones globales de CO₂ por el uso del carbón, disminuyeron en casi 200 millones de toneladas (Mt), o sea 1,3%, desde los niveles registrados en el año 2018, compensando los aumentos en las emisiones de petróleo y gas natural. Las economías avanzadas vieron disminuir sus emisiones en más de 370 Mt (o 3,2%), siendo el sector eléctrico responsable del 85% de esta caída. Desde el año 1990 hasta al 2014, en algunos países han aumentado considerablemente las concentraciones de CO₂, mientras que otros las han reducido, en la Figura 2.25 se presentan las concentraciones en Mt de CO₂, en el período de referencia. El incremento de las emisiones de CO₂ atmosférico trae consecuencias directas a las estructuras de hormigón en ambiente urbano y rural, pues la profundidad carbonatada aumenta con la elevación de la concentración de este gas en el ambiente [Parrot, 1987; Neville, 1997; Saetta and Vitaliani, 2004].

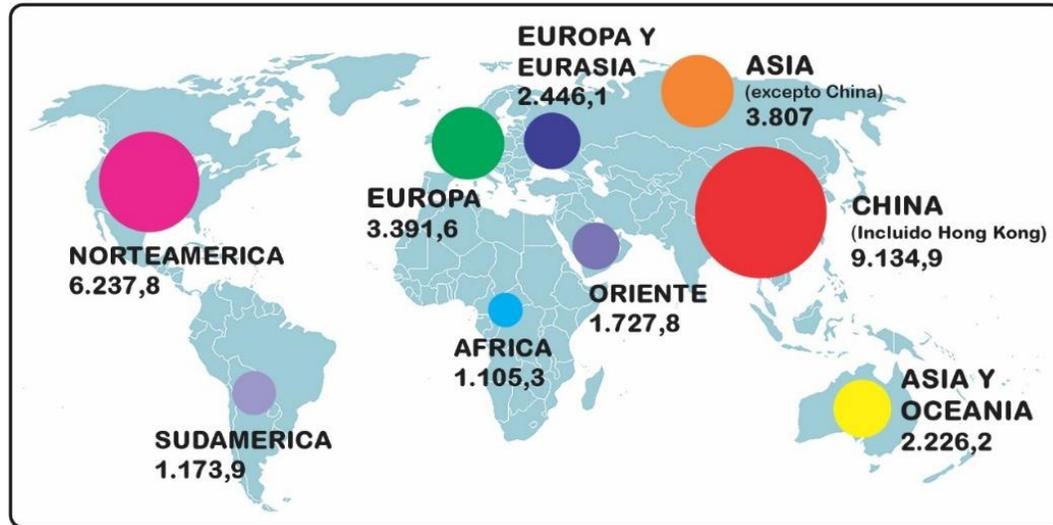


Figura 2.25: Generación de CO₂ (GTn) e incrementos (%) en período 1994-2014.
[Agencia Internacional de Energía, 2015]

Mediciones realizadas en distintos ambientes de la Provincia de Buenos Aires, Argentina empleando un medidor de CO₂ (Marca TESTO, modelo 445, con sonda infrarroja), muestran valores promedios del orden de 410 ppm en ambientes urbanos y de 362,5 ppm en ambientes rurales. En puentes ubicados en ambientes rurales, se han detectado diferencias entre la concentración medida sobre la calzada y la determinada debajo de ella, valores que fluctúan desde 330 ppm en la parte superior, a 410 ppm en la parte inferior [Traversa et al., 2011]. En la Figura 2.26 se resumen las concentraciones de CO₂, medidas por distintos autores en ambientes rural y urbano [Possan, 2010; Iloro et al., 2015].

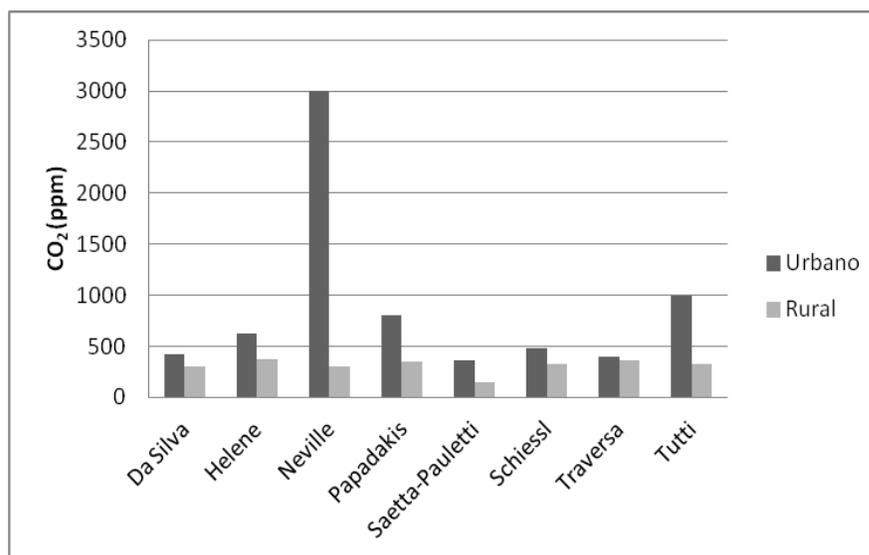


Figura 2.26: Concentraciones de CO₂ en ambiente urbano y rural
(Adaptado Possan, 2010 e Iloro et al., 2015)

En ambiente urbano los incrementos de las concentraciones de CO₂ están vinculadas, fuertemente, al parque automotor y a calefacción las viviendas, como ya se indicó anteriormente. En distintas ciudades de la provincia de Buenos Aires se tomaron registros interanuales, de las concentraciones de CO₂, desde el año 2012 al 2019 y se vincularon con el parque automotor y la densidad poblacional, Tabla 2.15 [Traversa et al., 2011]. Con este análisis, se aprecia la existencia de una tendencia que confirma la influencia de las acciones antropogénicas, sobre el incremento de la concentración de CO₂, en el ambiente urbano.

Tabla 2.15: Concentración de CO₂ en ciudades de Provincia de Buenos Aires [Traversa et al., 2011]

Ambiente	Ciudad	Densidad Poblacional (hab/km ²)	Parque Automotor (n)	CO ₂ (ppm)	
				Medio	s
Urbano	Azul	53,50	23.898	393	2,1
Urbano	Bahía Blanca	134,18	102.486	405	9,2
Urbano	La Plata	585,20	310.000	420	1,8
Urbano	Tandil	21,91	39.712	413	7,5
Rural				378*	19,0

*Registros tomados en cerros de diferentes alturas (100 m a 400 m sobre el nivel del mar)

El Reglamento Argentino CIRSOC 201[CIRSOC 201, 2005a] clasifica a los ambientes o atmósferas en los cuales puede estar emplazada una estructura, de acuerdo al tipo de exposición, que pueden producir degradación por corrosión de las armaduras. Teniendo en

cuenta lo especificado por el CIRSOC 201, para los ambientes exteriores de emplazamiento de estructuras, puede plantearse que la mayoría de las atmósferas de Argentina corresponden a la clase A2 (corrosión por carbonatación), a excepción de la que se ubica en la zona de la costa atlántica, que corresponden a las clases de ambiente M1, M2 y M3 (corrosión por cloruros en ambiente marino) o CL (corrosión por cloruros en ambiente distinto al marino).

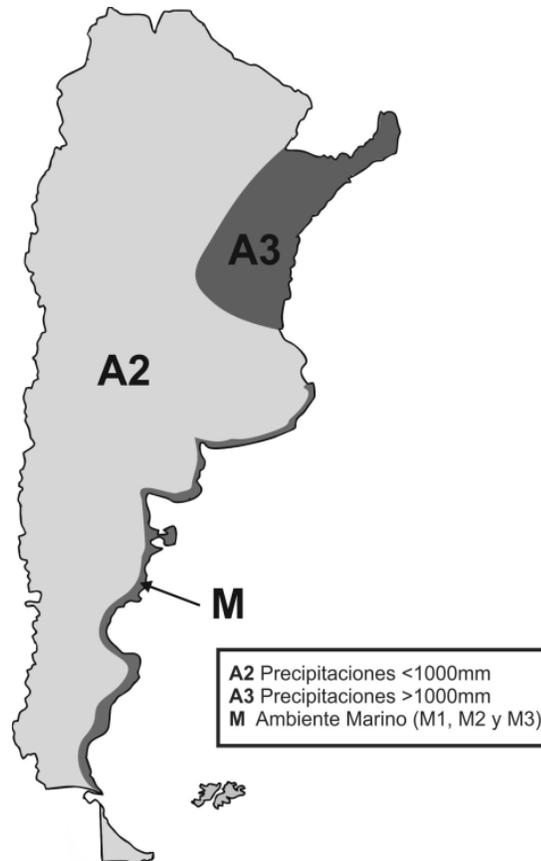


Figura 2.27: Clase de ambiente de exposición CIRSOC 201[Iloro, 2015]

Es conocido que el incremento de la concentración de CO_2 acelera el proceso de carbonatación [Ink-Seok, 2007], ya que existe una mayor cantidad de esta sustancia siendo el efecto más notorio en hormigones o morteros con razones a/mc altas (mayor porosidad). El aumento de la concentración de CO_2 tiene poca influencia en la profundidad de carbonatación en hormigones de elevada relación a/mc y mayor resistencia [Nischer, 1984; Moreno et al., 2004]. Algunos estudios aplicando el Model Code 2010 [Model Code, 2010] para realizar la predicción de la vida útil, estiman que el daño por corrosión por carbonatación de estructuras de hormigón es más significativo, dado el incremento continuo del CO_2 atmosférico [Wang et al., 2012].

Empleando concentraciones de CO₂ de 7, 12 y 18% en ensayos acelerados, se verificó que, si la resistencia a compresión era mayor que 40 MPa, la variación de la concentración de CO₂ de 7 a 18%, no afectaba significativamente la profundidad de carbonatación, asumiendo que el efecto de la concentración de CO₂ no es importante, cuando la tasa de difusión es muy baja [Loo et al., 1994].

Entre los factores que controlan la velocidad del proceso de carbonatación en el hormigón, están la difusividad del CO₂ y la reactividad del CO₂ con el hormigón, de acuerdo con Jiang et al. (2000), la difusividad depende del sistema de poros del hormigón endurecido (tamaño y conectividad) y de las condiciones de exposición del hormigón (concentración de CO₂ y la humedad relativa del medio). La difusión del CO₂ por los poros del hormigón, sigue los principios de la primera Ley de Fick, la difusión del CO₂ se da en relación directa con el gradiente de concentración de este gas [Kazmierczak, 1995].

En puentes de hormigón, con más de 50 años de vida en servicio, emplazados en un ambiente rural, elaborados con un CPN, agregado granítico y con una razón a/mc de 0,55, aproximadamente, estimada según [Iloro et al., 2012], empleando la siguiente ecuación: [Moreno, 1999].

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\sqrt{C_1}}{\sqrt{C_2}} \quad (2.19)$$

donde: K₁ es el coeficiente actual; K₂ el coeficiente de carbonatación pasado; C₁ concentración actual y C₂ concentración anterior.

Se estimaron los coeficientes de carbonatación de acuerdo al incremento de la concentración de CO₂ de 370 ppmv a 390 ppmv promedio, según las determinaciones realizadas en 2015, con un equipo de zonda infrarroja. En la Figura 2.28 se presentan las profundidades de carbonatación en función del incremento de CO₂ atmosférico.

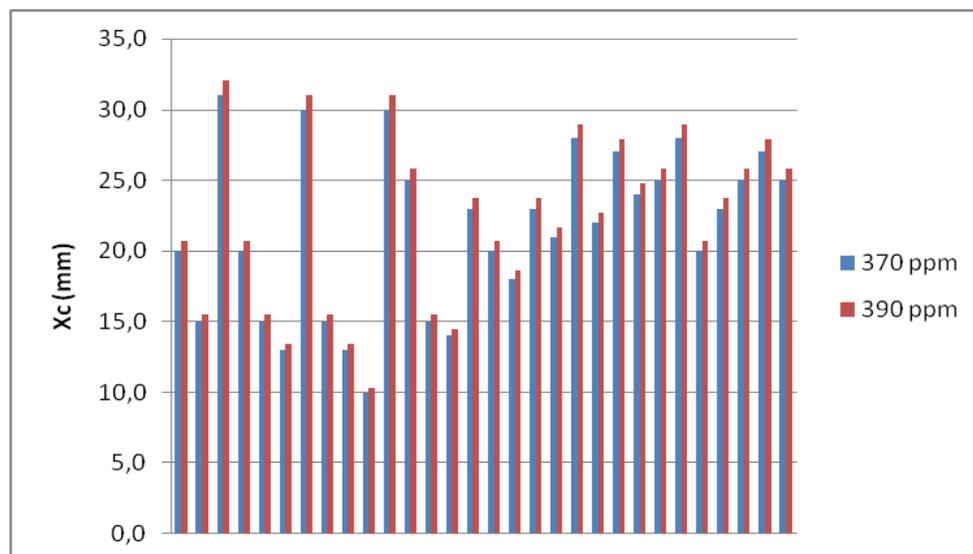


Figura 2.28: Profundidad de carbonatación según variación de concentración de CO₂ atmosférico

2.7.2.2 Precipitaciones

La exposición a ciclos de mojado y secado originado en precipitaciones, resulta una condición crítica para el comportamiento frente a la carbonatación del hormigón. En elementos no protegidos, por ejemplo, paredes externas de edificios, muros de contención expuestos, etc., la difusión del CO₂ puede ser como resultado de períodos de saturación del hormigón bajo condiciones húmedas, efecto que bloquea temporalmente los poros superficiales del hormigón. Bajo exposición protegida, como en túneles, pilares de puentes, losas, vigas, columnas, prevalecen las condiciones de saturación para la carbonatación.

El coeficiente de difusión es sensible a los ciclos de mojado y secado y a la cantidad de CO₂ requerida para carbonatar una unidad de volumen de hormigón, cantidad que depende de la cantidad de CO₂ disponible en su interior [Castellote et al., 2009]. Algunos modelos consideran la influencia de los ciclos de mojado y secado, modificando el exponente del tiempo, a menos de 0,5, ya que su acción disminuye la velocidad de carbonatación [Nagataki et. al., 1986; Parrott, 1994a, 1994b; Model Code, 2006; Sisomphon and Franke, 2007]. Otros modelos incorporan el efecto de los ciclos seco-húmedo en el coeficiente de carbonatación [Papadakis, 2000; Jiang et al., 2000; Ribeiro et al., 2003]. Estos efectos son particularmente importantes en entornos clasificados como ambientes A2 y A3, en el Reglamento CIRSOC

201 [CIRSOC 201, 2005], aunque el reglamento no considera ningún coeficiente de atenuación para los elementos no protegidos.

En Argentina según datos del Servicio Meteorológico Nacional, existen distintas zonas con regímenes de precipitaciones anuales que van desde 100 mm hasta superar los 2000 mm. El CIRSOC 201 para subclase de ambientes de exposición con riesgo de corrosión por carbonatación, define a regímenes inferiores a 1000 mm, ambiente A2 precipitaciones mayores a 1000 mm, ambiente A3. Según esta clasificación, el mapa de precipitaciones quedaría según se puede apreciar en la Figura 2.29.

La exposición del hormigón visto en ambientes interiores también conduce a una mayor profundidad de carbonatación, que la exposición al aire libre, debido a razones similares a las explicadas precedentemente. La importancia del efecto refugio sobre la carbonatación está demostrada, pero debe sumarse el incremento de concentraciones del CO₂, debido principalmente a la actividad biológica antropogénica [Gehlen and Sodeikat, 2002]. El CEB-FIB (1990) indica para el cálculo del progreso de la carbonatación, a la siguiente ecuación: $dc = k.t.n$, en elementos protegidos de la lluvia, puede ser el exponente de un nivel inferior en el rango de $0,2 < n < 0,5$, lo que implica mayores tasas de carbonatación, la máxima tasa de carbonatación corresponde a un $n = 0,5$.

Otros trabajos han informado sobre el efecto de refugio que puede ser pequeño y con una insignificancia estadística [Khunthongkeaw et al., 2006; Otsuki et al., 2012, Kandasami et al., 2012]. El intento de explicar los efectos de las exposiciones sin protección en la carbonatación, puede ser bastante difícil, debido a una compleja interacción de factores que pueden no ser fáciles de separar, dado que la exposición se ve afectada, no sólo por el número de eventos de lluvia, sino también por la cantidad de precipitación ocurrida en los diferentes eventos. Esto puede variar de un lugar a otro y de un año a otro, lo que hace bastante difícil de generalizar, excepto a través de aproximaciones. Además, el comportamiento frente a la carbonatación de elementos no protegidos, también está influenciado por la orientación de la superficie de exposición, ya que esta orientación determina el tiempo de residencia de humedad, después de un evento de lluvia. Para una cara vertical, la dirección a la que se enfrenta también influye en la carbonatación, especialmente, su orientación en relación con la dirección del sol.

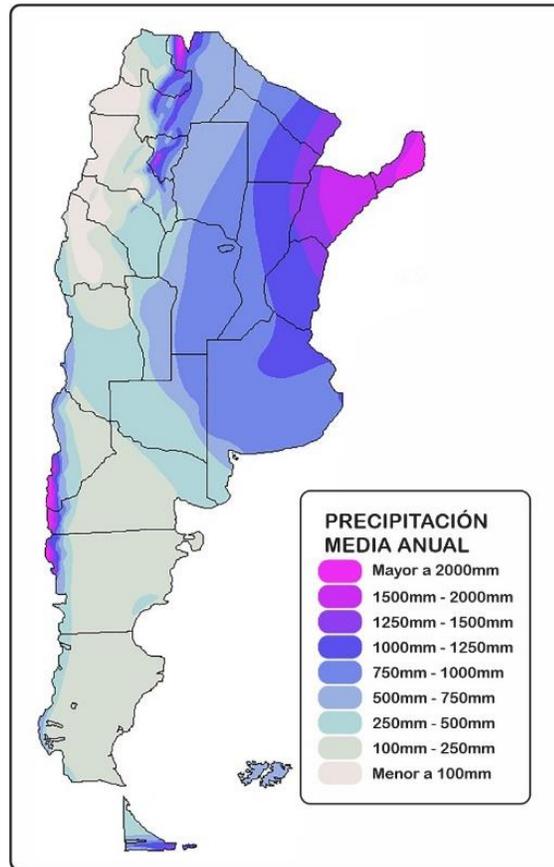


Figura 2.29: Precipitación media anual en distintas regiones de Argentina [Geografía Infinita, 2020]

Para la estimación de la profundidad de carbonatación, en elementos no protegidos, se deben tener en cuenta el microclima y las condiciones de exposición asociadas en los alrededores. Debe considerarse que las secciones protegidas de elementos dan un mayor coeficiente de carbonatación, que los elementos sin protección. Por lo tanto, la carbonatación bajo exposición protegida debería tenerse en cuenta para las predicciones [Parrott, 1987]. La relación entre la exposición no protegida, a protegida en un entorno dado, es del orden de 0.5 respecto al coeficiente de carbonatación en ambiente protegido Kt^n donde n adopta un valor de 0.5 [Ekolu, 2016]. RILEM aplica coeficientes de 1,0 para elementos protegidos y 0,5 para no protegidos.

En experiencias para evaluar la carbonatación, en ambiente natural como actividades dentro de esta tesis, se relevaron puentes viales de hormigón armado, con más de 50 años en servicio, emplazados en una atmósfera rural, con una concentración de CO_2 del orden de 360 ppm, una temperatura media entre 13 y 17 °C, un promedio de lluvias anuales de 1.100 mm y

una humedad relativa aproximadamente del 70%. Se determinó la profundidad de carbonatación empleando fenolftaleína en elementos protegidos y no protegidos de las lluvias (Figura 2.30). Las profundidades de carbonatación de elementos no protegidos (X_{cnp}) y protegidos (X_{cp}), pertenecientes a una misma estructura presentan una correlación (Figura 2.31), consistente con la correlación propuesta por CEB fib [Model Code; 1990], tal que:

$$X_{cnp} = 0,275X_{cp} \quad (2.20)$$

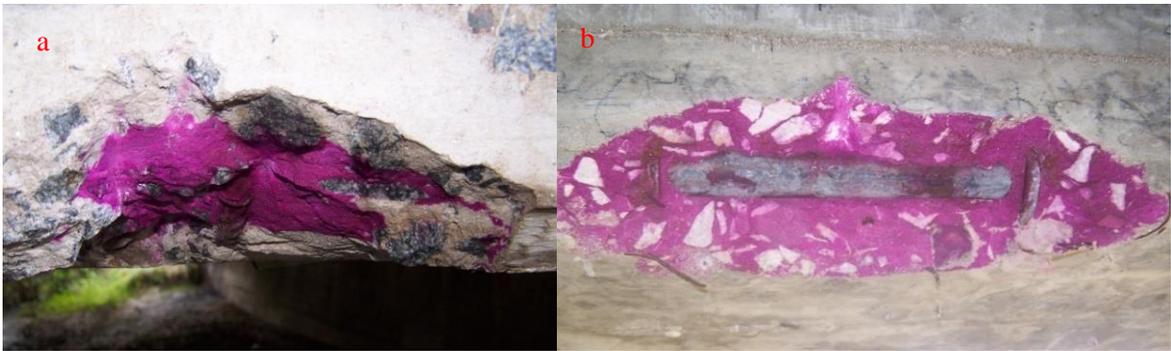


Figura 2.30: Vista de dos lugares del mismo puente donde se determinó la profundidad de carbonatación: a) protegido y b) no protegido

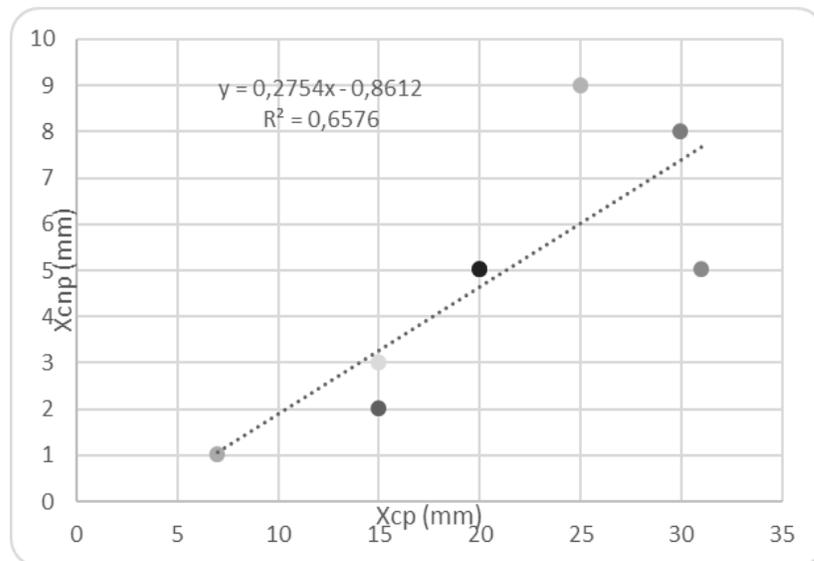


Figura 2.31: Relación entre profundidad de carbonatación elementos protegidos y no protegidos

Lagerblad [Lagerblad, 2005] en base al análisis de sus experiencias propone, considerando la resistencia mecánica a compresión del hormigón y a la clase de exposición, coeficientes de carbonatación, para un mismo tipo de cemento. En la Tabla 2.16 puede observarse como se modifica la velocidad de carbonatación (K), en función de la condición de servicio de un hormigón de igual resistencia.

Tabla 2.16: Coeficientes de carbonatación y condición de servicio [Lagerblad, 2005]

Condición de servicio	f'c (MPa)			
	15	15-20	25-35	> 35
	K (mm/año ^{0.5})			
Sumergido	2,0	1,0	0,75	0,5
Enterrado	3,0	1,5	1,0	0,75
Expuesto	5,0	2,5	1,5	1,0
Protegido	10,0	6,0	4,0	2,5
Interior	15,0	9,0	6,0	3,5

2.7.2.3 Humedad Relativa

Las condiciones ambientales determinan el contenido de humedad en el hormigón, que a su vez define el grado de saturación de agua en los poros, parámetro fundamental en el proceso de carbonatación [Hunt and Tomes, 1962; Kjellsen et al., 2005; Possan, 2010; Iloro et al., 2012]. La velocidad de carbonatación es más lenta cuando la red porosa del hormigón se encuentra seca (HR < 40 %) ya que no existe agua para la reacción o saturada (HR > 80 %), originando una disminución del coeficiente de difusión efectiva de gases en el hormigón [Villagrán Zaccardi, 2012], siendo entre 50 y 70% de HR el nivel crítico para que produzca la carbonatación o sea un estado semi saturado del hormigón. Según Bakker [Bakker, 1988], cuando el hormigón no presenta agua en los poros, la difusión del CO₂ ocurre normalmente, pero permanece en forma de gas y no reacciona con los compuestos del cemento hidratado. En los poros totalmente saturados, la carbonatación prácticamente no ocurre, debido a la reducida tasa de difusión del CO₂ en agua.

La difusión del CO₂ a través del agua es 4 órdenes de magnitud más lenta, que a través del aire [Neville, 1997]. Sin embargo, cuando los poros están parcialmente saturados, la difusión del CO₂ es facilitada y con el agua existente en los poros, si tiene la condición más

favorable para el desarrollo de las reacciones químicas, con los compuestos de la pasta del cemento hidratado [Bakker, 1988; Russell et al., 2001].

El coeficiente de difusión de CO₂ disminuye significativamente, cuando la humedad relativa de los poros supera el 60%. Para la humedad relativa de solución de poros superior al 82%, el coeficiente de difusión del CO₂, en relación al hormigón semisaturado, cae al 10% según esto, el mojado de elementos de una estructura disminuye la velocidad del frente de carbonatación [Steffens et al., 2002].

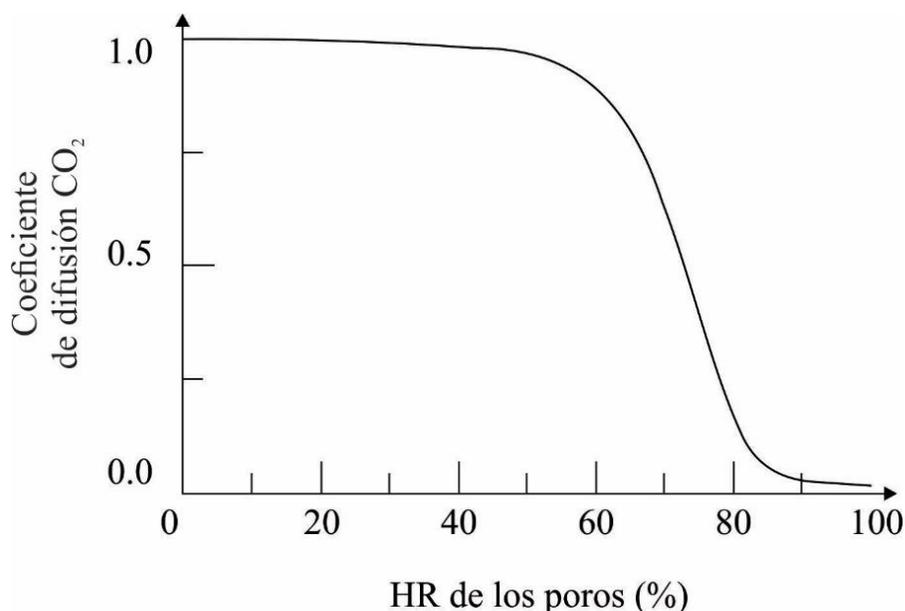


Figura 2.32: Coeficiente difusión de CO₂ en función de la HR del hormigón [Steffens et al., 2002]

Papadakis et al. [Papadakis, 1989] determinaron que con el aumento de la humedad relativa hay una reducción en el coeficiente de difusión de CO₂, lo que explica el descenso de la profundidad carbonatada para humedades relativa elevadas, constataron que la tasa de carbonatación máxima se observa en una HR 55%-65% [Parrot, 1987; Ceukelaire et al., 1993].

El empleo de adiciones puede modificar el coeficiente de difusión. Con la incorporación de sílice activa, la profundidad de carbonatación fue de 15 veces menor para hormigones con un 10% de adición [Bentz, 2000]; en el mismo orden Malhotra [Malhotra, 1993] indica que es el coeficiente de difusión de la pasta de control, después de la adición de la sílice activa se ha reducido de 1,0 a 0,25. Otros autores consideran que estudios de

carbonatación deben, necesariamente, asociarse a estudios de porosidad, ya que la penetración del CO₂ es básicamente controlada por la estructura de poros del material y por la humedad relativa de los poros [Saetta and Vitaliani, 2004; 2005].

En la Tabla 2.17 se representa la distribución normal de algunos niveles de HR propuestos por diferentes autores para que se pueda desarrollar el proceso de carbonatación (Possan, 2010); observándose que el rango crítico corresponde al antes mencionado. Según estas experiencias la humedad promedio esta en el orden del 65 % por lo cual puede plantearse que el intervalo de humedad para una carbonatación mayor está comprendido entre 60% a 70%, Figura 2.33.

Tabla 2.17: Umbrales de humedades para el desarrollo del proceso de carbonatación. (Adaptado de Possan, 2010)

Autor	Humedad (%)	H _m (%)
ACI 222 (1991)	50	80
Andrade (1992)	50	80
Ceukelaire et al (1993)	40	80
Helene (1986)	65	85
Isaia (1991)	50	75
Neville (1997)	50	65,6
Papadakis et al. (1989)	70	
Parrot (1987)	60	
Russell et al. (2001)	55	75
Saetta et al. (1995)	50	70
Ying-Yu and Qui-Dong (1987)	50	75

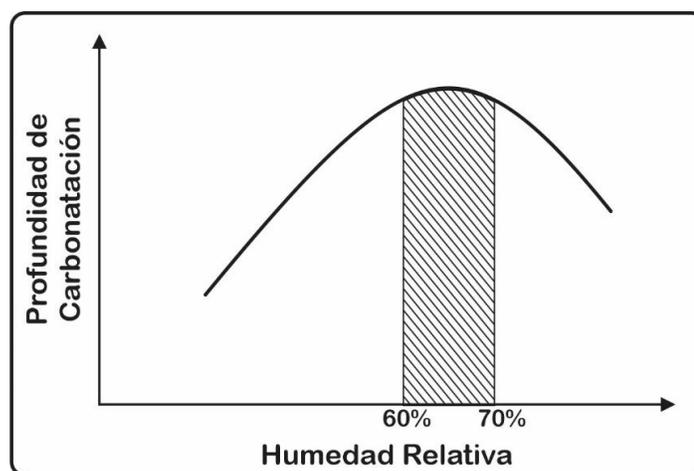


Figura 2.33: Variación de la profundidad de carbonatación en función de la HR-

Algunos autores han realizado experiencias carbonatando morteros y hormigones variando los contenidos de humedad, encontrando que las mayores profundidades de carbonatación se obtienen cuando la humedad se encuentra entre 50% y 70%. Siendo las profundidades más bajas cuando las HR están por debajo del 40% y por encima de 80%. En la Figura 2.34 se representan las profundidades de carbonatación, respecto a los contenidos de humedad, en las experiencias realizadas por Parrot [Parrott, 1994 a], exponiendo probetas de hormigón con una relación a/mc = 0,59.

Hunt and Tomes [Hunt and Tomes, 1962] midieron las cantidades fijadas de CO₂ en pastas, sometidas a diferentes tratamientos previos y luego carbonatadas, con altas concentraciones de CO₂, concluyendo que la velocidad de reacción de CO₂ está determinada por la cantidad de agua evaporable existente en el hormigón, solución de poro.

Otras investigaciones determinaron que, al cabo de un año de exposición en el ambiente exterior protegido de la lluvia, el hormigón presenta mayor profundidad de carbonatación que en el ambiente no protegido de la lluvia. Las cantidades de CO₂ absorbido en esa zona carbonatada, sin embargo, son mayores en las probetas del exterior no protegido que en las del exterior protegido. Estas diferencias están relacionadas con el grado de saturación de los poros, debido a la lluvia y a los cambios de humedad que ocurren en el interior del hormigón, a consecuencia de los ciclos de mojado-secado [Parrott, 1991].

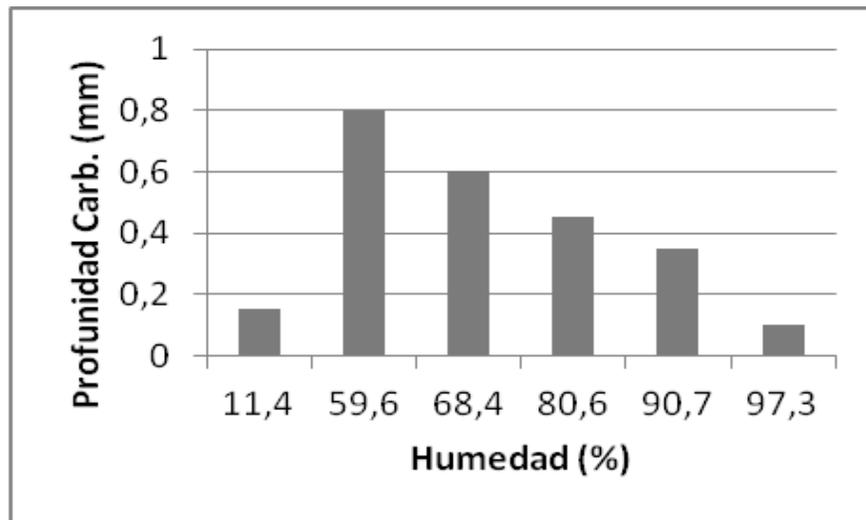


Figura 2.34: Profundidad de carbonatación versus contenido de HR [Parrott, 1994a]

En un hormigón semisaturado sólo la fracción de volumen de poros ocupada por la solución, es el medio a través del cual los iones ingresan por difusión. Por su parte, no existe

un estado de equilibrio permanente entre el hormigón y la HR, siendo los parámetros climáticos los que modifican el contenido de la solución de poros, afectando al perfil de ingreso desde el exterior de sustancias agresivas [Villagrán Zaccardi, 2012].

Se determinaron los contenidos de humedad en elementos no protegidos y protegidos de la lluvia. Se verifica que el contenido de humedad (Hm) de las muestras extraídas de los puentes evaluados, determinado según el método Powers [Powers, 1949] es mayor en los elementos no protegidos respecto a los protegidos. En la Tabla 2.18 se indican los contenidos de humedad según la condición de exposición de elementos protegidos y no protegidos.

Tabla 2.18: Contenido de humedad de elementos protegidos y no protegidos (Hm)

Puente	Hormigón	
	No Protegido	Protegido
	Hm (%)	Hm (%)
P1	32,0	25,0
P2	33,4	24,0
P3	37,0	23,0
P4	31,0	23,0
P5	28,0	18,0
P6	54,0	32,0
P7	31,0	15,0
P8	69,0	43,0

2.8. Método acelerado de carbonatación

Los ensayos acelerados presentan algunas limitaciones debido a que se modifican algunas condiciones de borde, alterándose así, los productos o efectos que se generan. Las estimaciones a partir de los mismos pueden servir para aceptar a un hormigón o material componente, pero no para rechazarlo; concepto similar al empleado para otros ensayos acelerados como, por ejemplo, el ensayo de ataque por sulfatos de sodio para agregados [Giovambatista et al., 1997] o el procedimiento reglamentado por el CIRSOC 201 [CIRSOC 201, 2005a] para evaluar la reacción álcali-sílice (RAS).

Los ensayos acelerados más empleados, a nivel local, para calificar el comportamiento durable del hormigón y de sus materiales componentes, son varios, existiendo métodos de ensayos normalizados como los que evalúan la reactividad potencial de los agregados. Algunos ya no están en uso, como el método químico [IRAM 1650, 1968] otros son empleados frecuentemente como los métodos acelerados para determinar la reactividad alcalina de agregados; método de la barra de mortero (IRAM 1674) y como opcional o para confirmar, el método del prisma de hormigón (IRAM 1700) [Falcone, 2013]. También, existen otros ensayos normalizados, como el de penetración de agua a presión, la velocidad de succión capilar y pérdida de peso por inmersión en etanodiol (etilenglicol), que pueden permitir inferir el comportamiento que tendrá el hormigón ante la carbonatación.

Hay otros ensayos acelerados, tal es el caso del ensayo de corrosión acelerada, que se realiza haciendo circular una corriente por las armaduras (ánodo), tal que se humecta externamente el sector de las armaduras a ser afectado, colocándose una maya metálica (cátodo) y un paño humedecido. La corriente se introduce mediante un potencióstato, para facilitar la circulación de la corriente se puede incorporar cloruro de sodio al agua de amasado, y se deja por un período variable entre días y un par de meses, con el fin de forzar la aparición de óxidos que generan la fisuración del recubrimiento de hormigón y la progresiva pérdida de adherencia entre el hormigón y las barras de acero [Rodríguez et al., 1998]. Una variante del método anterior es la incorporación de los cloruros externamente, humectando el paño con agua conteniendo cloruros [Ortega and Aveldaño, 2017]. Esta segunda opción, simula con más precisión la situación que ocurre con las estructuras expuestas a un ambiente marino, donde puede haber salpicaduras del agua de mar, por ejemplo, pero sin llegar a ser afectada la totalidad de la estructura. Además, se pueden introducir esfuerzos de flexión, durante este ensayo, para simular el estado tensional y de fisuración del recubrimiento de hormigón, que es muy habitual que posean las estructuras de hormigón [Aveldaño and Ortega, 2013; Ortega et al., 2011].

El proceso de carbonatación natural es lento [Neville, 2001] y, en situaciones de investigación y desarrollo, se tiene la necesidad de reducir los tiempos de respuesta y los recursos demandados, por lo cual, en los últimos años, a nivel internacional se ha comenzado a emplear el método acelerado de carbonatación. Sin embargo, los resultados de las investigaciones presentan divergencias, en cuanto al aumento de la profundidad carbonatada, con el aumento del contenido de CO₂.

Las pruebas de carbonatación son importantes para acelerar la reacción lenta entre CO₂ y los productos de hidratación en pasta de cemento [Ceukelairn et al., 1993; Neves et al., 2012; Hongzhi et al., 2015]. A pesar de que algunas normas recomiendan el uso de $4 \pm 0,5\%$ en volumen de concentración de CO₂, temperatura $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ y humedad relativa a $(55 \pm 5)\%$

para la evaluación de la profundidad de carbonatación [BS EN 13295, 2004; SN 505 262/1, 2013], muchos investigadores utilizan diferentes concentraciones de CO₂ en sus investigaciones del proceso de carbonatación, para comparar las tasas de carbonatación de diferentes tipos de cemento y de materiales, con el fin de predecir la tasa de carbonatación natural y estudiar el efecto de este fenómeno sobre la microestructura del hormigón [Atis, 2003; Cengiz Duran, 2003; Khunthongkeaw et al., 2006; Gonen and Yazicioglu, 2007; Stehlík, 2011; Chandrasekaraiah, 2014].

En experiencias realizadas por distintos autores, con el método acelerado puede observarse que existe un consenso generalizado, en cuanto a la concentración de CO₂, proponiendo valores bajos que no superen el 5 %, para que no se originen distorsiones en la correlación con el ambiente natural, como así también en el rango de la humedad relativa (50 % a 70 %) y la temperatura (23 °C ± 3 °C). Sin embargo, existen algunas excepciones respecto a la concentración de CO₂, porque algunos autores proponen valores de 10 %, [Isaia, 2001; Vagheti, 2005; Jiang et al., 2004; Heiyantuduwa et al., 2006]; de 20 % [Sperb et al., 2003; Sanjuán et al., 2001; Jiang et al., 2000; Chang and Chen, 2006; Gonen and Yazicioglu, 2007; Hyvert et al., 2010], de 50 % [Bauer, 1995; Vieira, 2006; Pauletti, 2004; Abreu, 2004; Thiery et al., 2007; Carvajal et al., 2007] y llegando otros investigadores al 100 % [Nepomuceno, 1992; Kasmierczak, 1995; Cunha, 2001; Coelho et al., 2002; Sanjuán et al., 2001; Silva, 2002; Kirchheim, 2003].

Cabe acotar que resulta práctico estimar la profundidad de carbonatación, en el entorno natural, a partir de pruebas aceleradas [Khunthongkeaw et al., 2006]. Además, existe una fuerte correlación entre la profundidad de carbonatación acelerada, con 4% de concentración de CO₂ y la profundidad observada en ambiente natural. En este estudio, los autores proponen un método matemático para predecir la carbonatación real, basada en la relación de la raíz cuadrada del tiempo y la carbonatación acelerada, obteniendo una correlación muy alta ($R^2=0,983$) [Stehlík and Novak, 2011].

Salvoldi et al. (2015) colocaron probetas de hormigón en una cámara, durante 60 días, a una humedad relativa de $45 \pm 2,5\%$ y temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Posteriormente, las muestras se pusieron en la cámara de carbonatación durante 14 días, la humedad relativa se mantuvo constante a $65 \pm 5\%$ y la temperatura en $20 \pm 2^\circ\text{C}$ y con una concentración de CO₂ de $2 \pm 0,1\%$. También se realizaron pruebas de carbonatación acelerada una temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$ y la HR de aproximadamente el 66%, solución salina saturada y una concentración de CO₂ de 50% por volumen [Rabehi et al., 2013]. Geng y Sun [Geng and Sun, 2013] curaron las muestras en agua a $20 \pm 2^\circ\text{C}$, durante 26 días y luego las muestras se secaron durante 48 hs, a $60 \pm 2^\circ\text{C}$, para acelerar la carbonatación. Todas las superficies de las muestras estaban secas, se sellaron con parafina, excepto 2 superficies laterales opuestas. Finalmente, la prueba de

carbonatación acelerada se realizó a 20 ± 5 °C y $70 \pm 5\%$ HR, con un $20 \pm 3\%$ de concentración de dióxido de carbono en la cámara de prueba.

Por su parte, Talukdar y otros [Talukdar et al., 2012] utilizaron probetas que tuvieron un curado sumergido durante 28 días y luego que las muestras alcanzaran la condición de equilibrio de 20 °C y 60% de HR, durante otros 28 días, antes de ser colocadas en la cámara de carbonatación en cuatro escenarios distintos, variando la temperatura y la HR y la concentración de CO₂ de 6% a 10%, en cada escenario, el tiempo de exposición fue de 8 semanas.

Las cámaras de carbonatación empleadas en distintas experiencias poseen diseños diferenciados, en cuanto al tipo del material empleado para los gabinetes (vidrio, metal, acrílico, etc.). La concentración de CO₂ se logra colocando CO₂ en estado gaseoso o sólido (hielo seco). La HR se obtiene inyectando aire húmedo, generando vapor de agua o colocando distintas soluciones salinas saturadas. También, se puede acoplar en las cámaras sondas para el control de la temperatura, HR y concentración de CO₂. Existen cámaras de carbonatación normalizadas según lo especificado por la norma UNE 83993-1 [UNE 83993-1, 2009], que realizan todo el proceso programando, previamente, los parámetros de ensayo.

Analizando las metodologías empleadas para el método acelerado, de manera general, puede observarse que existen diferencias en las condiciones de ensayos, por lo cual resulta difícil extrapolar los resultados de los métodos acelerados a las condiciones naturales de carbonatación, corroborándose, además, la imposibilidad de comparar resultados obtenidos con los distintos ensayos. En la Tabla 2.19 se presentan metodologías empleadas por distintos autores para el método acelerado de carbonatación.

Se han determinado distintas correlaciones del ensayo de carbonatación acelerada, con la carbonatación natural, algunos indican que una semana en cámara acelerada con 4 % de CO₂, 23 °C y 50 % HR, corresponde a 1 año de exposición natural [Ho and Lewis, 1987]. Possan [Possan, 2010] evaluando hormigones con distintas razones a/mc, con y sin adición de sílice activa (20 %), expuestos en ambientes protegidos de la lluvia, obtuvo, por ejemplo, coeficientes de correlación para el hormigón de razón a/mc = 0,80 sin y con adición de sílice, de 1/31 y 1/35,5, respectivamente, lo cual indica que una semana en cámara de carbonatación (5% de CO₂, HR 70%, T 23 °C), se correlacionan con 217 y 248 días de exposición natural. Con carbonatación acelerada con 40% de CO₂ para 0,25, 1 y 3 días de exposición, con probetas curadas en agua durante 28 días, los resultados mostraron tener una equivalencia a 575 días en la condición natural (0,03% CO₂) [Gonen and Yazicioglu, 2007].

Sanjuán y otros [Sanjuán et al., 2003] han informado que realizar ensayos de 7-15 días de carbonatación al 4-5% de CO₂, es un procedimiento adecuado para calcular velocidades de

carbonatación, ya que se obtiene aproximadamente la misma profundidad que al cabo de un año en atmósfera natural. Además, se ha verificado que con concentraciones de CO₂ del 100 %, se obtienen profundidades mayores que si se emplean menores concentraciones, aunque los coeficientes de velocidad obtenidos son superlativos respecto al medio natural.

Tabla 2.19: Metodologías empleadas para el método acelerado de carbonatación

(Adaptado Pauletti et al., 2007)

Autor	Forma de Probetas	Tipo y tiempo de curado (días)	Estacionamiento ambiente y tiempo (días)	CO ₂ (%)	Ensayo HR (%)	T (°C)
Nepomuceno (1992)	Prismática	Húmedo (1, 7, 28)	Laboratorio (70)	100	50-70	20
Kasmierczak (1995)	Prismática	Sumergido	—	100	—	—
Isaia (1995)	Cúbica	Húmedo (7)	Laboratorio (21)	10	60-70	24-28
Monterio (1996)	Prismática	Húmedo (7 y 28)	Laboratorio (15)	100	50-70	24
Seidler (1999)	Cúbica	Húmedo (28)	Cámara	5	68	21
Vagheti (1999)	Cilíndrica	Húmedo (7)	Laboratorio (21 y 84)	10	50-80	23
Papadakis (2000)	Cilíndrica	Sumergido (365)	Laboratorio (30)	3	61	25
Alves (2000)	Prismática	Húmedo (7)	Laboratorio (21)	5	80	23
Cunha (2001)	Cilíndrica	Húmedo (28)	Laboratorio (15)	100	65-70	23-24
Johannesson et al. (2001)	discos (3 mm)	14	—	1	65	20
Sanjuán et al. (2001)	Cilíndrica	Sumergido (28)	—	5, 20, 100	70	—
Coelho et al. (2002)	Cilíndrica	Húmedo (28)	Laboratorio (35)	100	60-70	26
Medeiros (2002)	Prismática	Húmedo (3)	Cámara RH 50% y T 23°C (25)	5	65	24
Silva (2002)	Cilíndrica	Húmedo (7)	—	97	60	—
Kulakowski (2002)	Prismática	Húmedo (7)	Horno 50°C (7) + Cámara (7)	5	70	25
Venquiaruto (2002)	Cilíndrica	Húmedo (7)	Laboratorio y horno (35)	5	75	23
Sperb et al. (2003)	Cilíndrica	Húmedo (6)	Horno y Cámara	10	75	23
Kirchheim (2003)	Prismática	Húmedo (28)	Cámara hasta masa constante	100	70	25
Vieira (2002)	Prismática	Húmedo (28)	Horno y cámara	> 50	70	25
Van Gerven (2004)	Prismática	Húmedo (28)	—	5	90	37
Jiang et al. (2000)	Prismática	Húmedo (28)	—	3 - 20	70	20

Efectos del CO₂ ambiental sobre la carbonatación de hormigones elaborados con distintos cementos

Moreno et al. (2004)	Prismática	—	Laboratorio (80)	4	—	—
Vagheti (2005)	Prismática	Húmedo (48)	Camara (42)	10	75	23
Neves (2012)	Prismática	Húmedo (>6)	Laboratorio HR 50% T 24 °C (85)	5 l / min (10 min / día)	—	—
Nepomuceno (2005)	Prismática	Húmedo (28)	—	100	60-70	20
Chang and Chen (2006)	Cilíndrica	Húmedo (28)	—	20	70	23
Heiyantuduwa et al. (2006)	Prismática	Húmedo (6) Aire (21)	—	10	85	30
Thiery et al. (2007)	Cilíndrica	Húmedo (90)	Horno 45°C (35), Camara HR 53% T=20°C (240)	50	53	21
Villain et al. (2007)	Cilíndrica	Húmedo (90)	Horno 45°C (30) y Sala controlada HR 53% y T 20 °C (30)	45	53	21
Gonen and Yazicioglu (2007)	Cubica	Húmedo (28)	—	40	55	—
Silva (2002)	Cilíndrica	Húmedo (28)	Laboratorio (10)	50	65	25
	Prismas	Húmedo (7)	Laboratorio (21)	50	62	25
McPolin et al. (2009)	Cubica	Sumergido (7)	Horno 40°C y Cámara HR 65%	5	65	20
Sisomphon and Franke (2007)	—	Sumergido (3, 7 y 28)	Ambiente controlado HR 65% T 20°C (150)	3	65	—
Talukdar et al. (2012)		Sumergido (28)	Ambiente controlado HR 60 % T 20°C (28)	6	60	30
				10	70	40
Rabehi et al. (2013)	Cilíndrica	—	—	50	66	20
Geng and Sun (2013)	—	Sumergido (26)	Horno 60 °C (2)	20	70	20
Salvoldi et al. (2015)	—	—	Ambiente controlado HR 45 % T 20 °C (60)	2	65	20

En los ensayos de carbonatación acelerada existen criterios diferenciados en cuanto a la concentración de CO₂ a emplear, ya que varían del 1 al 100%, en general, se acepta que a concentraciones alrededor del 4% de CO₂, el proceso es similar al que ocurre al carbonatarse en ambientes naturales [Ho et al., 1987]. La microestructura de una pasta de cemento carbonatada en atmosfera natural y la de una que se ha carbonatado en atmósfera saturada de CO₂ no difieren [Al Kadhimi et al., 1996]. Otros trabajos [Castellote et al., 2009] están más centrados en la reacción de las fases, confirma que bajas concentraciones de CO₂, inferiores al

4%, no modifican de forma drástica la microestructura que se obtiene, con respecto a la de la carbonatación natural.

Estas divergencias surgen en cuanto a las similitudes de la microestructura generada, por carbonatación natural y acelerada. En pruebas aceleradas, pueden formarse, además de Calcita, concentraciones significativamente más altas de CaCO_3 tipo Aragonita y Vaterita, Figura 2.35, por lo tanto, aunque las pruebas aceleradas son útiles para determinar la resistencia a la carbonatación de una muestra, el coeficiente exacto de difusión de CO_2 medido en una prueba acelerada, probablemente no será el mismo que en condiciones naturales, debido al cambio en la morfología de CaCO_3 [Talukdar et al., 2015]. Sin embargo, no hay mucha diferencia en la cantidad total de CaCO_3 formado y, en consecuencia, en la estructura de poros a concentraciones de CO_2 del orden del 2 al 10 % [Rougeau, 1997; Hyvert, 2009; Talukdar et al., 2015].

Debe plantearse que las concentraciones elevadas de CO_2 pueden aumentar el volumen de agua evaporable interna del hormigón, debido a la mayor velocidad de reacción y evolución del agua; a bajas concentraciones de CO_2 , la humedad interna se equilibra con la humedad exterior. En pastas sometidas a diferentes tratamientos previos y luego carbonatadas con altas concentraciones de CO_2 , se midieron las cantidades fijadas de CO_2 concluyendo que la velocidad de reacción de CO_2 está determinada por la cantidad de agua libre (evaporable) existente en el hormigón, es decir la solución de poro [Verbeck, 1958, Hunt et al., 1962].

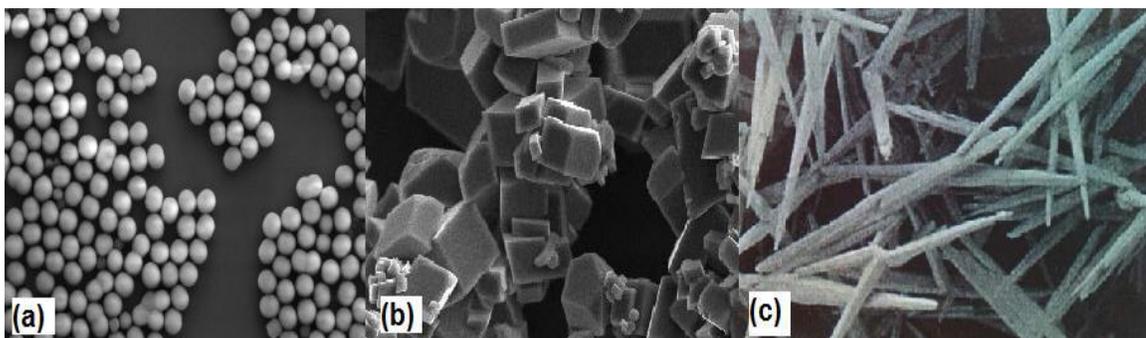


Figura 2.35: Vistas microscópicas de: (a) Vaterita, (b) Calcita, (c) Aragonita. [Cizer et al., 2008]

2.8.1. Estacionamiento y acondicionamiento

El estacionamiento y acondicionamiento de las probetas de ensayo definen los resultados que se obtienen, en los métodos acelerados. En una primera etapa, debe contemplarse el tipo y tiempo de curado, ya que se define el grado de hidratación del hormigón y mortero. Mayor tiempo de curado en condiciones húmedas o sumergidas, mayor será la densificación de la estructura porosa, resultando en una mejora en las propiedades durables y mecánicas [Moreno, 2004]. Las condiciones ambientales luego del curado, estacionamiento, también pueden afectar a la estructura porosa y causar en ambientes severos (altas temperaturas, baja humedad) microfisuras, por donde puede ingresar también el CO₂.

La segunda etapa es la del acondicionamiento del equilibrométrico, antes de comenzar el ensayo, ya que el estado de saturación de la muestra respecto a las condiciones de ensayo, puede originar una distorsión en los resultados y no reflejar el comportamiento en un ambiente natural. Algunos autores comienzan manteniendo las muestras en un ambiente de laboratorio, mientras que otros prefieren secar las muestras antes de comenzar el ensayo. En otros casos las muestras fueron acondicionadas en ambiente de laboratorio y luego antes del ensayo, se empleó el método propuesto por Fangerlund [Fagelurnd, 1982], posteriormente, de alcanzado el equilibrio se comenzó a inyectar el CO₂. El RILEM 116 [RILEM Technical Committee TC 116-PCD, 1995] considera un estado de saturación, cuando las muestras alcanzan el equilibrio a una HR $75 \pm 2\%$, con $20 \pm 1^\circ$ C, con una distribución uniforme del agua evaporable en los especímenes de ensayo. La norma BS EN 13295 [BS EN 13295, 2004] también describe un acondicionamiento, recomendando mantener los especímenes en atmósfera con 60 % de humedad relativa, durante un período mínimo de 14 días, finalizando cuando la variación de la masa entre dos lecturas sea inferior a 0,2 % en 24 hs.

La diferencia más significativa entre las distintas metodologías de ensayo (Tabla 2.19), se observa en los métodos para el estacionamiento post curado y el acondicionamiento previo a la exposición acelerada. En algunos pocos casos se contempla un acondicionamiento que considere el equilibrio de la humedad del material, con el ambiente de la cámara de carbonatación. Existen casos extremos que proponen un secado a peso constante del espécimen, originando así un retraso en el inicio de la carbonatación acelerada. Otras experiencias proponen el secado al vacío o la liofilización, porque consideran que no existen daños en la microestructura [Bahador and Jong, 2006].

2.8.2 Concentración de CO₂

Es conocido que el proceso de carbonatación es un mecanismo de difusión, según la Ley de Fick, donde la penetración de un gas es proporcional a la diferencia de concentraciones entre dos ambientes. Cuanto mayor es la concentración en un ambiente, mayor será la penetración del gas hacia el otro ambiente. En el caso del CO₂ una mayor concentración en la superficie expuesta implica una mayor penetración en el hormigón. En los ensayos de carbonatación acelerada, la concentración puede variar del 1 al 100%, en general, se aceptan concentraciones alrededor del 4% de CO₂, donde el proceso es similar al que ocurre al carbonatarse en ambientes naturales.

Evaluando concentraciones de 5, 20 y 100 % de CO₂, Sanjuán y Olmo [Sanjuán and Olmo, 2001] observaron profundidades de carbonatación mayores en las muestras expuestas al 100%, pero los valores del coeficiente de difusión calculados para este último el contenido resultan inusuales en la práctica. Varios estudios experimentales [Uomoto and Takada, 1993, 2002; Abreu, 2004; Hyvert, 2009] indican que la profundidad de carbonatación aumenta con la elevación del porcentaje de CO₂ hasta una determinada concentración, aún no conocida. Otros aportes de la carbonatación acelerada publicados comprueban que hasta un incremento de aproximadamente de 20% de CO₂ no se incrementa en el coeficiente de carbonatación del hormigón, a partir de este contenido, los resultados no son concluyentes [Rougeau, 1997; Hyvert, 2009].

Roy y otros [Roy et al., 1999] concluyeron que el uso de la concentración de CO₂ al 6% en la prueba de carbonatación acelerada, debe aumentar el coeficiente de difusión (k) diez veces en comparación, con los obtenidos de la exposición natural considerando 0,06% de concentración de CO₂ en ambiente natural. Esto sugiere que k es aproximadamente proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de CO₂.

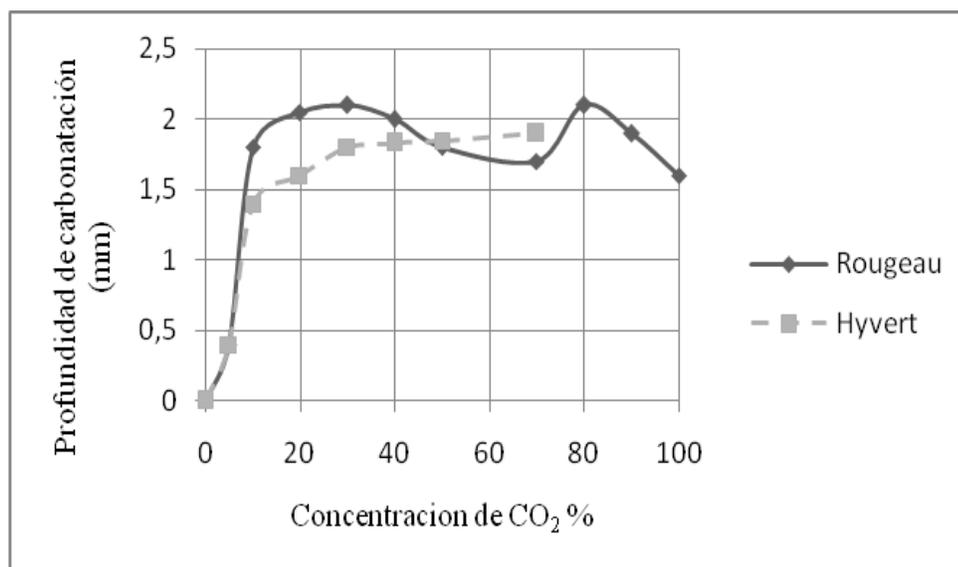


Figura 2.36: Profundidad de carbonatación en función de la concentración de CO₂ [Rougeau, 1997; Hyvert, 2009]

Hongzhi y otros [Hongzhi et al., 2015] realizaron la prueba de carbonatación acelerada a cinco niveles diferentes de concentración de CO₂, del 2%, 10%, 20%, 50% y 100% en volumen, a una temperatura de 20 °C y humedad relativa (HR) del 70%, concluyendo que empleando más de un 20% de CO₂, los resultados no son confiables.

En cuanto a las similitudes entre la microestructura generada por la carbonatación natural y la acelerada, existen opiniones diversas. En el trabajo de microscopia realizado por AlKadhimi y otros [AlKadhimi et al., 1996] afirman que la microestructura de una pasta de cemento que ha sufrido carbonatación natural y la de una que se ha carbonatado en atmósfera saturada de CO₂ no difieren, sin embargo, más centrado en la reacción de las fases, confirma que bajas concentraciones de CO₂, inferiores al 4%, no modifican drásticamente la forma de la microestructura que se obtiene, con respecto a la de la carbonatación natural [Castellote et al., 2009].

Cuando se emplean concentraciones mayores al 10 % se originan desviaciones en las profundidades de carbonatación, no siendo lineal el efecto del incremento de concentración versus las profundidades. Se ha determinado que a partir del 20 % no existe un incremento de la profundidad [Rougeau, 1997; Hyvert, 2009]. Pauletti y otros [Pauletti et al., 2007] comprobaron que en una atmosfera saturada de CO₂ las profundidades son menores que las obtenidas con un 6% de concentración. El fenómeno puede atribuirse a la desaceleración del proceso originada en la colmatación de los poros por las moléculas de agua, liberadas como

agua evaporable, debido a una mayor velocidad de reacción, modificándose el estado higrométrico del hormigón [Galan, 2011] o a la mineralogía de los carbonatos formados rápidamente, los cuales presentan tamaños más pequeños que los que se forman en la carbonatación natural. Estos carbonatos se forman cuando existe una saturación del CO₂ o del Ca, son del tipo vaterita, mineral metaestable de grano fino, que a partir de los 20 °C precipita como calcita [De Guillen, 1977].

La norma UNE-EN 83993-1 (2009) específica para el ensayo de carbonatación acelerada una concentración de CO₂ del 1%, durante 56 días en atmósfera de humedad controlada, al 60% HR, aunque no establece ninguna relación entre esa carbonatación acelerada y la natural. Más recientemente, la Norma Suiza SIA 262/1 [NS 505 262/1, 2013] de carbonatación acelerada del hormigón define parámetros para el ensayo 20 ± 2 °C temperatura, HR de 57 ± 3% y una concentración de CO₂ de 4,0 ± 0,1% y 7, 14 y 56 días de exposición. A nivel nacional, no existe ninguna norma que especifique el ensayo de carbonatación acelerada. Las normas internacionales para la carbonatación acelerada varían entre países, la concentración de CO₂ que emplean: 1% en Bélgica, 2% en Alemania, 3% en los países nórdicos, 4% en el Reino Unido y 20% en China.

2.8.3 Humedad relativa en la cámara

En la carbonatación natural, ya se ha mencionado, la importancia de la humedad relativa en el proceso, ya que define el estado de saturación de los poros del hormigón. A pesar de existir un consenso respecto al umbral, 50 % a 70 %, existen experiencias desarrolladas que sobrepasan este umbral (Tablas 2.16 y 2.18), con lo cual el proceso de carbonatación acelerada resulta más lento. Uno de los métodos más empleados para originar la HR, dentro de la cámara, es colocando soluciones salinas saturadas, esto es lo adoptado por ASTM E104-02 [ASTM E104-02, 2002]. Otras formas de generar la humedad dentro de la cámara, son por medio de vapor de agua o inyectando aire húmedo [Moreno et al., 2004].

2.8.4 Forma y geometría de las probetas

En cuanto a la forma de las probetas no se evidencia un criterio definido, se debe recordar que entre la forma cilíndrica y prismática existe un efecto esquina, que se produce en

la última forma. La forma de las probetas, cilíndricas o prismáticas, modifican las profundidades de carbonatación, siendo algo elevadas en las cilíndricas. Moreno [Moreno, 1999] en base a pruebas aceleradas de carbonatación sobre probetas con ambas formas, propone un coeficiente de correlación para extrapolar resultados de superficies cilíndricas a planas, 1,4 con esquina y 1,0 sin esquina [Liang et al., 2013].

Algunas normas proponen dimensiones mínimas de probetas prismáticas, en función del tamaño máximo del agregado (> 10 mm) y probetas cilíndricas de tamaño más reducido, pero en ambos casos, el largo debe permitir extraer 5 rebanadas de 10 mm para cada edad para realizar la medición química del pH [Moreno, 1999; UNE 83993-1, 2009].

2.9. Modelos Predictivos

El interés por el desarrollo de modelos para predecir el comportamiento durable o la vida útil, presenta dos enfoques: uno determinístico y otro probabilístico o estocástico. Los modelos determinísticos proporcionan la estimación máxima o media de la degradación. Los probabilísticos se desarrollan considerando la existencia de una probabilidad de ocurrencia, de los principales factores que afectan al fenómeno de degradación en estudio. La estimación de esta probabilidad se obtiene teniendo en cuenta la variabilidad inherente al proceso de degradación.

El desarrollo de modelos de cálculo para la vida útil y de métodos de ensayos, comenzaron a desarrollarse a partir de la segunda mitad del Siglo XX [Valenta, 1969; Fagerlund, 1979]. Estas iniciativas fueron recogidas posteriormente por Tuutti, 1982; Mehta, 1993; entre otros y en los últimos años se ha generalizado el desarrollo de distintos modelos para estimar la vida útil [Jiang et al., 2000; 2000; Baroghel, 2002; Sagüés, 2003; Conciatori et al., 2010, Ortega and Robles, 2016; Andrade, 2018].

Resulta de interés, ante la creciente necesidad de dotar a los reglamentos de herramientas de cálculo de la vida útil, debido a los deterioros, algunos demasiado prematuros, que se están detectando en obras de hormigón armado como así también la incorporación de métodos de ensayo que permitan introducir en los modelos, valores medidos en el hormigón que se pretende elaborar [Andrade et al., 1988; Mehta, 1993; Neville, 1997; Stewart et al., 1998, Papadakis et al., 2005, Demis, 2014, Val et al., 2008].

En lo que se refiere al modelado, del proceso de iniciación de la corrosión de las armaduras afectadas por la acción de la carbonatación, se destaca que el ingreso del CO₂ a

través del hormigón, depende de muchos factores. Estos están directamente relacionados con los materiales y sus propiedades (tipo de cemento, resistencia del hormigón, permeabilidad, entre otros), al proceso constructivo (técnica constructiva, tipo y duración del curado, nivel de control de calidad de ejecución, etc.) y a las condiciones ambientales en las que se emplaza la estructura (temperatura, humedad relativa, vientos, concentración de agentes agresivos, etc.).

Muchos de los modelos destinados a la determinación de la profundidad de carbonatación se basan en ecuaciones simplificadas [Marchand y Samson, 2009]. Otros modelos, precisan datos de entrada de difícil obtención debido a las limitaciones del tiempo y costos, como la cantidad de hidratos, el tamaño de los cristales formados y el coeficiente de difusión de CO₂, [Park, 2008; Kwon and Song, 2010].

Los modelos de carbonatación se han desarrollado ampliamente, para predecir la profundidad de carbonatación. Actualmente, los modelos de carbonatación disponibles están desarrollados con diferentes enfoques y para diferentes casos subyaciendo, por ejemplo, la influencia de la composición del material, de las condiciones ambientales, etc. Los modelos se pueden dividir en las categorías que se desarrollarán a continuación [Van Loc, 2016].

2.9.1 Modelos empíricos

Generalmente, se formulan en base a relaciones o expresiones desarrolladas de mediciones experimentales. Los componentes centrales de los modelos empíricos, usualmente, son el diseño de la mezcla y/o parámetros de composición, especialmente, la relación a/mc, contenido de cemento; o alguna otra propiedad material del hormigón. El parámetro central para usar un modelo, generalmente, se selecciona con base en la presunción de su capacidad para representar o correlacionar fuertemente con la entrada de CO₂ en el hormigón. Los modelos empíricos se pueden agrupar de la siguiente manera:

- **Modelos basados en la permeabilidad** [Tuutti, 1987; Parrott, 1994a, b; Thiery et al., 2004; Zhang et al., 2013; Torrent et al., 2014].
- **Modelos basados en difusión** [Papadakis et al., 1991; Duracrete, 2000; Saetta et al., 1995; fib CEB, 2006; Wang and Lee, 2009; Tang et al., 2010; Kari et al., 2014].
- **Modelos basados en la resistencia a compresión** [Kobuku y Nagatakis, 1989; Häkkinen, 1993; Bob, 1999].

- **Modelos basados en la composición del cemento** [Nishi, 1962; Parrott, 1987; Zhang and Jiang, 1990; Zhu, 1992; He et al 2011].

2.9.2 Modelos estadísticos

Los modelos estadísticos son relaciones de datos obtenidos mediante la regresión de variables múltiples y ajuste de funciones matemáticas idealizadas, tales como ecuaciones lineales, exponenciales, de potencia, logísticas, entre otras [Atis, 2003; Fib, 2006; Monteiro et al., 2012; Silva et al., 2014; Hills et al., 2015; Salvoldi, 2015].

2.9.3 Modelos numéricos

Estos modelos emplean herramientas computacionales que dependen de software para realizar un análisis sofisticado y que manualmente, sería casi inabordable. La mayoría de los modelos numéricos utilizan ecuaciones físico-químico, que representan las reacciones termodinámicas y los procesos de transporte en el hormigón. [Saetta and Vitaliani, 2004; Talukdar et al., 2012].

2.9.4 Modelos de simulación

Los modelos de simulación aplican técnicas meta heurísticas, en general, redes neuronales artificiales. El objetivo de la red neuronal es resolver los problemas, de una manera similar a lo que lo hace el cerebro humano, en lugar de ser programados de forma explícita. Por ello, a la red neuronal hay que introducirle datos (ejemplos ya resueltos), para que aprenda y esté en condiciones de resolver ese tipo de problemas (vida útil de una estructura). Luego se introducen los datos de entrada del caso a estudiar y el algoritmo resuelve el problema [Kwon et al., 2010; Luo et al., 2014].

2.9.5 Modelos basadas en experiencias anteriores

Estos modelos basados en experiencias anteriores o de desempeños pueden resultar inadecuados para la carbonatación, debido fundamentalmente, a la continua evolución de los cementos y el cambio climático, en particular, en lo relacionado con la concentración de CO₂.

Los modelos existentes tienen limitaciones que impiden su aplicación por profesionales, en cuanto al diseño del ciclo de vida de estructuras de hormigón armado. Esto se debe a dos razones principales: **(i)** modelos numéricos son difíciles de usar, porque requieren precisión y completar datos (determinación experimental de parámetros de entrada); **(ii)** los modelos semi-empíricos son bastante simples, pero generalmente se han desarrollado basándose en casos de aplicación [Jiang et al., 2000].

Por lo expuesto, se puede decir que los avances en los estudios de predicción de la vida útil de las estructuras de hormigón armado, dependen fuertemente de una serie de consideraciones del proceso de degradación natural en las que se tiene cierta incertidumbre. La elaboración de un proyecto de investigación que llene esa laguna de conocimiento, contribuye a la formación del conocimiento científico, justificando así el desarrollo de esta tesis.

Los reglamentos internacionales ya incorporan modelos predictivos para la carbonatación, por ejemplo, la norma española [EHE – 08, 2008] prescribe uno que considera factores vinculados a los materiales empleados (tipo de cemento y aditivo), al ambiente de emplazamiento y a la resistencia característica a compresión del hormigón. La mayoría de los modelos para estimar la profundidad de carbonatación parten de la Ley de Fick, cuya formulación básica puede expresarse:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial t} \right) \quad (2.21)$$

donde: C en este caso, la concentración de CO₂, D el coeficiente de difusión, t el tiempo, y x la profundidad de penetración del CO₂.

El modelo más simplificado empleado frecuentemente, surgido de la segunda Ley de Fick y teniendo algunas consideraciones, es el basado en la raíz cuadrada del tiempo, definido por la siguiente expresión:

$$X = K\sqrt{t} \quad (2.22)$$

donde: X es la profundidad de penetración del agresivo (mm), k es la velocidad de avance del agresivo (mm/año^{1/2}), característica del tipo de hormigón y la clase de exposición, y t es el tiempo (año).

2.9.6 Modelos Predictivos más empleados

2.9.6.1 Modelo de Tuutti

El modelo propuesto por Tuutti [Tuutti, 1982] está basado en la difusión de fronteras móviles, estimando que el frente de carbonatación avanza también proporcional a la raíz del tiempo y supone que todo el CO₂ reacciona con las fases sólidas de forma que detrás del frente de carbonatación, la concentración de CO₂ es cero, mientras que delante de él es 100% (frontera móvil). Es decir, la zona de reacción está bien definida por un frente abrupto. La ecuación que propone Tuutti es la siguiente:

$$\frac{C_s}{C_x} = \sqrt{\pi \cdot \left(\frac{x/\sqrt{t}}{2\sqrt{D}}\right)} \cdot \exp\left(\frac{x^2/t}{4D}\right) \cdot \operatorname{erf}\left(\left(\frac{x/\sqrt{t}}{2\sqrt{D}}\right)\right) \quad (2.23)$$

donde: C_s es la concentración ambiental de CO₂ (kmol/m³), C_x es la concentración de CO₂ ligado en el hormigón (kmol/m³), x es la profundidad de carbonatación (m), t es el tiempo (s) y D es el coeficiente de difusión (m²/s). Para calcular el CO₂ ligado en el hormigón, debe emplearse la siguiente forma:

$$C_x = \frac{C_a \cdot HD \cdot c}{56} \quad (2.24)$$

donde: C_a es la concentración de CaO en el cemento (kg CaO/kg cemento), HD es el grado de hidratación, c es la cantidad de cemento por m^3 de hormigón (kg/m^3) y 56 es el peso molecular del CaO.

Para calcular el grado de hidratación, Tuutti propone una tabla, en la cual relaciona el grado de hidratación con la relación a/mc . El modelo presume que la difusión tiene lugar en estado no estacionario, con el coeficiente de difusión constante y que varía sólo en función del contenido de humedad del hormigón. Para estimar el coeficiente de difusión, Tuutti propone diagramas complementarios para estimar la difusión efectiva del oxígeno, en función de la relación a/mc y de la humedad relativa para diferentes tipos de cementos y de relaciones a/mc . Tuutti estima que, si bien los coeficientes de CO_2 y O_2 son distintos, se los puede obtener, considerando que el contenido de humedad del hormigón es el factor determinante.

2.9.6.2. Modelo de Bakker

Bakker [Bakker, 1993] asume condiciones de difusión en estado estacionario y tiene en cuenta las diferencias de humedad calculando los períodos secos, considerando que la carbonatación sólo progresa si el hormigón está seco. La formulación del modelo es la siguiente:

$$X_n = A \cdot \sqrt{t_{eff} \cdot n} \quad (2.25)$$

donde: X_n es la profundidad de carbonatación después del ciclo n -ésimo (n) y t_{eff} el tiempo efectivo de carbonatación, que es igual a la suma de los períodos secos menos el tiempo que tarde el hormigón en secarse, después de cada período húmedo, surgiendo la siguiente expresión:

$$t_{eff} = \left[td1 + td2 - \left(\frac{x1}{B}\right)^2 + td3 - \left(\frac{x1}{B}\right)^2 + \dots + tdn + \left(\frac{xn-1}{B}\right)^2 \right] = \sum_{i=1}^n tdi - \left[\frac{Xci-1}{B}\right]^2 \quad (2.26)$$

donde: tdn es el tiempo de duración del período n-ésimo (s); A y B son funciones que definen la velocidad de carbonatación y secado, respectivamente, tal que:

$$A = \sqrt{(2 \cdot Dc / \alpha) \cdot (C1 - C2)} \quad (2.27)$$

$$B = \sqrt{(2 \cdot Dv / b) \cdot (C3 - C4)} \quad (2.28)$$

En la ecuación de secado B, Dv es el coeficiente de difusión efectiva del vapor de agua en una distribución de humedad en los poros determinada (m²/s), y puede calcularse dividiendo el coeficiente de difusión libre en el aire por el factor de resistencia del vapor de agua μ, b es la cantidad de agua libre que puede evaporarse del hormigón (kg/m³). La cantidad de agua libre es igual al agua total en la mezcla, menos el agua ligada química y físicamente en el gel y en los poros capilares. El término (C3-C4) es la diferencia de concentración de vapor de agua entre el frente de secado y fuera del hormigón (kg/m³).

En la ecuación de carbonatación (2.27) D es el coeficiente de difusión del CO₂ para una distribución determinada de humedad en los poros (m²/s), y C obtenida como la diferencia de concentración de CO₂ entre el aire y el frente de carbonatación (kg/m³) (C1-C2), y α es la cantidad de sustancia alcalina en el hormigón (kg CaO/m³ hormigón) que puede calcularse mediante la expresión siguiente:

$$\alpha = Cu \cdot HD \cdot c \frac{MCO_2}{MCAO} \quad (2.29)$$

dónde: Cu es la concentración de CaO en el cemento (kg CaO/100kg cemento), HD es el grado de hidratación, c es la cantidad de cemento por m³ de hormigón (kg/m³) y MCO₂ y MCAO son las masas moleculares del CO₂ y el CaO, respectivamente.

2.9.6.3. Modelo de Papadakis

Este modelo está basado en los procesos físico-químicos presentes en el fenómeno de la carbonatación. Papadakis y otros [Papadakis et al., 1991, 1996, 2007] proponen un modelo. Es un modelo complejo, en el cual se pueden realizar algunas simplificaciones. Se basa en la suposición de la formación de un frente de carbonatación que evoluciona en el tiempo, dependiente de parámetros composicionales del cemento y del hormigón, así como de las condiciones ambientales. En este modelo, basado en la raíz cuadrada del tiempo, la constante de proporcionalidad que se puede calcular a partir de las cantidades de hidróxido de calcio, de gel C-S-H, y de silicatos dicálcico y tricálcico, así como de la concentración de CO₂ y de su coeficiente efectivo de difusión. La fórmula general de este modelo es la siguiente:

$$X_c = \sqrt{\frac{2 \cdot D_{\varepsilon CO_2} \cdot [CO_2]}{[CH] + 3[CSH] + 3[C_3S] + 2[C_2S]}} \cdot t \quad (2.30)$$

El denominador de esta expresión 2.30 es la concentración molar de CaO en forma de materiales carbonatables, considerando que si el material está completamente hidratado [C₃S] y [C₂S] son cero. El coeficiente de difusión efectivo del CO₂ se calcula utilizando la expresión:

$$D_{\varepsilon CO_2} \left(\frac{m^2}{s} \right) = 1.64 \cdot 10^{-6} \cdot \varepsilon_p^{1.8} \left(1 - \frac{RH}{100} \right)^{2.2} \quad (2.31)$$

dónde: RH es la humedad relativa y ε_p es la porosidad de la pasta.

Empleando algunas expresiones simplificadas para calcular las concentraciones de los componentes carbonatables, la porosidad a partir de las relaciones a/mc y áridos/cemento, sus respectivas densidades, además, de la HR y la concentración de CO₂ se obtiene la siguiente expresión, para estimar la profundidad de carbonatación:

$$X_c = 350 \left(\frac{P_c}{P_w} \right) \cdot \frac{w}{c}^{-0.3} \cdot \left(1 - \frac{RH}{100} \right) \cdot \left\{ \left(1 + \frac{P_c}{P_w} \cdot \frac{w}{c} + \frac{P_c}{P_a} \cdot \frac{a}{c} \right) \cdot y_{CO_2} \cdot t \right\}^{1/2} \quad (2.32)$$

2.9.6.4. Modelo de Parrott

La estimación de la carbonatación se realiza a partir de determinaciones experimentales de la permeabilidad al oxígeno, ajustándolas al contenido de humedad en el hormigón, para cada humedad y suponiendo que el exponente del tiempo no es siempre 0,5 sino que puede variar. La expresión propuesta es la siguiente [Parrott, 1994a, 1994b].

$$X = 64 \cdot \frac{K^{0.4} \cdot t^n}{c^{0.5}} \quad (2.33)$$

donde: K es el coeficiente de permeabilidad al oxígeno (m²/s), X es la profundidad de carbonatación (m), t es el tiempo (s), y c es el material alcalino en el hormigón, el cual se puede calcular con la siguiente fórmula:

$$c = \frac{C \cdot Ca \cdot HD}{\frac{C}{3.12} \cdot 10^{-3} + (w \cdot 10^{-3})} \quad (2.34)$$

donde: C son los kg de cemento por m³ de hormigón, Ca los kg de CaO por kg de cemento, w los kg de agua por m³ de hormigón, y HD el grado de hidratación. El contenido de humedad del hormigón, Parrot lo vincula de dos formas, una calcula el coeficiente de permeabilidad al aire para humedades distintas del 60 % y por el otro haciendo evolucionar el tiempo n, en función de la HR. Además, de acuerdo a resultados experimentales propone una expresión para relacionar el coeficiente de permeabilidad con la difusión:

$$D = 2.833 \cdot (K_{60})^{0.922} \quad (2.35)$$

2.9.6.5. Modelo EHE – 08

El modelo propuesto por el EHE-08 [EHE-08, 2008] para el estado límite de durabilidad por carbonatación, está basado en el modelo de la raíz cuadrada del tiempo, considerando para la velocidad K distintos subcoeficientes K vinculados al tipo de cemento, a las condiciones del medio ambiente, particularmente al contenido de humedad del hormigón. La expresión es la siguiente:

$$t = \left(\frac{d}{K}\right)^2 \quad (2.36)$$

donde: d es la profundidad (mm), t es el tiempo (años) y el coeficiente de carbonatación K_c que puede obtenerse como:

$$K_c = K_{env} \cdot K_{air} \cdot a f_{cm}^b \quad (2.37)$$

donde: f_{cm} Resistencia media del hormigón a compresión, en N/mm^2 , que puede estimarse a partir de la resistencia característica especificada, K_{env} coeficiente de ambiente, K_{air} coeficiente de aireantes, los parámetros a y b están en función del tipo de conglomerante.

$$f_{cm} = f_{ck} + 8 \quad (2.38)$$

2.10. Análisis pragmático de modelos

Con los modelos predictivos propuestos por Tuutti, Bakker, Papadakis y Parrott, los valores calculados pueden resultar inferiores o superiores, dependiendo si se trata del ambiente interior o exterior. Existe una diferencia en el modelo de Parrott, en cuanto a la proporcionalidad de la profundidad con el tiempo, es el exponente del tiempo, el cual depende de la humedad relativa, se mejoran las predicciones del exterior, pero no resultan adecuadas para las del interior.

Cuando se realiza la comparación sin datos experimentales, excluyendo del análisis al modelo de la raíz cuadrada del tiempo, se comparan los cálculos con los medidos experimentalmente, en el interior y en el exterior no protegido de la lluvia, se observa que los modelos de Tuutti, Bakker y Papadakis predicen valores mayores que los reales, mientras que en el exterior protegido ocurre lo contrario. Papadakis predice mejor las profundidades de carbonatación en los hormigones situados en el interior, que las de los hormigones del exterior.

En los hormigones del exterior protegido de la lluvia, las predicciones de Parrott son superiores a las de Tuutti y más parecidas a los valores experimentales, mientras que, en el exterior no protegido, las predicciones de Parrott son también mayores que las de Tuutti, estando en este caso más alejadas de los valores medidos [Galán García, 2011].

En la Figura 2.38, se compara la profundidad de carbonatación de estructuras en servicio, con las obtenidas con otros modelos predictivos que pueden pronosticar la profundidad de carbonatación en el tiempo, disponiendo de valores a edades menores [Tuutti, 1982; Vesikari, 1988; Possan, 2004]. En esta figura se ha representado a partir de datos obtenidos en las estructuras evaluadas a edades de 50 años, el coeficiente que vincula la profundidad de carbonatación y el edad^{0.5} [Iloro et al., 2014].

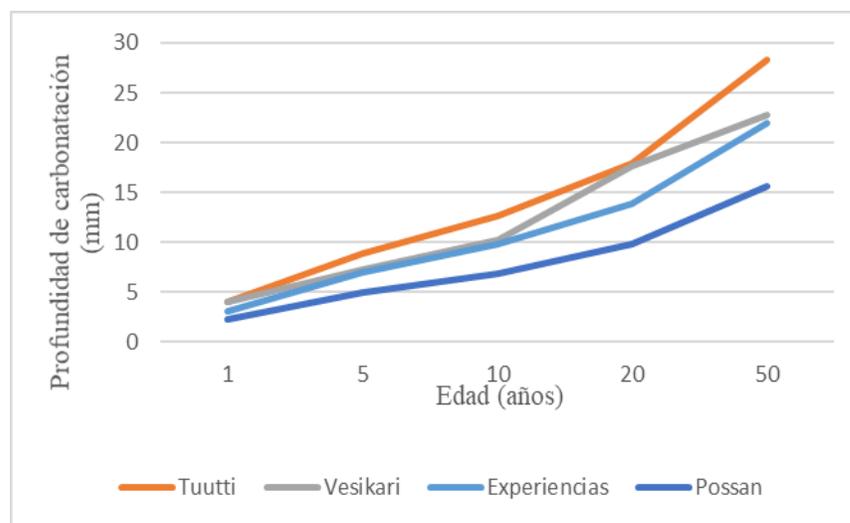


Figura 2.37: Profundidad de carbonatación real y modelos predictivos [Iloro et al., 2015]

Las aproximaciones teóricas de la acción de los mecanismos de degradación con un carácter predictivo todavía son limitadas, siendo que algunos modelos existentes presentan cierta dificultad de aplicación práctica. En general, los modelos tampoco contemplan la

correlación de los resultados de ensayos acelerados con los resultados de ensayos al natural o con la situación real, que los hace de utilidad y validez discutible.

2.11. Conclusiones

En este capítulo se realizó un abordaje y análisis de la bibliografía sobre el tema, en conjunto con datos de campo obtenidos por el tesista y los análisis realizados sobre la base de los antecedentes más relevantes en el tema de estudio. Los principales aspectos a destacar son los siguientes:

- A nivel nacional el proceso de carbonatación resulta ser el más reiterado en la corrosión de estructuras de hormigón armado, en forma similar a lo determinado en otros países. El constante incremento de las concentraciones de CO₂, a pesar de los compromisos ambientales asumidos por los distintos países, hace necesario que se proyecten estructuras de hormigón armado que presenten una elevada resistencia a la carbonatación.
- Los distintos reglamentos prescriben amplios y actualizados conceptos del diseño por durabilidad, algunos ya incluyen métodos de diseño prestacional. A nivel nacional, el Reglamento CIRSOC 201, incluye estos conceptos prescriptivos, pero debería actualizarse para incluir métodos confiables para el diseño prestacional.
- El diseño prescriptivo para durabilidad del hormigón hace énfasis sobre la importancia de la relación a/mc y la resistencia a compresión, pero frente al proceso de carbonatación pueden existir hormigones equivalentes, respecto a la relación a/mc y nivel resistente, pero pueden presentar diferente contenido de reserva alcalina disponible para reaccionar con el CO₂, entonces, el contenido y tipo de cemento resulta ser un factor limitante.
- A nivel local existe la disponibilidad de distintos tipos de agregados gruesos (piedra partida granítica o cuarcítica, canto rodado, basalto, etc.) variando su composición petrográfica. El comportamiento durable, como la reacción álcali sílice o el contenido de arcillas expansivas es ampliamente estudiado y existen límites prescriptivos para su empleo en el hormigón. El comportamiento frente

a la carbonatación está relativamente poco estudiado, en particular, en las implicancias de la zona de interfaz (IFZ).

- En cuanto a los parámetros de atenuación de la velocidad de carbonatación, el tipo y contenido de cemento es el más relevante. El CPN presenta la mayor resistencia a la carbonatación, pero en la actualidad es muy frecuente el uso de cementos binarios y ternarios. El comportamiento y beneficio para el nivel resistente y la porosidad están comprobados, aunque para la carbonatación, las adiciones hidráulicamente activas consumen Ca(OH)₂ para formar CSH y las adiciones no activas (filler) reducen el contenido de alcalinos aportados por el CPN, ambos efectos conllevan a una reducción de la reserva alcalina efectiva del hormigón.
- Existe cierta dificultad para la aplicación de modelos predictivos, en su gran mayoría, para la estimación de la profundidad de carbonatación, debido a las simplificaciones (modelos empíricos), no reflejando la intensidad del fenómeno real. Los que evitan estas simplificaciones (modelos complejos) presentan parámetros de difícil determinación o costosa obtención; así mismo los incluidos en algunas normativas son de difícil aplicación para los profesionales que intervienen en el diseño de las obras. En general, los modelos tampoco contemplan la correlación de los resultados de ensayos acelerados, con las mediciones en ensayos al natural o con la situación real que los hace de utilidad y validez discutible.
- Los métodos acelerados para la calificación de hormigones y sus materiales componentes son empleados con frecuencia. A nivel nacional, los de mayor empleo son el que evalúa la potencial reacción álcali sílice y el de succión capilar en el hormigón, también el ensayo en inmersión en etilenglicol y sulfato de sodio, para calificar los agregados. Ante el constante desarrollo tecnológico sobre cambios de la composición del cemento y los factores ambientales del ambiente de exposición, principalmente, la concentración de CO₂ debería contarse con un método confiable que califique al hormigón que se emplee en nuevas obras, frente a la corrosión por carbonatación.
- En la bibliografía e investigaciones existen numerosas experiencias respecto a las condiciones de ensayo de carbonatación acelerada, no existiendo un consenso unívoco en cuanto al acondicionamiento de las muestras y la concentración de CO₂ en la cámara. Está demostrado que, el estado de saturación del hormigón incide en la reacción de CO₂, a su vez una

concentración elevada de CO₂ superior al 10 %, conduce a una precipitación elevada de carbonatos y la liberación de agua combinada, originan la obstrucción o tortuosidad de los poros. Se ha demostrado que una concentración de 4 % resulta confiable y, además, acelera los tiempos de ensayos. En este sentido la Norma Suiza SIA 262/1 adopta esta concentración para realizar el ensayo de carbonatación acelerada.

- Resultaría de interés contar con datos para poder correlacionar el ensayo acelerado de carbonatación con la carbonatación natural con materiales locales (cementos y agregados). La validación del ensayo acelerado de carbonatación, resultaría un aporte tecnológico de significancia para calificar al hormigón a nivel nacional.

Capítulo 3

CAMPAÑA EXPERIMENTAL

3.1 Introducción

En este Capítulo se informan los materiales empleados constituyentes, detallándose los diferentes hormigones, morteros y pastas elaborados para estudiar la evolución de la carbonatación en el hormigón. Además, se describen los ensayos y métodos experimentales usados para relacionar los parámetros que caracterizan al material, con la cinética de la carbonatación, que fue realizada en forma natural y acelerada. Además, se presentan, las técnicas instrumentales empleadas en el desarrollo de esta tesis, que son del tipo cualitativas y cuantitativas, como difracción de Rayos X (DRX), Termogravimetría (TGM), Microscopia Óptica y Microscopía de fluorescencia con luz incidente de UV de alta intensidad.

3.2 Materiales

3.2.1. Agregados

Para la elaboración de los hormigones se emplearon agregados provenientes de canteras y yacimientos de la Prov. de Buenos Aires [IRAM 1569, 1990]. Los agregados gruesos tenían un tamaño nominal 6-20, y corresponden a piedra partida granítica (PPG 6-20), piedra partida cuarcítica (PPQ 6-20) y canto rodado silíceo del río Paraná (CR6-20). Como agregado fino se empleó una mezcla de arenas silíceas naturales del río Paraná, con granulometría gruesa (ASG) y fina (ASF). Las propiedades de los agregados y las normas empleadas se describen en Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Propiedades de los agregados gruesos y finos.

Propiedades	ASF	ASG	PPG 6-20	PPQ 6-20	CR 6-20	Norma IRAM
Densidad s.s.s. (g/cm ³)	2,60	2,60	2,65	2,48	2,60	1520-1533
Material pasa malla de 75µm (%)	1,58	0,73	0,55	0,52	0,51	1540
Absorción (%)	0,8	0,3	0,4	1,8	0,5	1520-1533
Granulometría (% retenido acumulado)						1505
Tamiz 38,1mm	0	0	0	0	0	
Tamiz 25,4mm	0	0	0	0	0	
Tamiz 19,0mm	0	0	4	2	0	
Tamiz 12,7mm	0	0	56	55	46	
Tamiz 9,5mm	0	0	80	74	63	
Tamiz 4,8mm	0	1	96	93	95	
Tamiz 2,4mm	0	8	97	96	98	
Tamiz 1,2mm	1	24	98	99	100	
Tamiz 590 µm	5	49	100	100	100	
Tamiz 297 µm	64	83	100	100	100	
Tamiz 149µm	91	96	100	100	100	
Módulo de finura	1,62	2,62	6,75	6,64	6,58	

3.2.2 Cementos

Los cementos empleados en las dosificaciones corresponden a cementos comerciales producidos en Argentina; cemento pórtland normal (CPN), cemento ternario (CPC) y cementos binarios, puzolánico (CPP) y fillerizado (CPF). Todos los cementos poseen clase resistente CP40 y cumplen con los requisitos de la Norma IRAM 50000, 2000. En la Tabla 3.2 se presentan las propiedades física y químicas de los mismos, el contenido de reserva alcalina (Ralc) asumiendo que el 75% del CaO presente en el material cementante, participará de la reacción con el CO₂ [Lagerblad, 2005, Iloro et al., 2013].

3.2.3 Adiciones minerales

La incorporación de adiciones minerales como reemplazo del clinker a veces difiere en los resultados respecto a la incorporación en el hormigón [Villagrán Zaccardi, 2012]. Existen amplias investigaciones referidas al comportamiento de cementos comerciales [Bonavetti et al., 2006; Menéndez et al., 2007]. El estudio del efecto de las adiciones en la atenuación de la

velocidad de carbonatación puede servir como complemento de las citadas investigaciones. En la Tabla 3.3 se detallan las propiedades físicas y químicas de las adiciones como filler calcáreo, escoria de alto horno, puzolana natural y ceniza volante (CV).

Tabla 3.2: Propiedades físicas y químicas de los cementos.

Propiedades	Tipo de cemento				Norma IRAM
	CPN	CPC	CPP	CPF	
Superficie específica Blaine (m ² /kg)	396	380	281	280	1623
Retenido Tamiz 75µm (%)	3,02	1,30	2,1	1,8	1621
Resistencia a compresión 28 días (MPa)	40,5	45,1	43,2	40,3	1622
Densidad (g/cm ³)	3,08	3,11	2,94	2,94	1624
Análisis químico (%)					1504
Pérdida por calcinación	2,14	7,96	3,78	9,18	
Óxido de Sodio (Na ₂ O)	0,19	0,11	1,56	0,22	
Óxido de Magnesio (MgO)	1,75	2,68	4,75	1,58	
Óxido de Aluminio (Al ₂ O ₃)	4,56	4,23	5,13	3,13	
Sílice (SiO ₂)	19,1	20,86	15,92	18,55	
Óxido Fosfórico (P ₂ O ₅)	0,11	0,30	0,27	0,25	
Trióxido de Azufre (SO ₃)	3,76	2,73	1,85	1,57	
Cloruro (Cl ⁻)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	
Óxido de Potasio (K ₂ O)	1,01	0,68	0,27	0,61	
Óxido de Calcio (CaO)	62,75	54,3	53,91	54,1	
Óxido de Titanio (TiO ₂)	0,27	0,33	0,23	0,23	
Óxido de Cromo (Cr ₂ O ₃)	0,01	0,01	0,12	0,00	
Trióxido de Manganeso (Mn ₂ O ₃)	0,18	0,16	0,19	0,10	
Óxido de Hierro (Fe ₂ O ₃)	3,95	3,20	5,05	3,02	
Óxido de Zinc (ZnO)	0,07	0,02	0,00	0,02	
Ralc	47,04	40,70	40,43	40,51	

Tabla 3.3: Propiedades físicas y químicas de las adiciones.

Propiedades	Adición			
	Filler	Escoria	Puzolana	Ceniza volante
Retenido Tamiz 75 μm (%)	34,6	14,6	2,9	5,0
Retenido Tamiz 45 μm (%)	40,8	34,0	11,0	7,0
Superficie específica Blaine (m^2/kg)	434	260	427	285
Densidad (g/cm^3)	2,64	2,86	2,38	2,58
Composición Química (%)				
Pérdida por calcinación	34,6	--	2,40	1,70
Trióxido de Azufre (SO_3)	0,16	2,0	--	0,54
Óxido de Magnesio (MgO)	0,39	4,0	0,44	2,01
Óxido de Hierro (Fe_2O_3)	1,30	1,60	3,64	2,40
Dióxido de Silicio (SiO_2)	9,8	37,1	75,86	63,01
Óxido de Aluminio (Al_2O_3)	1,82	12,3	10,3	24,48
Óxido de Calcio (CaO)	--	41,4	5,81	3,52
Óxido de Sodio (Na_2O)	--	0,37	1,42	1,89
Óxido de Potasio (K_2O)	0,36	0,73	--	0,41

3.3. Dosificación

3.3.1 Hormigones

Se confeccionaron hormigones con razón $a/mc = 0,50$, según CIRSOC 201 [CIRSOC 201, 2005] para ambientes de exposición clase A2 y A3. También, se emplearon relaciones $a/mc = 0,40$ y $0,60$, variando la cantidad de agua, dado que el contenido de cemento resulta de

gran influencia en el proceso de carbonatación. El curado fue de 28 días, en cámara húmeda. Para la dosificación de los hormigones no se emplearon aditivos reductores de agua, si bien su empleo es frecuente en la actualidad. En la Tabla 3.4 se muestran las proporciones de los hormigones estudiados, la numeración y denominación corresponden a la razón a/mc multiplicada por 100. La letra H indica hormigón, la N corresponde al hormigón elaborado con CPN, la C al hormigón con CPC, la F con un cemento fillerizado y la P con uno puzolánico, la G al hormigón con CPN y piedra granítica, la Q con CPN y piedra cuarcítica y CR con CPN y canto rodado y c al hormigón con CPN con un contenido mínimo de cemento prescrito por el CIRSOC 201.

Tabla 3.4: Proporciones de los materiales y propiedades de la serie de hormigones.

Serie	HNxx						
	HNc	HN40	HN50	HN60	HC50	HF50	HP50
a/mc	0,50	0,40	0,50	0,60	0,50	0,50	0,50
Materiales (kg/m³)							
Agua	140	133	166	199	166	166	166
CPN	280	332	332	332	--	--	--
CPC	--	--	--	--	332	--	---
CPF	--	--	--	--		332	
CPP	--	--	--	--			332
ASG	598	598	598	598	598	598	598
ASF	320	320	320	320	320	320	320
PPG 6-20	1000	1000	1000	1000	1000	1.000	1.000
Aire	2,2	2,0	2,1	2,4	2,3	2,4	2,2
Propiedades							
Peso unitario (kg/m ³)	2343	2398	2416	2439	2398	2431	2412
Asentamiento (cm)	7,1	6,1	7,0	7,6	7,1	7,5	8,0
Ralc (kg/m ³)	131,8	159,30	159,30	159,30	135,2	122,3	134,20

Continuación			
Serie	HNG	HNQ	HNCR
a/mc	0,50	0,50	0,50
Materiales (kg/m³)			
Agua	166	166	166
CPN	332	332	332
ASG	598	598	598
ASF	320	320	320
PPG 6-20	1000	--	--
PPQ 6-20	--	1000	--
PCR 6-20	--	--	1000
Aire	3,3		2,1
Propiedades			
Peso unitario (kg/m ³)	2416	2438	2385
Asentamiento (cm)	7,3	7,8	8,5
Ralc (kg/m ³)	159,30	159,30	159,30

Referencias:

CPN: Cemento Pórtland Normal
 CPC: Cemento Pórtland Compuesto
 CPF: Cemento Pórtland Fillerizado
 CPP: Cemento Pórtland Puzolánico
 Ralc: Reserva alcalina

ASG: Arena Silíceca Gruesa
 ASF: Arena Silíceca Fina
 PPG: Piedra Partida Granítica
 PPQ: Piedra Partida Cuarçítica
 PCR: Piedra Canto Rodado

3.3.2 Morteros

Se elaboraron morteros con un cemento CPN y con un reemplazo máximo de adiciones, a fin de obtener niveles resistentes del mismo orden y una razón a/mc = 0,50. Las adiciones empleadas corresponden a una puzolana natural, filler calcáreo, escoria granulada de alto horno y ceniza volante, el agregado fino usado fue una arena natural silíceca, se mantuvo constante la razón a/mc y la cantidad de arena, mientras que la cantidad de cemento varió en función del porcentaje de adición de reemplazo.

En la Tabla 3.5 se presentan las dosificaciones adoptadas en las series de morteros elaboradas, un CPN definido como mortero patrón y cuatro con CPN más adiciones, con reemplazos en peso de un 30 % de ceniza volante (MCV30) y puzolana (MP30), por 20 % de

filler (MF20) y por 60 % de escoria (ME60). Se eligieron dos edades de curado, para evaluar los efectos de las adiciones a edades tempranas (28 días) y tardías (90 días).

Tabla 3.5: Proporciones de los morteros.

Serie	MCPN	MCV30	MP30	MF20	ME60
a/mc	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Agua	225	225	225	225	225
CPN	450	315	315	360	180
Ceniza volante	--	135	--	--	--
Puzolana natural	--	--	135	--	--
Filler calcáreo	--	--	--	90	--
Escoria de alto horno	--	--	--	--	270
Arena	1350	1350	1350	1350	1350
Ralc (kg/m³)	200,1	143,5	145,5	139,6	156,6

3.3.3 Pastas

Se elaboraron pastas con cementos CPN, CPC, CPF, CPP para determinar los productos de hidratación y el pH en solución de poro. En la Tabla 3.6 se presentan las dosificaciones de las pastas elaboradas.

Tabla 3.6 Dosificación de pastas de cemento.

Serie	PN	PP	PF	PC
a/mc	0,50	0,50	0,50	0,50
CPN (g)	500	--	--	--
CPC (g)	--	--	--	500
CPF (g)	--	--	500	--
CPP (g)	--	500	--	--

3.4. Trabajo experimental

3.4.1 Resistencia a compresión en hormigones y morteros

Los distintos reglamentos califican la calidad del hormigón y un comportamiento durable aceptable mediante la adopción de un valor resistencia a compresión mínimo, por ello se determinaron la resistencia a compresión de los hormigones a 28 días de curado húmedo, Norma IRAM 1666-2020 y de los morteros a 28 y 90 días [IRAM 1622, 2002], a fin de verificar la evolución de las propiedades que originan las adiciones empleadas.

3.4.2. Velocidad de succión capilar

El Reglamento CIRSOC 201 [CIRSOC-201, 2005] incluye una velocidad de succión capilar, como límite prescriptivo para los hormigones, en ambientes cuya exposición presenta riesgos de corrosión por carbonatación (A2 y A3). La Norma IRAM 1871 [IRAM 1871, 2000] describe la metodología para determinar la capacidad y velocidad de succión capilar.

La succión capilar es aceptada como parámetro prescriptivo, aunque presenta ciertas limitaciones referidas fundamentalmente a la formación del operador y al acondicionamiento previo de las muestras. Sin embargo, resulta un ensayo confiable para calificar el comportamiento durable del hormigón, en ambientes donde la corrosión es debida a la carbonatación [Parrot, 1992].

3.4.3. Porosidad efectiva o capilar

Frecuentemente, el parámetro de la porosidad total o abierta es empleado para calificar hormigones, pero en los procesos de transporte de sustancias agresivas en el hormigón, la porosidad capilar es la que participa más significativamente. La porosidad capilar o efectiva se calculó de acuerdo a la ecuación 3.1 [Fagerlund, 1982; UNE 83982, 2008], el valor se obtiene a partir del ensayo de la succión capilar y representa la diferencia entre el peso cuando se alcanzó la saturación (P_f) y el peso de la probeta al comenzar el ensayo (P_o), referida por unidad de área (A), por altura de la probeta (h) y la densidad del agua (δ_a) que adopta el valor de 1 g/cm^3 .

$$\varepsilon_c = \frac{P_f - P_o}{A.h.\delta_a} \quad (3.1)$$

Se puede calcular la longitud de ascensión capilar, en un tubo capilar de radio r , según deducciones de Laplace y Kelvin-Laplace, ecuación 3.2, donde γ_w , μ y θ son la densidad, la viscosidad y el ángulo de contacto líquido-sólido, respectivamente [Fernandez Luco, 2001]. Esta ecuación permite en forma simplificada considerar la velocidad de succión capilar, dependiente del radio de poro y del ángulo de contacto, la densidad y viscosidad del líquido de poro, parámetros de compleja y difícil determinación. En términos prácticos, resulta más adecuada la determinación de la porosidad efectiva en función del tiempo, en que se alcanza la variación del peso a 24 hs que sea menor a 0,1%, peso de saturación.

$$L = \left(\frac{r\gamma_w \cos\theta}{2\mu} \right)^{0.5} t^{0.5} \quad (3.2)$$

La porosidad efectiva puede resultar más representativa, para los procesos de difusión en el hormigón, puede estimarse a partir de su valor la profundidad de carbonatación, según ecuación 3.3 [Al-Ameeri et al., 2018], con un $R^2 = 0,97$.

$$X = 0.034e^{0.535\varepsilon} \quad (3.3)$$

donde: X es la profundidad de carbonatación medida en mm y ε es la porosidad capilar en %.

3.4.4. Determinación de pH en solución de poro

El pH de solución de poro del hormigón realizado con CPN se ubica en el orden de 13, con la reacción química por la carbonatación este valor disminuye a valores por debajo de 9, tendiendo a pH neutro [Andrade et al., 2002; Moreno et al., 2004]. Se considera relevante determinar el pH en la solución de poros aportado por diferentes cementos.

La fenolftaleína sólo indica un rango de pH de 8,0 a 9,8 [McPolin et al., 2009]. Por lo tanto, proporciona información limitada sobre el estado real de carbonatación del hormigón, por lo tanto, resulta conveniente estudiar la relación entre el pH de la solución de poro y el estado de corrosión de las armaduras ubicadas dentro de la masa del hormigón. Para estudiar el efecto de la solución de poros en la corrosión de las barras de acero iniciada por la carbonatación, con frecuencia se emplean varios métodos, tales como una solución simulada de los poros para determinar el inicio de la corrosión del acero [Liu et al., 2018]. La técnica

elegida para la extracción de la solución de poros consistió en el método que comprime a la muestra endurecida. Existe un consenso general que, este método es más confiable para obtener el pH del hormigón o de los morteros. La presión aplicada varía de acuerdo al tipo de muestra (hormigón, mortero o pasta), una presión comprendida entre 200 y 1000 MPa puede resultar suficiente para obtener una cantidad adecuada de solución de poros, para realizar el análisis sin lixiviar otros componentes, ni el agua combinada [Buckley et al., 2007; Cyr et al., 2008].

El dispositivo desarrollado en el LEMIT, consiste en un pistón de acero que se desliza dentro de una cavidad, en la cual se coloca la muestra, en la base existe un canal circular que colecta el líquido, el canal posee un orificio por donde se coloca una jeringa extrayendo el líquido (Figura 3.1) [McPolin et al., 2009, Liu et al., 2018]. La carga empleada en el ensayo fue de 550 MPa a una velocidad de 2,8 MPa/s. (aproximadamente 0,5 t/seg.). Cuando se llegó a la fuerza máxima se mantiene la carga constante durante 5 minutos, aproximadamente, se coloca la jeringa en el orificio de salida y se extrae por presión negativa el líquido de los poros, si la cantidad recolectada de líquido de poro no resulta suficiente en el primer ciclo se descarga a 350 MPa a fin de permitir un recupero elástico de la probeta y se vuelve a incrementar la tensión hasta la carga máxima, se obtiene líquido de poro adicional para recolectarlo con la jeringa. Es conveniente colocar un disco delgado de teflón entre el pistón y la muestra, pruebas preliminares mostraron que no tiene ninguna incidencia sobre el pH, ni sobre el análisis químico de la solución de poros.



Figura 3.1: Dispositivo para extracción de solución de poro.

Se confeccionaron probetas de pasta de cemento cilíndricas de 25 mm Ø x 50 mm de altura, para el ensayo se aserraron discos por cada probeta, para disminuir la dispersión se tomaron para cada ensayo los discos de distintos sectores (inferior, medio, superior) y se realizó la exprimación en el dispositivo (Figura 3.1). Se determinó el pH sobre pastas sin carbonatar a 28 y 90 días de edad, para evaluar los efectos de las adiciones sobre la solución de poros y sobre discos totalmente carbonatados. Las muestras fueron mantenidas en condiciones de temperatura 20 °C ± 2 °C y humedad de 50 %, a fin de evitar modificaciones en la cantidad de solución de poro. Luego de la extracción de la solución de poros, se determinaron los valores de pH con un electrodo referencia.

3.4.5. Reserva alcalina

El contenido y tipo de cemento es el que aporta la reserva alcalina (Ralc), factor que resulta limitante para la resistencia a la carbonatación del hormigón. En pastas de cemento se determinó la Ralc, según el método de Shah [Shah and Bishnoi, 2018], se tritura una muestra de pasta. se tamiza a través de Tamiz IRAM 100, mediante cuarteo se obtiene 1 gr de muestra en polvo, se realiza por triplicado; se dispersa en 100 ml de agua doble destilada, se añade fenolftaleína como indicador, para marcar el punto final de la titulación. Se incorpora a la solución de ácido sulfúrico 0,2 N como titulador, hasta que desaparezca la tonalidad rosa de la suspensión. Si luego de un intervalo de tiempo se torna rosada la solución, debido a la liberación de más álcalis, se añade nuevamente más titulador para neutralizar los álcalis liberados. El proceso de titulación se continúa hasta el momento en que, el color rosa no vuelva aparecer después de 24 h, desde la última vez que se añadió el titulador. La Ralc se calcula según la ecuación 3.4, donde Ti corresponde al peso del titulador empleado, Mti a la molaridad del titulador, Pm peso de la muestra triturada, Wh es el agua por m³ de hormigón y a/mc es la razón agua/material cementante. La ecuación para calcular la reserva alcalina es:

$$\text{Ralc} \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right) = \frac{\text{Ti (ml)} * \text{Mti} * \text{Wh} * \left(1 + \frac{\text{a}}{\text{mc}} \right)}{\text{Pm} * 1000 * \frac{\text{a}}{\text{mc}}} \quad (3.4)$$

Si bien existen modelos empíricos para calcular la reserva alcalina, a partir de la composición de los cementos y de las adiciones, este método resulta más confiable, ya que se

calcula la R_{alc} , a partir resultados obtenidos con un ensayo químico práctico y confiable, ya que al emplearse reactivos químicos se minimizan errores por determinaciones y estimaciones más complejas. En las experiencias realizadas, se optó por calcular a partir de las pastas de cemento, ya que, si se empleaba hormigón o mortero, podían surgir desviaciones atribuibles a los agregados, debido a que estos pueden aportar alcalinidad a la mezcla.

3.4.6. Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos X (XRD) permite la identificación de las fases cristalinas, presentes en una muestra. El fenómeno de difracción se produce como resultado de la interacción de los rayos X con los electrones de los átomos de las sustancias cristalinas, las cuales tienen una disposición ordenada de los átomos y una distancia interatómica similar a la longitud de onda de los rayos X. Para que se dé este fenómeno, es necesario que se cumpla la Ley de Bragg, que propone la siguiente expresión, ecuación 3.5:

$$\lambda = 2 * d * \text{sen}\theta \quad (3.5)$$

Donde: d es la distancia entre planos de átomos, λ es la longitud de onda del haz incidente, θ es el ángulo de incidencia del haz.

Cada sólido cristalino posee un difractograma característico, esta técnica reconoce cada compuesto de forma unívoca y permite describirlo tanto cualitativamente, como cuantitativamente. En esta tesis, la técnica empleada es XRD, para identificar pastas no carbonatadas y carbonatadas, para corroborar algunos de los resultados obtenidos de otras técnicas y para comparar unas muestras con otras. Además, en el cemento hidratado, los principales compuestos cristalinos que se pueden identificar con XRD son la ettringita, el hidróxido de calcio, el carbonato de calcio, el cuarzo, el silicato dicálcico, el silicato tricálcico, y el ferroaluminato cálcico. En algunos casos, en muestras carbonatadas, se identifican también la vaterita y el aragonito, polimorfos del carbonato cálcico [De Guillen, 1977; Cizer et al., 2008].

3.4.7. Análisis Termo Gravimétrico y Térmico Diferencial

El análisis térmico gravimétrico (TGA) permite determinar la pérdida o ganancia de masa de una muestra en función de la temperatura. En los TGA dinámicos la muestra a estudiar se calienta en una atmósfera determinada con una rampa de evolución de la temperatura controlada y durante el proceso se van registrando las variaciones de masa en función de la temperatura.

Al calentar muestras de pasta de cemento se producen dos descomposiciones identificables en las curvas del TGA. La primera de ellas, alrededor de 400 °C, corresponde a la descomposición del Ca(OH)₂ para dar agua y CaO. Calculando la pérdida de masa de agua se puede conocer la cantidad de hidróxido de calcio que hay en la muestra. La segunda transformación ocurre alrededor de 700 °C y corresponde a la descomposición del CaCO₃ para dar CO₂ y agua. En este caso determinando la masa de CO₂ perdida se puede calcular la cantidad de carbonato cálcico que hay en la muestra. Además de estas dos fases, es posible determinar la cantidad de agua combinada en el gel C-S-H y en las fases minoritarias de aluminatos y sulfo-aluminatos AFm y AFt a partir del agua que se pierde entre 110°C aproximadamente y el comienzo de la descomposición del Ca(OH)₂. Puesto que el agua perdida en ese rango de temperaturas es debida principalmente a la descomposición del CSH, a partir de aquí se la denominará ‘agua de gel CSH’. El agua perdida entre 20 y 110 °C, que correspondería al agua evaporable, depende del ambiente en el que se encuentra la muestra y es fácilmente modificable, de forma que esta técnica no es apropiada para calcular el agua evaporable de las muestras.

El análisis térmico diferencial (DTA) permite identificar los rangos de temperatura, en los cuales ocurren las transformaciones de las fases presentes. Se basa en el registro de la temperatura de una muestra y en su comparación con la de un material inerte, cuando se calientan en una atmósfera controlada, a velocidad constante. Los cambios de temperatura en la muestra, con respecto a la referencia se deben a procesos exotérmicos o endotérmicos, los cuales dan lugar a picos cuyas áreas dependen de la entalpía del proceso. En las muestras de pasta de cemento, las descomposiciones del Ca(OH)₂ y del CaCO₃ son procesos endotérmicos, es decir, la muestra absorbe calor y disminuye su temperatura, respecto a la de la muestra de referencia. En la Figura 3.2 se representan las curvas típicas de TGA y DTA de una muestra de pasta de cemento, parcialmente carbonatada. En ellas, se indican las pérdidas de masa en los tres períodos mencionados.

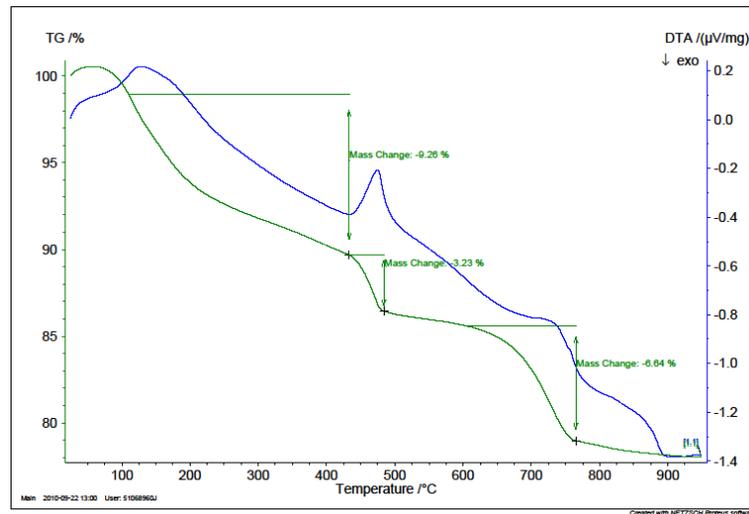


Figura 3.2: Pérdidas de masa de una pasta carbonatada [Galán, 2011].

Los rangos de temperatura en los cuales se producen las transformaciones pueden variar en función de factores propios del equipo, como son: la velocidad de calentamiento, la geometría del horno o la sensibilidad del equipo, y de factores dependientes de la muestra, como son: la cantidad de muestra, la naturaleza de la misma o el tamaño de partícula. Por esta razón, es importante utilizar condiciones similares de medida y delimitar en cada muestra estos rangos de temperatura, para poder así calcular correctamente las pérdidas de masa [Galán, 2007].

Para los análisis se emplearon morteros, ya que para evaluar hormigones resulta aconsejable separar el mortero del agregado, para evitar distorsiones en los resultados. Se utilizaron entre 1 a 3 mg de muestra molida, con tamaño de partícula de 177 μm (pasa Tamiz IRAM N° 80). Luego se colocaron en bolsas de nylon herméticas, para evitar que sigan carbonatándose naturalmente. Las determinaciones se realizaron con un equipo marca TA Instruments, 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 posee una sensibilidad de 0,1 mg. La velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min, perteneciente al centro de investigación CGAMA-CIC del Departamento de Geología de la Universidad Nacional del Sur.

3.4.8. Pérdida gradual por calcinación

Desde un punto de vista científico, el análisis termogravimétrico es el método más preciso para evaluar la resistencia a la carbonatación de los materiales a base de cemento, según lo determinado por la cantidad de carbonato de calcio formado. Este método de análisis tiene inconvenientes, dado que se requiere de especialistas y el equipo de laboratorio es bastante caro y el ensayo es lento. Por lo tanto, una alternativa más económica y accesible se vuelve más atractiva para evaluar la carbonatación, el uso del indicador de fenolftaleína que es económico, práctico y rápido, sin embargo, proporciona información limitada, sobre lo que está sucediendo en otras zonas del material, ya que tiene la desventaja de que sólo indica un rango de pH entre 8,0 a 8,8, que es algo discutible, cuando se aplica a hormigones.

Otro método empleado en laboratorio más práctico y económico, es la pérdida gradual por calcinación (PGC). Este método consiste en exponer a morteros cálcicos o cementicios a distintos rangos de temperaturas desde 0 °C a 950 °C. Proporciona información sobre la cantidad de agua evaporable, la proporción del ligante y el carbonato de calcio correspondiente al ligante, formado por la absorción del CO₂, durante la carbonatación.

Para estas experiencias se reprodujeron los intervalos de temperatura del TGA, como así también el tamaño de partículas de las muestras. Las muestras previamente molidas, fueron colocadas en crisoles y luego de cada intervalo térmico, el enfriamiento se realizó en un desecador (provisto de sílica-gel) durante 2 a 3 hs, hasta alcanzar una temperatura de 21 ± 2 °C. Para las determinaciones de pérdida de masa se empleó 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 y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

En las experiencias con PGC se varió el tamaño de la muestra entre 1 y 3 g, a fin de determinar la influencia respecto a la cantidad de CO₂ determinada. Además, de trabajar por quintuplicado cada muestra, y la determinación completa se realizó por duplicado. Los resultados informados corresponden a los valores medios de los replicados, cada uno de ellos con su desviación estándar e intervalo de confianza. Para hallar estos intervalos se utilizó un análisis estadístico, basado en una distribución t (con $\delta=0,025$).

3.5. Parámetros de ambiente de exposición

3.5.1. Concentración atmosférica de CO₂

Es conocido que el incremento de la concentración de CO₂ en atmósfera urbana y rural, libre de industrias, a nivel internacional y local está muy influenciada por el parque automotor.

Para establecer la concentración en el ambiente urbano, se realizaron determinaciones en distintas ciudades de la Provincia de Buenos Aires y en otras ciudades capitales de varias provincias de Argentina. Debido a que las ciudades presentan una densidad poblacional diferente, se adoptó como criterio realizar las mediciones en la plaza principal de cada ciudad, dado que la mayoría de las actividades comerciales y sociales se realizan alrededor de ellas. Se tomaban lecturas en los cuatro puntos cardinales y el centro de la plaza, un total de 10 lecturas por punto de muestreo. Se efectuaron determinaciones en distintos horarios (mañana, medio día y noche) y en distintas estaciones del año. En ambiente rural se midió sobre la calzada de las rutas y debajo de los puentes viales. Se empleó un medidor TESTO 445, con sonda infrarroja (Figura 3.3).



Figura 3.3: Medidor de CO₂ Testo 445. Mediciones con el equipo marca Testo.

Cabe acotar que, en la ciudad de La Plata se realizó un estudio más extendido y completo que, en las otras ciudades bonaerenses, ya que se eligieron distintos sectores de la ciudad que resultan críticos, en cuanto al tránsito automotor, se efectuó un registro continuo durante 6 años y en distintas estaciones del año, días hábiles y no hábiles y horarios diferenciados.

3.5.2. Precipitaciones y Humedad Relativa

Para las experiencias se solicitó los registros de precipitaciones, días de lluvia y la humedad relativa correspondientes al período 2013-2019 para la ciudad de La Plata ya que el ambiente de exposición de los hormigones se realizó en el LEMIT, ubicado en la citada ciudad.

3.6. Carbonatación

3.6.1 Carbonatación natural en probetas

Las series de hormigones elaborados para evaluar la carbonatación se expusieron para la carbonatación natural en tres ambientes diferenciados (ambiente exterior protegido del agua de lluvia, ambiente exterior en contacto con agua de lluvia y ambiente interior). Se confeccionaron en total 35 probetas cilíndricas de 100 mm x 200 mm para cada serie de hormigón estudiado.

Para analizar el factor de influencia del ambiente de emplazamiento, en cuanto al estado higroscópico del hormigón y las variaciones de concentraciones de CO₂, se programaron pruebas con distintas condiciones de exposición. El régimen de precipitaciones hace variar el estado de saturación superficial del hormigón, modificando también por capilaridad una zona interna, por lo tanto, en los elementos no protegidos de la lluvia los poros poseerán un estado saturado en los primeros mm más cercanos a la superficie. En el caso del ambiente interior, la humedad y la temperatura serán constantes. Las concentraciones de CO₂ fueron monitoreadas con un equipo de sonda infrarroja, que se muestra en la Figura 3.3.

Las precipitaciones promedio, en el período 2013- 2019 fueron de 1100 mm/año promedio. En la Tabla 3.7 se presentan los promedios de los parámetros ambientales más representativos de cada ambiente de exposición estudiado: temperatura (T), humedad relativa (HR) y concentración de CO₂. En la Figura 3.4 se muestran imágenes de los especímenes en exposición, en los distintos ambientes.

Para la determinación de la profundidad de carbonatación en cada intervalo de tiempo se aserraron discos de 30 mm de espesor, en cada probeta a distintas alturas, para cada serie de hormigón se dispusieron de 15 discos. Los intervalos de tiempo fueron a 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6

años de exposición. Se determinaron las profundidades de carbonatación, según lo descrito en el ítem 3.6.4.

Tabla 3.7: Condiciones de los ambientes de exposición.

Clase de Exposición	Parámetros ambientales		
	HR (%)	T (°C)	CO ₂ (ppmv)
(Enp) Exterior no protegido del agua de lluvia	72	17,5	400
(Ep) Exterior protegido del agua de lluvia			
(Ai) Interior laboratorio con temperatura y humedad controlada	50	21,0	620



Ambiente Enp



Ambiente Ep



Ambiente Ai

Figura 3.4: Ambientes de exposición para carbonatación natural.

3.6.2 Carbonatación natural en estructuras en servicio

Como parte de las experiencias, se evaluó el comportamiento frente a la carbonatación de estructuras en servicio con más de 50 años. Se relevaron cerca de 30 puentes viales, ubicados en ambiente rural de la Provincia de Buenos Aires. Se realizaron mediciones mediante rociado con fenolftaleína en elementos protegidos y no protegidos del agua de lluvia. Se fracturaba el hormigón en algún sector de un elemento y se aplicaba la fenolftaleína (Figura 3.5). Las muestras de hormigón se caracterizaban en laboratorio, determinando la absorción en inmersión de agua a 24 hs y la densidad saturada y superficie seca. Mediante un procedimiento para evaluar morteros endurecidos se estimó la relación a/mc, el contenido y tipo de agregados. El cemento empleado por la época de construcción de los puentes corresponde a un CPN [Iloro et al., 2016; Eperjesi et al., 2016].

También se estudiaron hormigones correspondientes a elementos del interior y el exterior del Edificio LEMIT, estructura con más de 70 años en servicio. En estos casos se obtuvieron testigos, que fueron evaluados mediante resistencia a compresión, Figuras 3.6 y 3.7, además de las propiedades evaluadas en los hormigones pertenecientes a los puentes.

Los resultados permitirían confirmar la influencia en la atenuación del proceso de carbonatación de elementos de una misma estructura, que están en contacto con el agua de lluvia y los que están protegidos (microclima), con lo cual se podría proponer un factor de corrección. También al evaluar hormigones que corresponden a elementos estructurales ubicados en interiores de edificios y elementos expuestos en el exterior. Además de observar las implicancias antes mencionadas, se puede analizar la influencia de la concentración de CO₂, ya que está comprobado que, en los interiores de edificios, las concentraciones resultan mayores que en el exterior, pudiendo dar como resultado mayores profundidades de carbonatación en hormigones de similares características. [Tuutti, 1982].



Figura 3.5: Profundidad de carbonatación en una estructura.



Figura 3.6: Profundidad de carbonatación sobre testigos del Edificio LEMIT: a) exterior, b) interior (columna).



Figura 3.7: Extracción y ensayo de resistencia a compresión de testigos, en el edificio del LEMIT.

3.6.3. Carbonatación acelerada

Para las evaluaciones con el método acelerado de carbonatación se diseñó y construyó una cámara de carbonatación, la única hasta el momento en Argentina. Consiste en un gabinete de acero inoxidable con dos puertas frontales con paños de vidrios (Figuras 3.9 y 3.10) [Iloro et al., 2012]. La cámara genera temperatura mediante un sistema de calefacción con resistencias eléctricas, el rango va desde 0 a 80 °C, pudiéndose programar la temperatura deseada y los límites mínimos y máximos, también se puede establecer el diferencial para el encendido y el corte del sistema eléctrico. La humedad se logra generando vapor de agua, mediante el calentamiento por resistencias eléctricas blindadas, pudiéndose programar además el porcentual de exposición deseado, los porcentajes mínimos y máximos y el diferencial de encendido y corte del sistema. Además, se montó un equipo de refrigeración para mantener dentro del rango máximo a la temperatura y a la humedad relativa interior, el mismo se ajusta de acuerdo a la temperatura de trabajo.

La cámara en su interior posee una sonda, para el control digital de lectura continua de la temperatura y la humedad y una sonda de CO₂ (VAIASALA GTM 221), para monitorear la concentración del CO₂ (Figura 3.8 y Figura 3.9). Para lograr una corriente de aire con CO₂, se inyecta un flujo de CO₂ proveniente de una batería de tubos recargables, conteniendo el mencionado gas. La concentración de CO₂ fue obtenida regulando un flujómetro de 5 l/min, ubicado a la salida del tubo. La cámara posee en su interior un circulador de aire para lograr una atmósfera interna homogénea (Figura 3.10).

Los parámetros elegidos, en función de la revisión bibliográfica, fueron: temperatura de 20 ± 2 °C, una humedad relativa de $60 \pm 3\%$ y una concentración de CO₂ de $4,0 \pm 0,2\%$ volumen.

El volumen de la cámara permite exponer muestras de tamaños considerables, como vigas de sección de hasta 60 cm, con lo cual pueden representar casi elementos reales, sin embargo, las dimensiones de las puertas y en algunos otros sectores, hace que no sea totalmente hermética con lo cual el régimen de inyección de CO₂ debe ser contante, esto provoca un consumo elevado de CO₂. Si se exponen probetas de dimensiones de laboratorio, este efecto se magnífica.



Figura 3.8: Vista de la cámara de carbonatación acelerada.



Figura 3.9: Detalle del registro continuo digital de temperatura y humedad relativa y concentración de CO₂ del interior de la cámara.

Para la evaluación de los hormigones se confeccionaron discos de 25 mm de altura y 100 mm de diámetro, luego de un curado a temperatura de 20 °C y HR 95 % durante 28 días. Para los morteros, luego de cumplidos los 28 y 90 días de curado, bajo las mismas condiciones, se seccionaron cubos de 40 mm de lado.

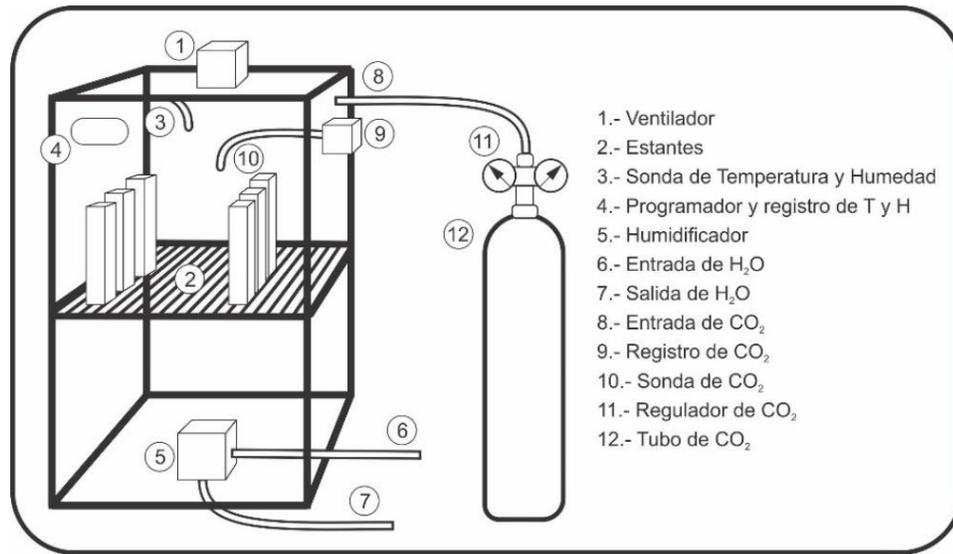


Figura 3.10: Esquema cámara de carbonatación.

Previo a la inyección del CO₂, las muestras fueron precondicionadas para alcanzar un equilibrio higrométrico a peso constante (diferencia de 1 % del peso de la muestra a 24 hs), respecto a la humedad de la cámara. Alcanzado el equilibrio higrométrico, se comenzó a inyectar en el receptáculo de la cámara la mezcla de aire con CO₂. El tiempo de exposición fue de 7, 10 y 14 días, finalizado el tiempo de exposición se fraccionaron las muestras mediante compresión diametral y se empleó fenolftaleína para determinar la profundidad de carbonatación.

3.6.4. Profundidad de carbonatación

La profundidad de carbonatación se midió siguiendo las indicaciones de RILEM CPC 18 [RILEM Committee CPC-18, 1988] con el rociado de una disolución de fenolftaleína al 1 % en alcohol etílico, la tonalidad rosa fucsia indica hormigón no carbonatado $\text{pH} > 9,5$; la incolora indica hormigón carbonatado $\text{pH} < 8$. Se fracturaron las muestras mediante compresión diametral y se retiró el polvo superficial de las caras, con un pincel y a continuación se aplicó con un pulverizador la disolución de fenolftaleína (Figura 3.11). En pocos minutos se produce la coloración de las diferentes zonas y mediante un calibre Vernier, se miden las profundidades en ambas mitades de los 3 especímenes,

considerando como límite de la zona carbonatada la frontera entre la incolora y la coloreada, realizándose 4 lecturas por lado de cada mitad.

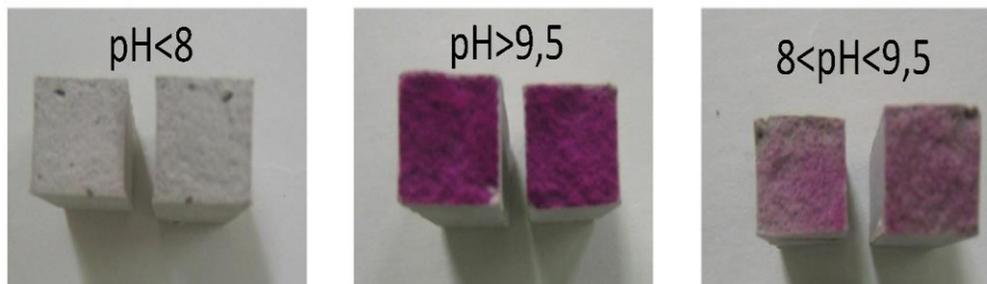


Figura 3.11: Tonos de la fenolftaleína según el valor de pH.

3.7. Fisuración Inducida del Hormigón

Existen pocas experiencias donde se evaluó la influencia del espesor de fisuras en la carbonatación del hormigón por solicitaciones mecánicas, aunque este ancho de fisuras no mantiene constante su espesor, dependiendo de las cargas externas. En estas experiencias se generó un dispositivo que permitió mantener el espesor de fisura constante, durante el ensayo acelerado de carbonatación.

El análisis de la influencia en la carbonatación de la fisuración originada por solicitación mecánica, consistió en la fabricación de dispositivos para fisurar el hormigón y mantener fijo el ancho de las fisuras, durante todo el ensayo. Se empleó un perfil UPN de 140 mm ancho x 50 mm de altura x 5 mm de espesor, se armaron abrazaderas con varillas roscada de 10 mm Ø soldada en la parte media de la abrazadera (Figura 3.12). La tensión se logró mediante el ajuste de la abrazadera, las vigas de hormigón estaban doblemente apoyadas. Se tensiona hasta lograr un ancho de fisura de 0,3 mm, valor límite recomendado por el ACI 318 [ACI COMMITTEE 318, 2019], este valor se tomó como patrón. Además, se realizaron ensayos con un espesor de fisuras menor y otro mayor al valor recomendado por ACI 318.

Las probetas eran de un hormigón armado elaborado con un cemento CPN, con una razón a/mc = 0,50 y reforzadas con hierro Ø 6 mm como armadura principal y de Ø 4,2 mm como armadura secundaria. Se impermeabilizaron todas las caras de la probeta y se dejó sólo la cara fisurada (superior) expuesta al CO₂, tal que fuese unidireccional el espesor de fisura. Se empleó carbonatación acelerada con 7 días de exposición y una concentración de CO₂ de 4 ± 0,5 %.

Al finalizar el ensayo se aserraron rodajas de la probeta, en forma perpendicular a la fisura (a lo largo de la probeta) y se determinó la profundidad de carbonatación con fenolftaleína, sobre toda la superficie fisurada y no fisurada.

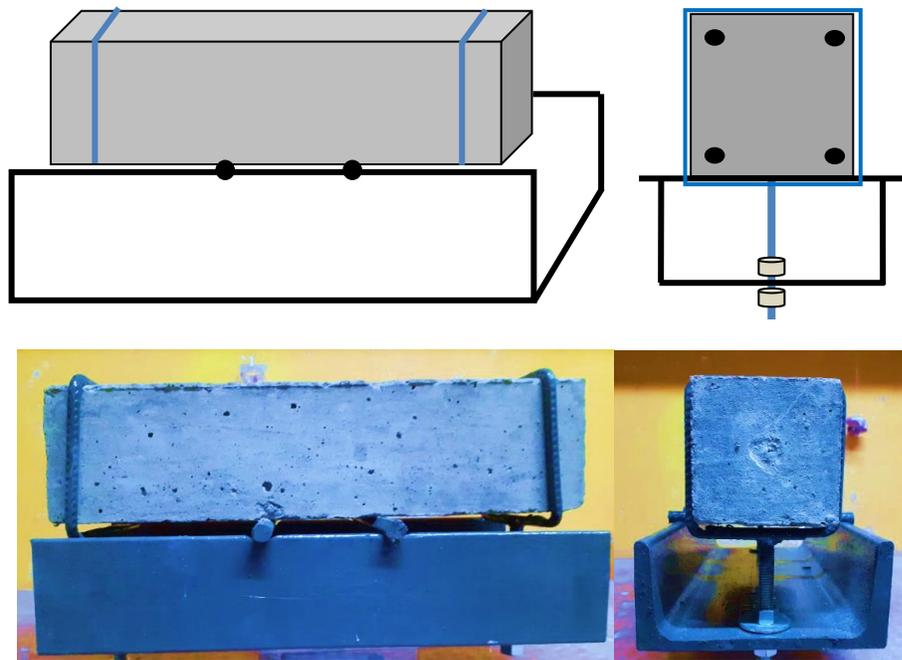


Figura 3.12: Dispositivo para mantener el espesor de fisura constante.

3.8. Microscopia Óptica

Para el estudio de la influencia del tipo de agregado y la zona ITZ en la velocidad de carbonatación, se realizaron estudios sobre secciones delgadas de hormigones elaborados con tres tipos de agregado grueso, HNG50 (piedra partida granítica), HNQ50 (piedra partida cuarcítica) y HNCR50 (canto rodado), manteniendo fijo el tamaño de agregado y los agregados finos.

Se utilizó un estereomicroscopio o lupa binocular (Olympus SZ-61) y un microscopio petrográfico (Olympus, BH-2 UMA), que se encuentra en el área de Ligantes Hidráulicos del LEMIT. El análisis de fisuras de los hormigones se realizó con un microscopio óptico Leica

M4500 P LED con luz UV incidente (epifluorescencia), del Instituto CICTERRA de la Universidad Nacional de Córdoba, Argentina. Figura 3.13.

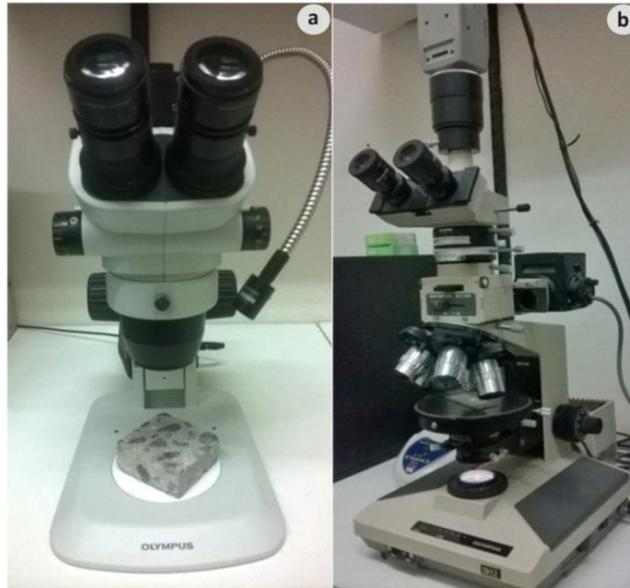


Figura 3.13: (a) Sección de hormigón observada con lupa binocular o esteromicroscopio. (b) Sección delgada de hormigón observada con microscopio petrográfico.

La norma ASTM C 856 [ASTM C 856, 2017], que ofrece especificaciones sobre el examen petrográfico de hormigón endurecido, desgraciadamente, hasta el presente no tiene su homóloga IRAM. La norma consiste en analizar muestras de hormigones, mediante el uso de esteromicroscopio o lupa binocular, microscopio petrográfico y otras técnicas complementarias (fluorescencia, MEB-EDS, DRX).

Para el estudio del hormigón, se indican las observaciones fundamentales a realizarse en la inspección visual, con esteromicroscopio y con microscopio petrográfico. Con esteromicroscopio se pueden realizar observaciones precisas sobre el hormigón, ya que se trabaja con luz incidente artificial y aumentos de 7x a 70x o incluso mayores. En las Figuras 3.14 y 3.15 se observan imágenes tomadas con una lupa binocular y un microscopio petrográfico de una muestra de hormigón.

De los agregados se describen los tipos litológicos y mineralogía (dependiendo del tamaño cristalino), al igual que su fabricación, textura superficial, tamaño, forma, distribución en la pasta de cemento, entre otras. De la pasta de cemento, además de la coloración, se puede evaluar la ITZ pasta-agregado, presencia de fisuras y de adiciones minerales y

contaminaciones (si son reconocibles bajo estas magnificaciones). Es importante, la observación de poros y fisuras que se hallen presentes, tanto en la pasta de cemento e ITZ, para poder caracterizar los problemas estructurales y de ataques externos.

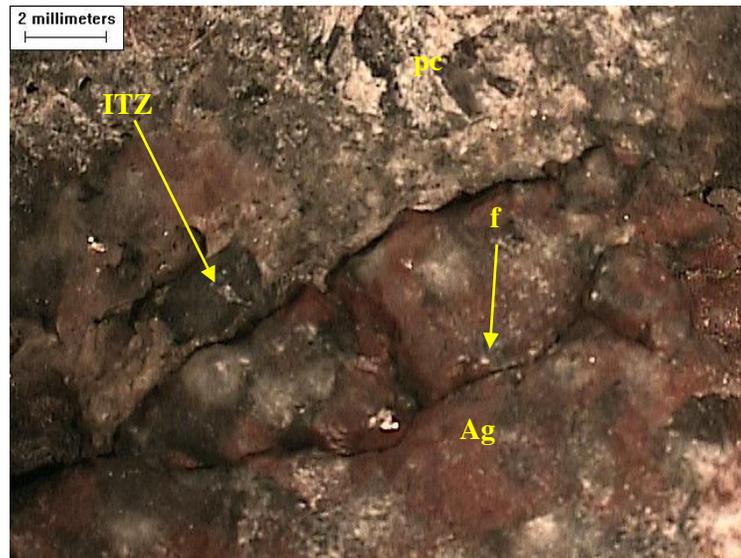


Figura 3.14: Imagen con lupa binocular (LEMIT). Se observa la zona de interfaz (ITZ) entre el agregado grueso (Ag) y la pasta de cemento. El agregado está fracturado (f). (7X)



Figura 3.15: Imagen al microscopio (LEMIT). Se observa en los extremos de la imagen dos agregados gruesos (Ag) y en medio la pasta de cemento (pc) que los separa. Pequeña fisura (fs) que conecta ambos agregados. La interfaz pasta-agregado se aprecia carbonatada. Observación con polarizadores cruzados (50X).

En cuanto al estudio del hormigón, mediante microscopio petrográfico, los agregados se observaron en cuanto a su mineralogía, textura, fábrica, si son variables u homogéneos, gradación, tamaño de grano y naturaleza de los límites cristalinos o entre granos del agregado. Es de interés, la observación del estado de unión con la matriz, zona ITZ, además, de las fisuras periféricas dentro de los bordes de grano del agregado y/o fisuras internas y/o microfisuras generales.

El microscopio de fluorescencia utiliza luz incidente (o reflejada) UV, de alta intensidad. Las secciones delgadas se preparan con resina epoxi, a la cual se le agrega un tinte amarillo fluorescente, que responde a la luz UV emitiendo fluorescencia. La luz UV es producida por una lámpara de vapor de mercurio de alta presión. También se utiliza un filtro, para limitar la luz incidente a un rango de longitudes de onda determinado, para producir la máxima fluorescencia [Poole and Sims, 2016].

Es importante destacar que el uso del procesamiento de imágenes es útil en la determinación de la longitud y ancho de las fisuras, para realizar el cálculo del área y densidad de fisuras sobre secciones delgadas. Si las fisuras tienen un espesor medible con el microscopio, es posible determinar el área fisurada que suele ser más representativa que la densidad de fisuras [Madsen et al., 2017; Cohelo dos Santos, 2018].

3.9. Geometría de probetas y técnicas de caracterización

Para el programa experimental se elaboran probetas de hormigón, mortero y pasta de distintas dimensiones y en cantidades diferenciadas. En total se elaboraron unas 400 probetas, en la Tabla 3.8 se presentan las características geométricas de las probetas y las dosificaciones utilizadas.

En cuanto a la caracterización y análisis de las probetas se emplearon distintas técnicas en función de los parámetros a determinar se seleccionó el tipo de material más acorde (hormigón, mortero o pasta), en la Tabla 3.9 se presentan las técnicas de análisis y caracterización utilizadas en los distintos hormigones estudiados.

Tabla 3.8: Características geométricas y dosificación de las probetas.

Geometría	Dimensiones (mm)	Material	Razón a/mc	Tipo de cemento
Cilíndrica	Ø 100 - h 200 Ø 150 - h 300	Hormigón	0,40	CPN
			0,50	CPF
			0,60	CPC CPP
Prismática*	70x70x280	Hormigón	0,50	CPN
Prismática	40x40x160	Mortero	0,40	CPN
			0,50	+
			0,50	adiciones
Prismática	10x10x40	Pasta	0,50	CPN
				CPF
				CPC
				CPP
Cilíndrica	25x100	Pasta	0,50	CPN
				CPF
				CPC
				CPP

*Con armadura de refuerzo

Tabla 3.9: Técnicas de análisis y caracterización.

Técnicas de análisis	Hormigones										Morteros	Pastas
	HNe	HN40	HN50	HN60	HC 50	HF 50	HP 50	HNG	HNQ	HNCR		
Resist. Compr.	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
Porosid. abierta	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
Porosid.efectiva	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
Abs. y densidad	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
Absorc. capilar	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
Carbonat.nat.	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
Carbonat.acel.	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
pH c/fenolftal.	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
DRX												X
TGA-DTA											X	
Pérdida calcinación											X	
Reserva alcalina											X	X
pH solución de poro												X
Fisuración			X									
Microscopia óptica								X	X	X		

3.10. Conclusiones

En este capítulo se presenta el programa experimental y las técnicas de estudio empleadas en este trabajo de Tesis, las principales características del mismo pueden resumirse de la siguiente manera:

- Se estudiaron hormigones elaborados con agregados finos y gruesos naturales. Como materiales cementicios se emplearon CPN, CPC, CPF y CPP con distintas relaciones a/mc. Todos los hormigones fueron curados en cámara húmeda durante 28 días. No se empleó ningún aditivo químico reductor de agua.

- También se elaboraron morteros con arena natural y como materiales cementicios se empleó un CPN con distintas relaciones a/mc y con reemplazos parciales en peso de 30 % de ceniza volante y de puzolana, por 20 % de filler cálcico y por 60 % de escoria de alto horno manteniendo una ración a/mc de 0,50. El curado se realizó durante 28 y 90 días en cámara húmeda. Además, se confeccionaron pastas de cemento elaboradas con material cementicio (CPN, CPF, CPC y CPP), con una relación a/mc de 0,50 y el curado fue a 28 y 90 días.
- Se analizaron las técnicas más adecuadas para evaluar los factores que atenúan la velocidad del proceso de carbonatación natural y acelerada del hormigón. Se juzgó como más conveniente para el ensayo de carbonatación acelerada, adoptar los siguientes parámetros ambientales: Temperatura 20 ± 2 °C, HR $60 \pm 5\%$ y una concentración de CO_2 de $4 \pm 0,2$ %. Como técnica para la determinación del pH en solución de poros, se considera que la extracción mediante compresión de la muestra resulta más adecuada. También la técnica de microscopio de fluorescencia se estima que es la más apropiada para determinar el área de fisuras en la zona ITZ.
- Sobre las muestras de hormigón endurecido se realizaron ensayos de resistencia a compresión, velocidad de succión capilar, porosidad, porosidad efectiva, absorción de agua, densidad saturada y superficie seca, profundidad de carbonatación natural a distintos tiempos de exposición (0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6 años) y con el ensayo acelerado, carbonatación de hormigones fisurados por sollicitación mecánica y microscopía por fluorescencia.
- En los morteros endurecidos se efectuaron ensayos de resistencia a compresión, densidad saturada y superficie seca, densidad seca, velocidad de succión capilar, profundidad de carbonatación natural y acelerada, determinación de la reserva alcalina, termogravimetría (TGA) y pérdida gradual por calcinación.
- Sobre las muestras de pastas cementicias, se realizaron los ensayos de determinación del pH en solución de poros, cálculo de reserva alcalina y DRX para evaluar las fases cristalinas antes y después de la carbonatación.
- Por último, para la caracterización de las atmósferas se realizaron mediciones de la concentración del CO_2 en ambiente urbano y rural, se efectuaron mediciones en la ciudad de La Plata, distintas ciudades de la Provincia de Buenos Aires, la Ciudad Autónoma de Buenos Aires y en ciudades de otras provincias de Argentina (Córdoba, Jujuy, Entre Ríos, Mendoza, Santa Fe, Misiones).

- Las precipitaciones, la cantidad de días de lluvia y las humedades relativas correspondientes al ambiente de exposición de la ciudad de La Plata fueron obtenidas de registros aportados por el Servicio Meteorológico Nacional durante el período 2013-2019.

Capítulo 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se presentan los resultados de las experiencias y estudios de campos realizados con el análisis y correspondiente discusión.

PROPIEDADES DE HORMIGONES Y MORTEROS

4.1. Resistencia a Compresión

4.1.1. Hormigones

En la Tabla 4.1, se muestran los niveles resistentes de las series de hormigones evaluados que fueron dosificados por un diseño de durabilidad, además se presentan la absorción en inmersión de agua a 24 hs y la porosidad total. Los niveles de resistencia alcanzados por las series de hormigones a la edad de 28 días de curado y de acuerdo a la relación a/mc permiten considerarlos como aptos para ambientes de exposición clase A2 y A3 de acuerdo a lo prescripto por el CIRSOC 201 [CIRSOC 201 2005].

Tabla 4.1: Propiedades de las series de hormigones evaluados

Propiedades	HNc	HN40	HN50	HN60	HC50	HF50	HP50	HNG	HNQ	HNCR
Resistencia (MPa)	38,7	46,3	42,9	35,1	40,1	39,6	40,6	42,1	41,8	40,1
Absorción de agua (%)	3,85	3,71	3,83	3,97	4,13	4,73	4,55	4,58	4,42	4,31
Porosidad Total (%)	9,4	8,7	8,9	10,1	9,2	9,1	9,7	8,9	9,5	9,7

Para modificar la relación a/mc de la serie HN, no se ha seguido la práctica habitual consistente en variar el contenido unitario de cemento, en todos los casos se ha corregido el contenido de agua. El criterio adoptado permite simplificar las variables del material que inciden en la carbonatación ya que si se hubiera reducido el contenido de cemento se hubiera reducido el contenido de Ralc. sumado a las propiedades que originan la relación a/mc.

Considerando la influencia de la razón a/mc en el desarrollo de la resistencia, era de esperar que el HN40 presentara el nivel resistente más elevado de las series, situación que se verificó en las experiencias realizadas ya que la resistencia HN40 es mayor que la correspondiente al HN50, Figura 4.1.

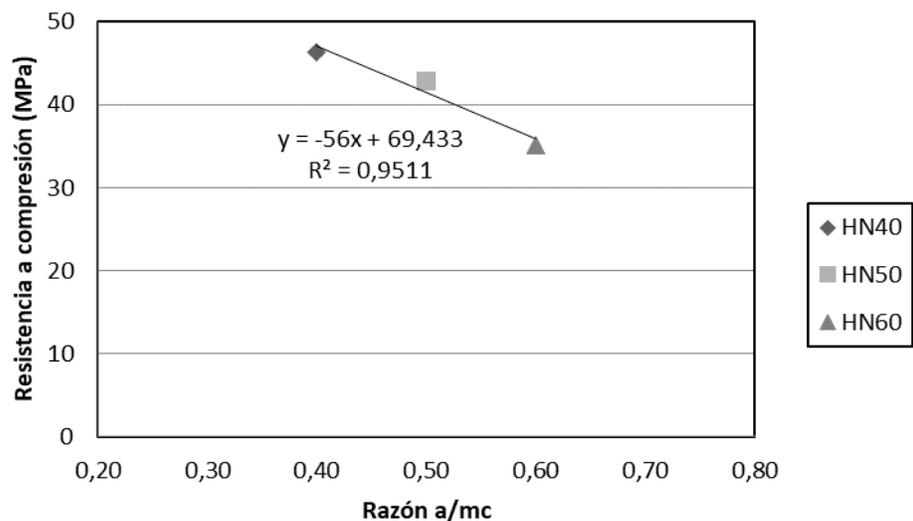


Figura 4.1: Resistencia a compresión según razón a/mc.

En la figura 4.2 se presentan los niveles resistentes de las series de hormigones HN50, HC50, HP50 y HF50. Puede destacarse que los hormigones elaborados con CPN, HN40 y HN50 presentan mayor nivel resistente respecto a las series de hormigones con distintos cementos HC50, HP50 y HF50, siendo el HF el de menor resistencia a la compresión. El nivel resistente de las series de hormigones con adiciones minerales puzolánicas presenta un valor a la edad de 28 días de curado similar a la serie HN50 aunque es de esperar que estos valores lo sobrepasen a edades tardías debido a las reacciones puzolánicas. En todos los casos deben ser considerados como aptos para los ambientes de exposición A2 y A3 indicados en CIRSOC 201,

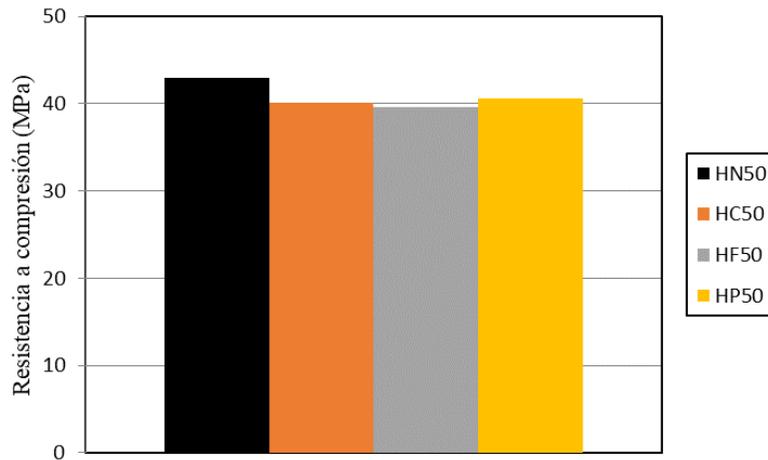


Figura 4.2. Resistencia a compresión de las series de hormigones con distintos cementos

En la Figura 4.3 se puede observar la influencia del contenido unitario de cemento en el desarrollo de la resistencia mecánica, el HN50 posee 332 kg/m^3 en el caso del hormigón HNC el contenido cemento fue de 280 kg/m^3 , contenido mínimo prescripto por el CIRSOC, nótese que a pesar de poseer ambas series una razón a/mc similar el nivel resistente resultó mayor en HN50 debido a un mayor contenido de pasta. Ambas series resultan conformes para los ambientes A2 y A3, CIRSOC 201. No se informa el ajuste por cuadrados mínimos ya que el mismo adopta un valor igual a 1 al corresponder sólo a 2 valores.

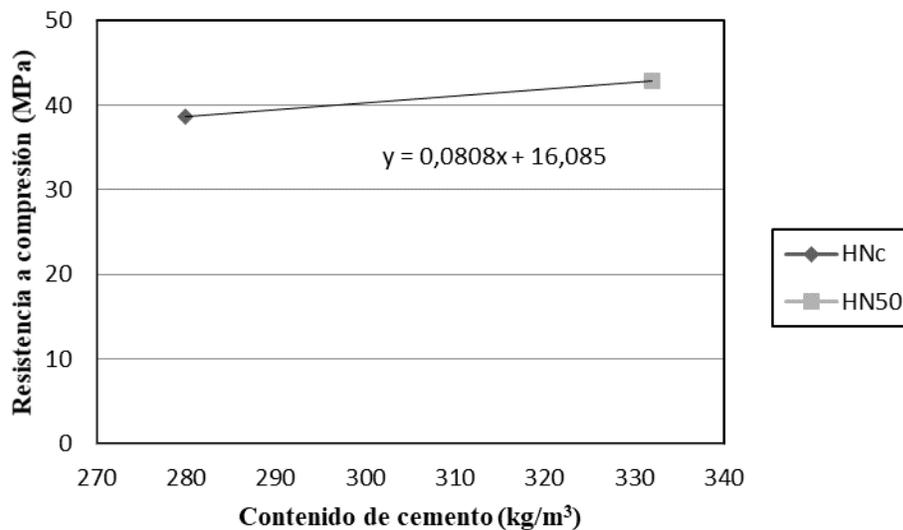


Figura 4.3: Contenido unitario de cemento y resistencia a compresión.

En los hormigones elaborados con distintos tipos de agregado grueso, se observa una leve disminución de la resistencia cuando se emplea canto rodado HCR en lugar de piedra partida granítica o cuarcítica HNG y HNQ, esta diferencia de resistencia puede ser atribuida a fallas de adherencia debido a la menor resistencia de la zona ITZ con respecto a la de los agregados triturados. Finalmente, los hormigones HNG y HNQ presentan niveles resistentes equivalentes (Ver Figura 4.4). De acuerdo a las experiencias realizadas surge que los hormigones con distinto agregado grueso, HNG, HNQ y HNCR, podrían ser empleados en ambientes A2 y A3 según lo prescrito por el CIRSOC 201 de acuerdo al nivel resistente mínimo que solicita para dichos ambientes.

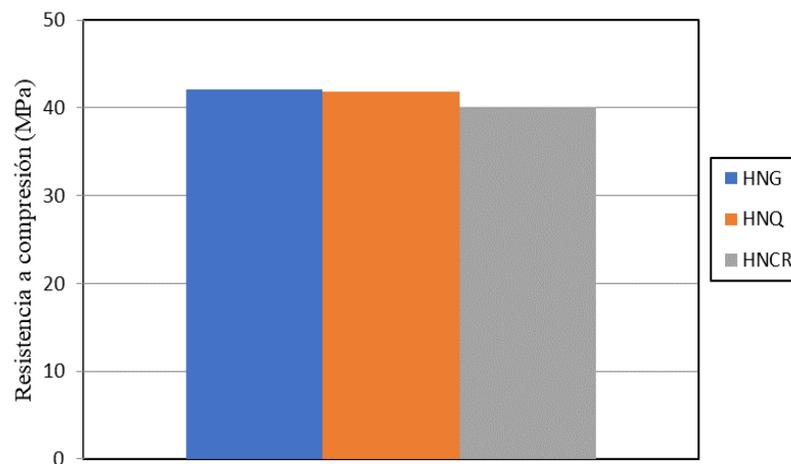


Figura 4.4: Resistencia a compresión de hormigones con distinto agregado grueso.

4.1.2. Morteros

En la Fig. 4.5 se muestran las clases resistentes de todas las series de morteros con 28 y 90 días de curado, se verifica un incremento conforme al tiempo de curado. Son notorios los efectos de las adiciones activas a edades tardías, 90 días de curado, los mayores incrementos se observan en los morteros MP30 y MCV30, del orden de 32% y 22% respectivamente de acuerdo al nivel alcanzado a los 28 días. El mortero ME60 con reemplazo de escoria presenta un incremento casi similar al del mortero patrón MCPN, alrededor del 17 % mientras que el mortero con reemplazo de filler presenta un mínimo incremento, del orden del 2%.

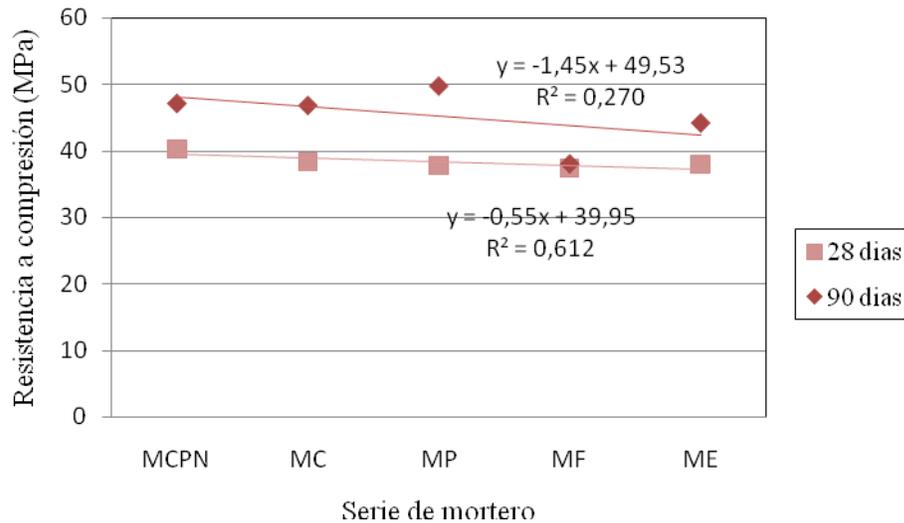


Figura 4.5: Resistencia a compresión de las series de morteros a 28 y 90 días de curado.

Se confirma que las adiciones con la evolución de la hidratación por la edad de curado, han desarrollado el efecto puzolánico originando estructuras más densas situación que se confirma por los valores de densidad seca, Tabla 4.2.

Tabla 4.2: Densidad seca de morteros

Curado (días)	Mortero				
	MCPN50	MCV30	MP30	MF20	ME60
	Densidad seca (kg/m ³)				
28	2,072	2,057	2,048	2,068	2,082
90	2,110	2,110	2,060	2,140	2,083

Por su parte la relación a/mc tiene influencias significativas sobre el desarrollo de resistencia en la serie de morteros MCPN, la serie MCPN40 desarrolla mayor resistencia a la edad de 28 y 90 días que la MCPN50 y MCPN60, esta última presenta el nivel resistente más bajo. A edad temprana no se aprecia una diferencia apreciable entre la resistencia de los morteros MCPN40 y MCPN50 pero a edades tardías esta diferencia es más notable, por la cual prolongar el tiempo de curado origina una mayor hidratación, por lo tanto una mayor resistencia, en la serie de MCPN40, Figura 4.6.

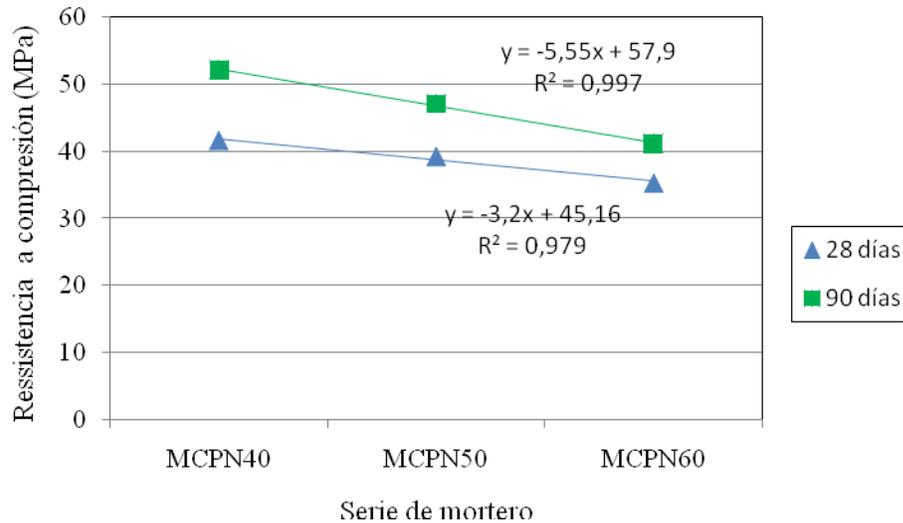


Figura 4.6: Resistencia a compresión de las series de morteros CPN a 28 y 90 días de curado en función de la relación a/mc.

4.2. Velocidad y Capacidad de Succión Capilar

En las Figuras 4.7 a 4.10 se presentan los resultados de la succión capilar de las series de hormigones de distinta razón a/mc HN40, HN50, HN60, distinto contenido unitario de cemento HN50 y HNC, con distinto tipo de cemento HN50, HP50, HC50 y HF50 y los elaborados con distinto tipo de agregado HNG, HNQ y HCR.

Puede observarse que las velocidades de succión capilar en todas las series de hormigones presentan valores bajos respecto al límite especificado en el Reglamento CIRSOC 201, el hormigón HN60 supera el valor límite de $4 \text{ g/m}^2 \cdot \text{s}^{0.5}$. El mayor contenido unitario de cemento de la serie de hormigón HN50 presenta menor velocidad de succión capilar respecto al hormigón HNC con el contenido de cemento 280 kg/m^3 , mínimo contenido de cemento especificado por el CIRSOC 201, Figura 4.7, efecto originado por un mayor contenido de productos hidratados que forman una estructura de poros más densa y tortuosa.

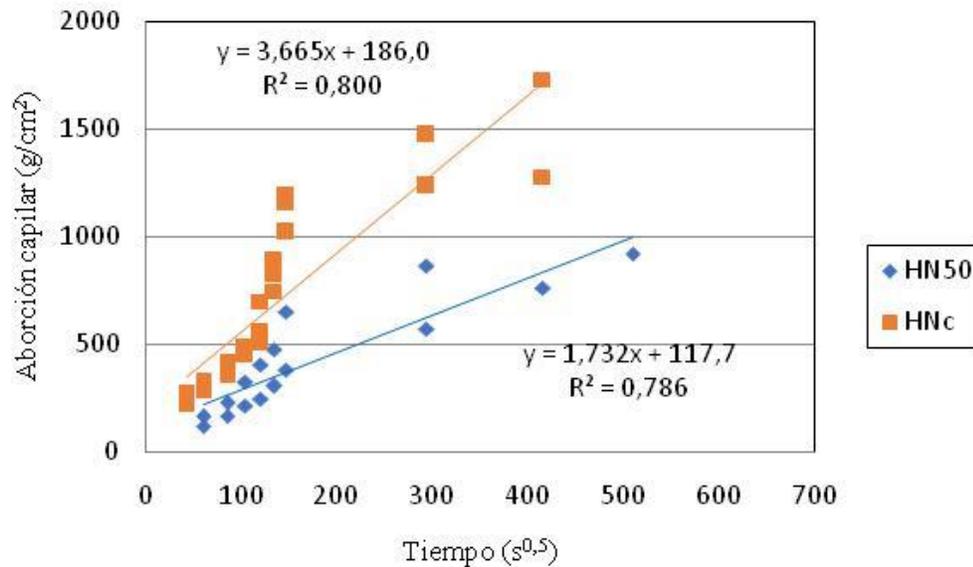


Figura 4.7: Velocidad de succión capilar y contenido unitario de cemento.

En la Figura 4.8 se verifica que existe una correlación consistente entre velocidad de succión capilar y la razón a/mc en la serie de hormigones HN40, HN50 y HN60, la menor velocidad la presenta el hormigón HN40, puede plantearse que el menor contenido de agua ha originado una estructura porosa capilar más densa y tortuosa, efecto inverso al originado en la serie HN60 cuya velocidad supera el límite prescripto por el Reglamento CIRSOC 201.

En cuanto al tipo de cemento en la Figura 4.9 se verifica que las series de hormigones HN50, HC50, HP50 presentan velocidades similares, el hormigón HP50 presenta la menor velocidad esto puede atribuirse a los efectos puzolánicos de las adiciones. La velocidad de succión capilar de la serie HF50 resulta elevada respecto a las series con otros cementos, pero es sensiblemente menor a la velocidad límite prescripta por el CIRSOC 201.

Comparando las series de hormigones con distinto tipo de agregado en la Figura 4.10 se aprecia una leve diferenciación en las velocidades de succión capilar. Los hormigones con agregado granítico y cuarcítico presentan velocidades similares; la poca diferencia puede atribuirse a la mayor porosidad y absorción del agregado cuarcítico respecto al granítico. El hormigón elaborado con canto rodado silíceo, HNCR, presenta el menor desempeño frente al mecanismo de transporte, esto puede ser atribuible a la textura lisa que origina una interfaz con menor adherencia. Los agregados cuarcítico y granítico poseen textura irregular y rugosa,

lo que incrementa la calidad de la interfaz como así también origina una tortuosidad que dificulta el transporte de agresivos.

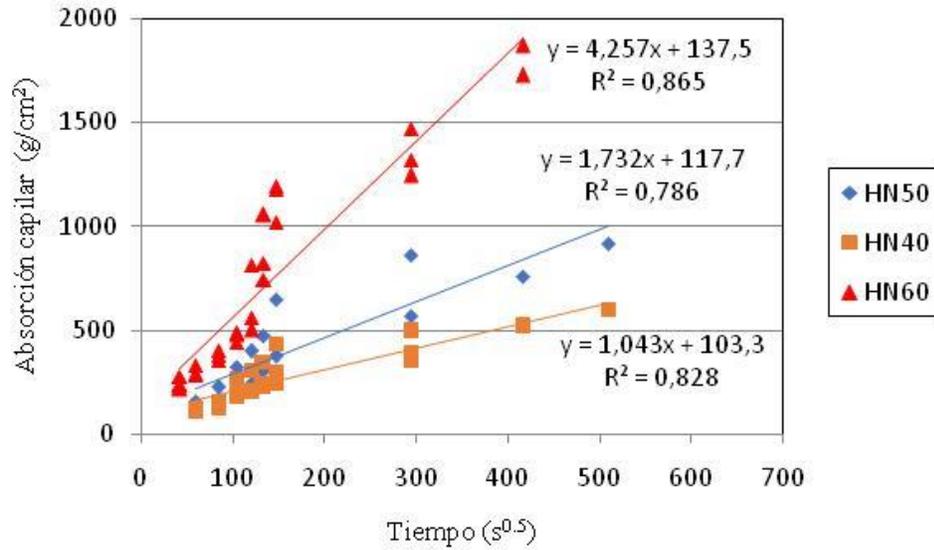


Figura 4.8: Velocidad de succión capilar y razón a/mc.

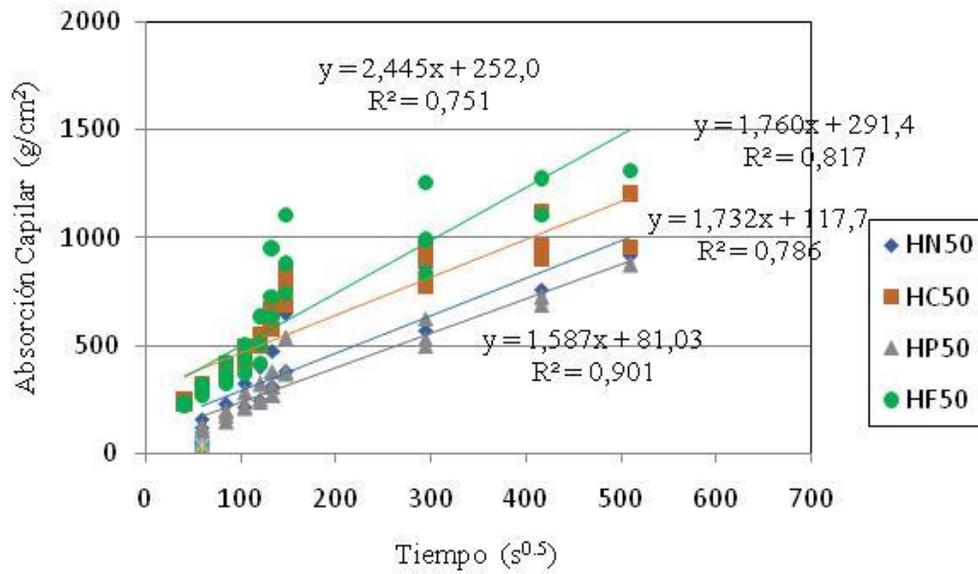


Figura 4.9: Velocidad de succión capilar en función del tipo de cemento.

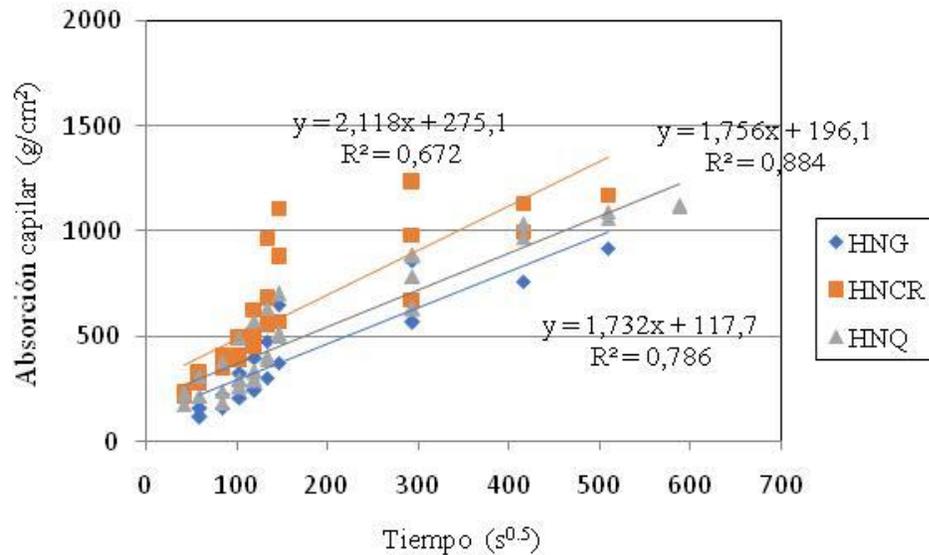


Figura 4.10: Velocidad de succión capilar en función del tipo de agregado grueso.

Teniendo en cuenta que la velocidad de carbonatación resulta mayor en hormigones semisaturados ya que para la reacción del CO₂ con los productos hidratados es necesaria la presencia de agua en la red de poros, entonces, el parámetro de succión capilar indicaría el comportamiento potencial frente al fenómeno de carbonatación a pesar que el procedimiento del ensayo puede resultar cuestionable en algunos aspectos. A nivel internacional, algunos reglamentos y normas incorporan este parámetro para ambientes de corrosión por carbonatación.

Puede plantearse a partir de los resultados obtenidos que la velocidad de succión capilar puede emplearse como parámetro representativo no sólo para evaluar la calidad de un hormigón sino también para calificar el desempeño durable de hormigones emplazados en ambientes de exposición por carbonatación como las clases A2 y A3 especificadas en el CIRSOC 201. Hormigones con bajas velocidades de succión capilar presentan una resistencia a la carbonatación aceptable, dependiendo la velocidad del proceso de los parámetros ambientales, concentración de CO₂, precipitaciones y humedad relativa.

4.3. Porosidad

4.3.1. Porosidad Total

En la Tabla 4.3 se informan la porosidad total de las probetas de hormigón antes y después de ser carbonatadas con el ensayo acelerado. Lo primero que puede observarse en la Tabla es que en todos los casos la porosidad disminuye después del proceso de carbonatación.

Tabla 4.3 Porosidad total de series de hormigones

Serie	Porosidad (%)	
	Sin Carbonatar	Carbonatado
HN40	8,81	7,40
HN50	8,93	6,97
HN60	10,2	7,04
HNc	9,1	6,83
HP50	10,6	8,06
HF50	9,98	7,68
HC50	10,5	7,98
HNG	9	6,84
HNQ	9,7	7,18
HNCR	9,2	7,18

La porosidad inicial, antes de carbonatar, disminuye a medida que disminuye la razón a/mc, la serie HN40 presenta la menor porosidad. Por su parte la porosidad de los hormigones con cementos adicionados es elevada respecto al hormigón HN50, elaborado con cemento pórtland normal. En el caso de la porosidad de las series con distintos agregados, el HNQ presenta una mayor porosidad que el HNG y HNCR, esto resulta consistente con la porosidad de los agregados, ya que el agregado cuarcítico presenta una mayor absorción respecto al agregado granítico y el canto rodado silíceo, Figura 4.11

La carbonatación origina una disminución de la porosidad en todas las series de hormigones en valores comprendidos entre 16 % y 31 %, la menor reducción se observa en la HN40 16 % mientras que la mayor la presentó la serie HN60, 31%.

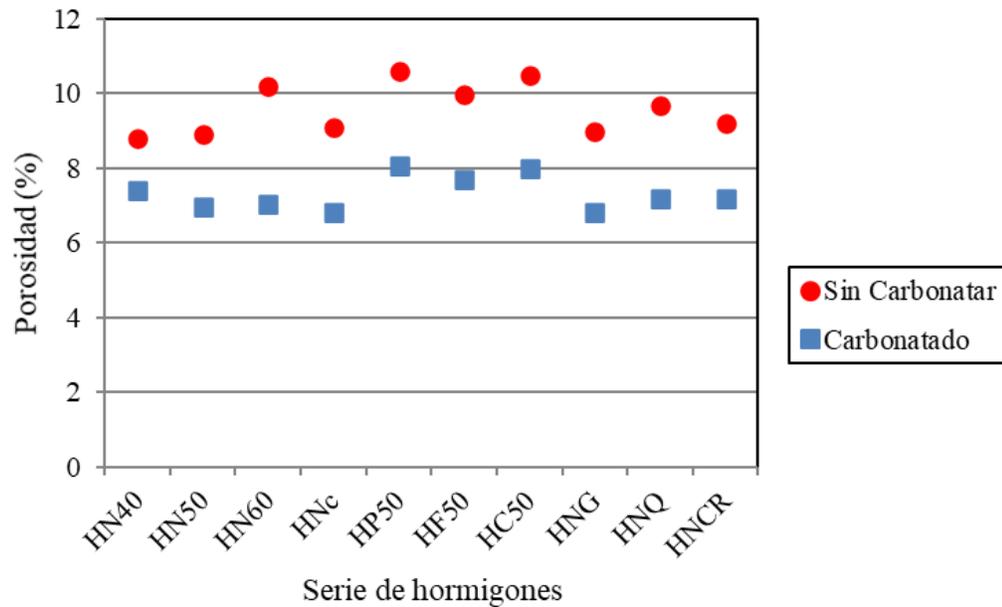


Figura 4.11: Porosidad total antes y después de la carbonatación

4.3.2. Porosidad capilar o efectiva

Está ampliamente demostrado que en el proceso de difusión de CO_2 en el hormigón no toda la porosidad participa, por lo cual la determinación de la porosidad total indica la calidad del hormigón, pero no es representativa del fenómeno de carbonatación. Entonces resulta de interés conocer la porosidad capilar o efectiva que sí representaría la fracción de poros que participa en el transporte de agresivos.

En la Tabla 4.4 se presentan los valores promedio de porosidad efectiva de las series de hormigones y su desviación estándar. Los datos corresponden al promedio de como mínimo de tres (3) determinaciones para cada una de las series de hormigones. Pueden apreciarse variaciones significativas si se comparan las series de hormigones con razones a/mc y las del contenido unitario de cemento diferente.

En el caso de las series de hormigones con distinto tipo de agregados, el hormigón elaborado con canto rodado silíceo HNCR presenta la mayor porosidad, esta elevación puede ser atribuida a la textura superficial lisa que origina una interfaz más porosa. En cuanto a la serie de hormigón HPQ posee una porosidad levemente mayor al hormigón con piedra partida

granítica, si bien ambos agregados presentan texturas similares, la variación puede atribuirse a la mayor porosidad del agregado cuarcítico.

Tabla 4.4: Porosidad efectiva de series de hormigones.

	HN40	HN50	HN60	HNc	HP50	HC50	HF50	HNG	HNQ	HNCR
$\epsilon_c(\%)$	13,44	22,39	42,21	34,21	18,81	25,95	31,96	22,39	24,77	30,74
s	1,41	0,76	5,08	2,78	2,61	3,46	0,73	0,76	4,56	2,73

En un análisis más estricto puede observarse en la Figura 4.12 los efectos de la relación a/mc sobre la porosidad capilar donde la serie de hormigón HN60 presenta una mayor porosidad respecto a las series HN50 y HN40 del orden de magnitud de 2 y 3 respectivamente; esto resulta congruente ya que un contenido mayor de agua en la pasta cementicia origina mayor fracción de poros a pesar de un contenido de cemento similar. La serie de hormigón HN40 presenta la menor porosidad efectiva infiriendo este valor que se ha formado una estructura más densa respecto al HN50 y HN60.

Respecto a la influencia del tipo de cemento se verifica la acción que ejercen las adiciones minerales activas sobre la estructura porosa de la pasta evidenciado en la baja porosidad que posee el HP50 respecto al HN50. La serie de hormigón HC50 presenta una porosidad casi del mismo orden que el HN50, mientras que el HF50 es la serie de mayor porosidad, las implicancias pueden atribuirse a que, si bien la adición posee efectos disolutivos, los productos de hidratación pueden resultar menores que los del HP50, HN50 y HC50 respectivamente con lo cual se pueden originar estructuras menos densas y menos tortuosas para el ingreso y transporte de agresivos, Figura 4.11.

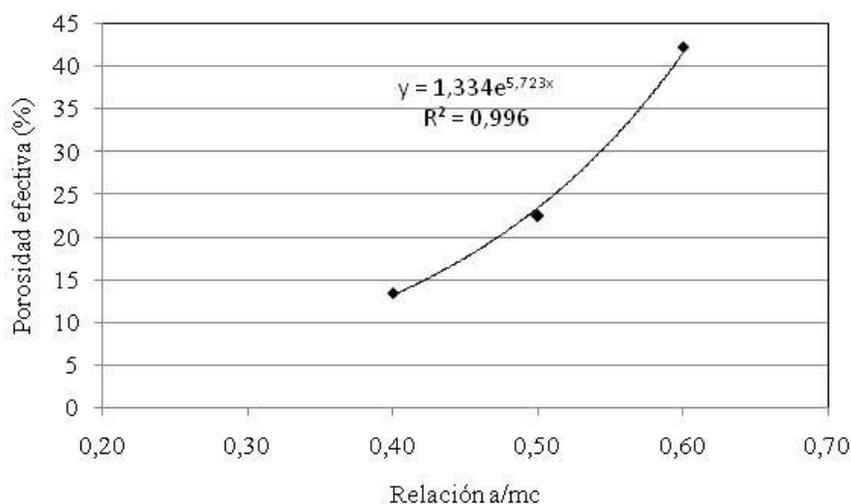


Figura 4.12: Relación de la porosidad efectiva y la relación a/mc

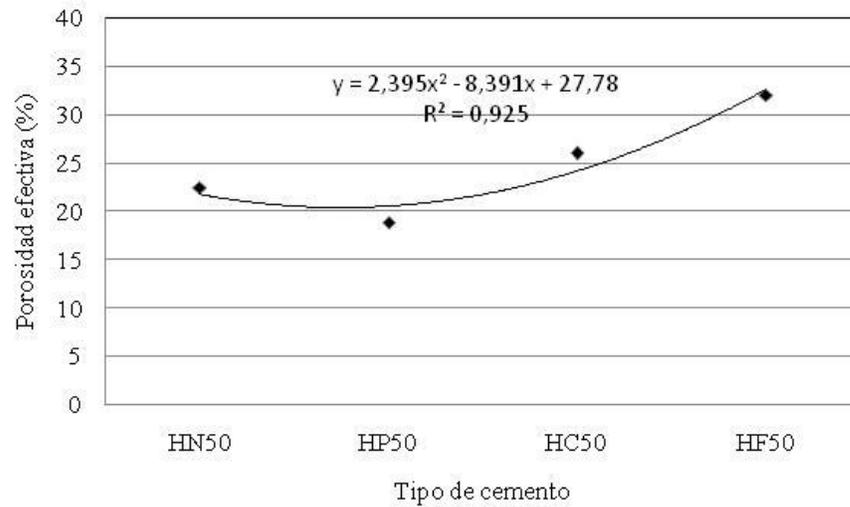


Figura 4.13: Relación de la porosidad efectiva y el tipo de cemento

4.4. Determinación de pH en solución de poro

Mediante la técnica de extracción de solución de poros se determinó el potencial de hidrógeno (pH) en pastas de cementos sin carbonatar y carbonatadas totalmente según el indicador de solución de fenolftaleína. Con la técnica empleada se obtuvieron de 2 a 5 ml de solución de poro realizándose determinaciones sobre 5 discos de cada serie de pasta de cemento. En la Tabla 4.5 se presentan los valores medios de pH y la desviación estándar para las pastas PN, PP, PC, PF.

Tabla 4.5: pH en pastas con distinto cemento

Pasta	Sin Carbonatar		Carbonatadas	
	pH	s	pH	s
PN	12,8	0,17	8,8	0,49
PP	12,4	0,31	9,1	0,26
PC	12,6	0,13	9,0	0,21
PF	12,5	0,16	8,3	0,15

Se observa que independientemente del tipo de cemento, el pH de las pastas sin carbonatar se halla entre 12-13, siendo la pasta con CPN la que presenta el pH algo más

elevado. En las pastas carbonatadas se observan algunas diferencias no muy significativas, ya que la serie con cemento fillerizado presenta menor pH del orden de 8,3 mientras que el resto el valor es próximo a 9, Figura 4.14.

De acuerdo a las experiencias realizadas el pH no varía en forma significativa de acuerdo al tipo de cemento empleado. Se aprecia cierta variación cuando el cemento se carbonata, situación que puede atribuirse a la cantidad de reserva alcalina aportada por cada cemento como se verifica en el ítem siguiente.

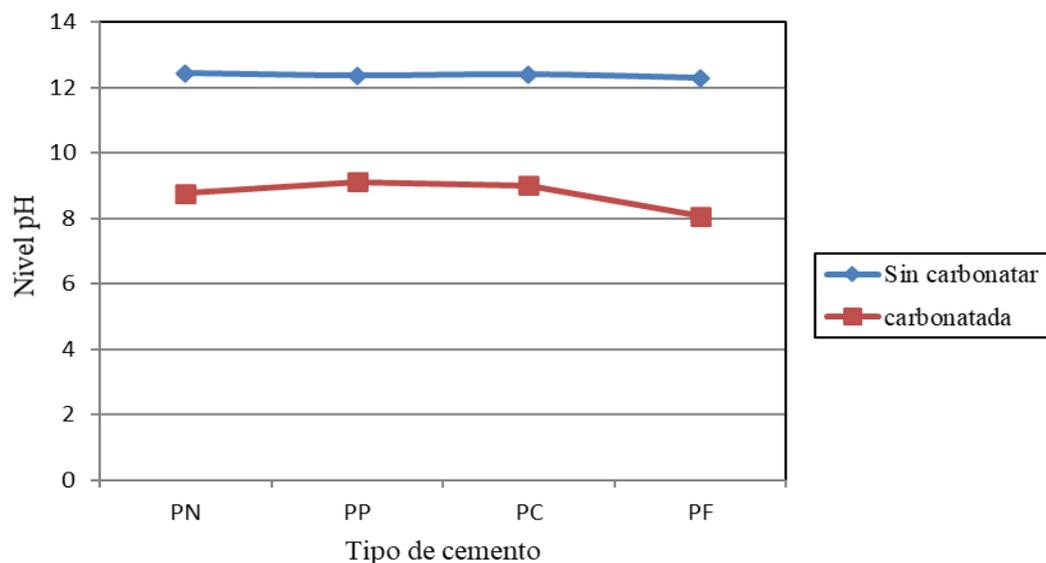


Figura 4.14: Potencial de hidrógeno en pastas de cemento carbonatadas y no carbonatadas

4.5. Reserva alcalina (Ralc)

Las determinaciones de Ralc. se realizaron de acuerdo a la ecuación 3.4., Ralc. hidratada, estos cálculos se efectuaron sobre triplicado de cada pasta de cemento, el valor inferido se expresa por peso de cemento y se correlaciona con el calculado según la ecuación 2.18, Ralc. anhidra que se calcula a partir de la composición química del cemento. Los tipos de cemento empleados para ambos métodos fueron los mismos. En la Figuras 4.15 y 4.16 se presentan los resultados de la Ralc. hidratada y anhidra

Con ambos métodos de determinación se evidencia la misma tendencia, una elevada Ralc que aporta el cemento CPN. El cemento fillerizado por su parte posee la menor Ralc. dado que posee un contenido elevado de Carbonato de Calcio (filler) que, si bien el método de análisis lo registra como sustancia alcalina, esta fracción no participa en la carbonatación, disminuyendo de forma significativa la cantidad de Ralc efectiva. Los cementos con adiciones poseen similares contenidos de Ralc. sensiblemente más bajos que el CPN.

Analizando los métodos empleados, puede plantearse que el modelo de cálculo propuesto por Steinur [Steinur, 1958] el valor de Ralc. si bien parte de la composición química del cemento anhidro determinada a partir de DRX o técnicas analíticas de precisión comprobadas, subestima el contenido de Ralc respecto al del obtenido con el método propuesto por Shah [Shah V. and Bishnoi S., 2018].

En términos prácticos el método de Shah puede resultar más confiable para determinar la Ralc. aunque deberían realizarse estimaciones o determinaciones sobre el CaO que aportan los CaCO_3 presentes en cada cemento para descontarlas en el cálculo final.

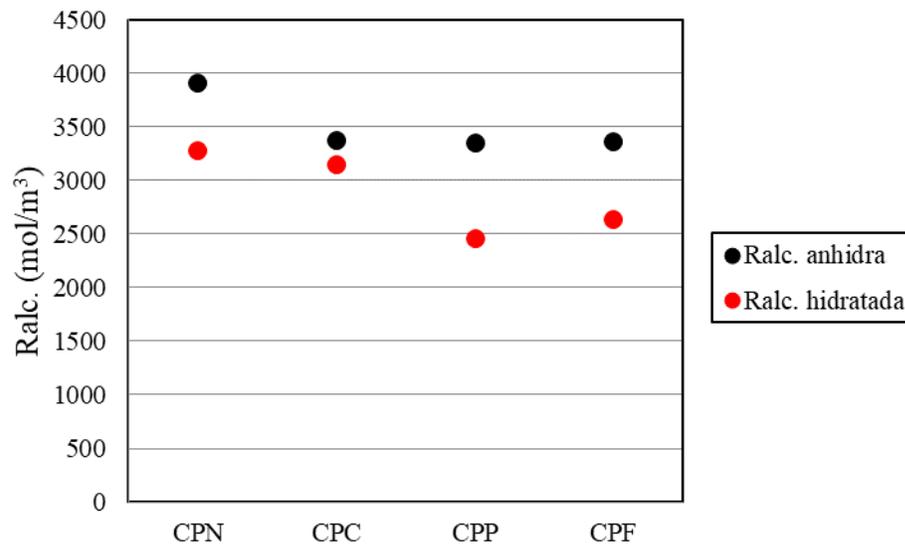


Figura 4.15: Reserva alcalina de cada tipo de cemento.

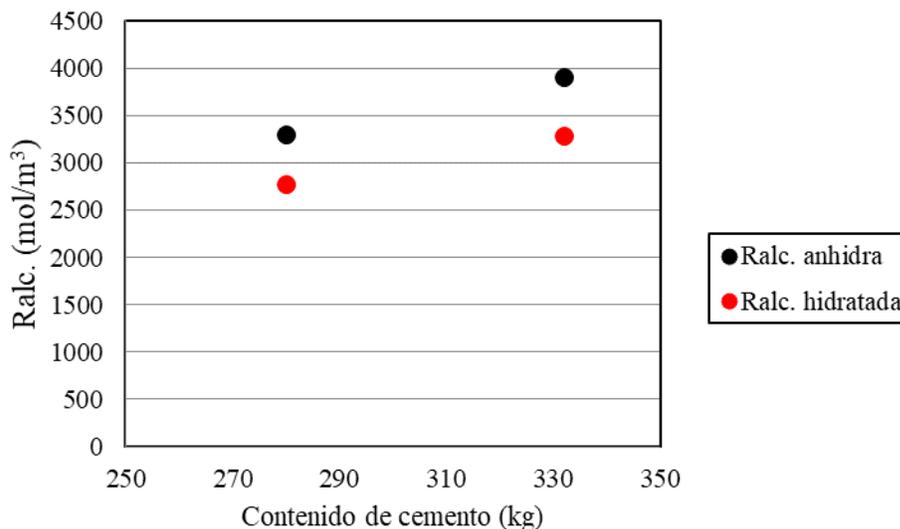


Figura 4.16: Reserva alcalina por contenido de cemento.

4.6. Análisis Termogravimétrico

Mediante el análisis termogravimétrico (TGA) se determinaron las pérdidas de peso en morteros con cemento pórtland normal con distinta razón a/mc MCPN40, MCPN50 y MCPN60. La pérdida de peso del agua de gel (CSH) que corresponde al pico 110 °C - 400 °C, el correspondiente al Ca(OH)₂ pico entre 400 °C - 550 °C y al CO₂ fijado durante la carbonatación (550 °C - 950 °C). En todos los casos debe descontarse el CO₂ que contienen los cementos como carbonatos.

En la Tabla 4.6 se presentan los resultados que corresponden a valores individuales ya que la técnica presenta una buena precisión, pero dados los costos elevados de los insumos, no se realizaron varias determinaciones para obtener valores promedios y desviaciones estándar. Los resultados obtenidos sirven para analizar el comportamiento de los productos de hidratación y la fijación de CO₂ formando el carbonato de calcio. Se sometió a la serie de morteros a una carbonatación acelerada durante 168 hs (7 días) con una concentración de CO₂ de 4% en volumen. Las pérdidas de peso determinadas corresponden a gramo de masa de mortero.

Tabla 4.6: Fijación de CO₂ de morteros con CPN

Mortero	Inicial (%)			Final (%)		
	CSH	Ca(OH) ₂	CO ₂	SCH	Ca(OH) ₂	CO ₂
MCPN40	5,8	2,9	5,0	5,7	2,2	5,6
MCPN50	5,7	2,7	5,1	5,7	2,2	6,4
MCPN60	5,3	2,5	4,9	5,2	2,0	6,9

El proceso de carbonatación comienza a agotar el Ca(OH)₂ antes que el CSH, el cual se mantuvo casi constante hasta el final. En cuanto a la fijación de CO₂ la razón a/mc influye en forma significativa ya que en el mortero MCPN40 absorbe menor cantidad de CO₂, debido a la baja porosidad que atenúa la difusión del CO₂ mientras que el mortero MCPN60, razón a/mc más elevada, absorbe mayor cantidad de CO₂. La razón a/mc condiciona la cantidad de CO₂ absorbida y fijada por los morteros, se confirma que a menor razón a/mc 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 a la cantidad mínima de muestra ensayada en estas 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. En las Figuras 4.17 a 4.19 se presentan los termogramas de la serie de morteros antes y después de la carbonatación, pueden observarse los picos de temperatura y las pérdidas de peso.

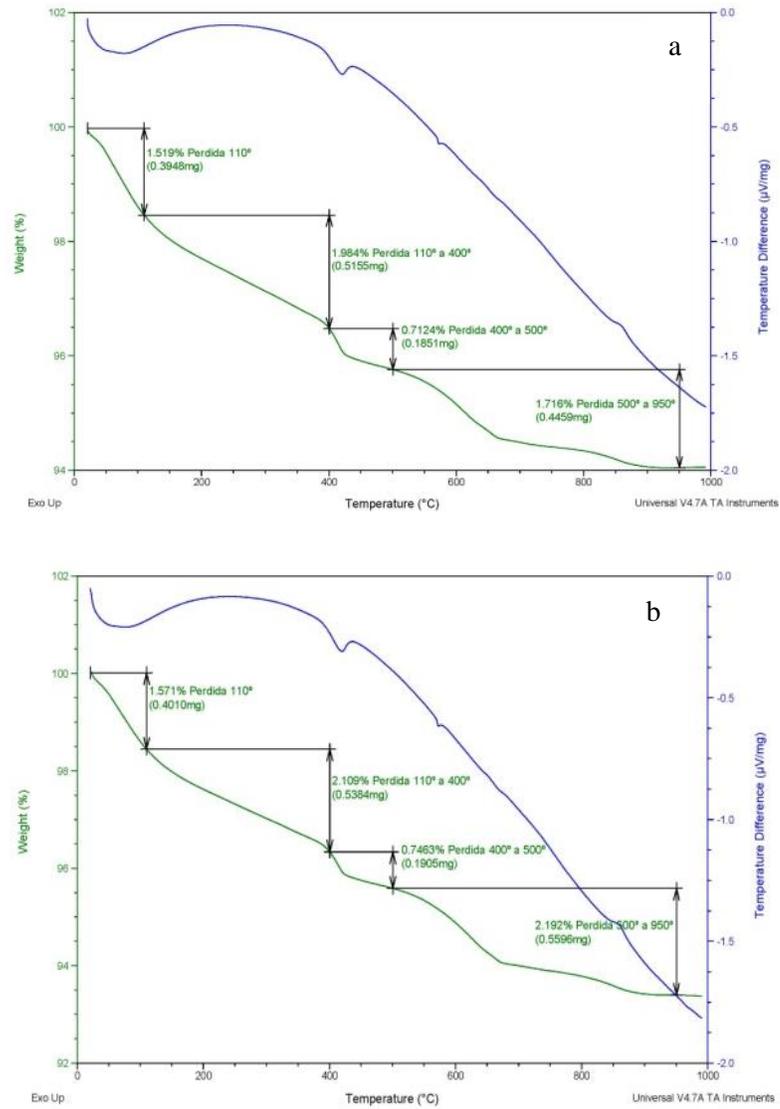


Figura 4.17: Termograma mortero MCPN40 (a) sin carbonatar y (b) carbonatado

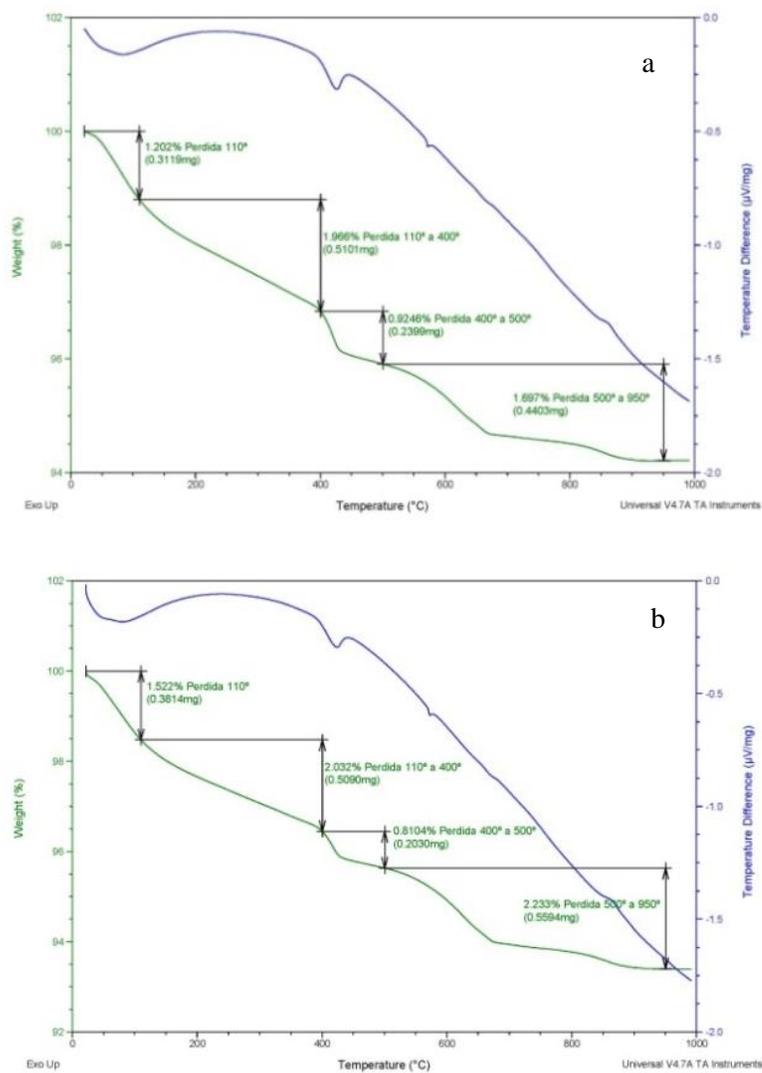


Figura 4.18: Termograma mortero MCPN50 (a) sin carbonatar y (b) carbonatado

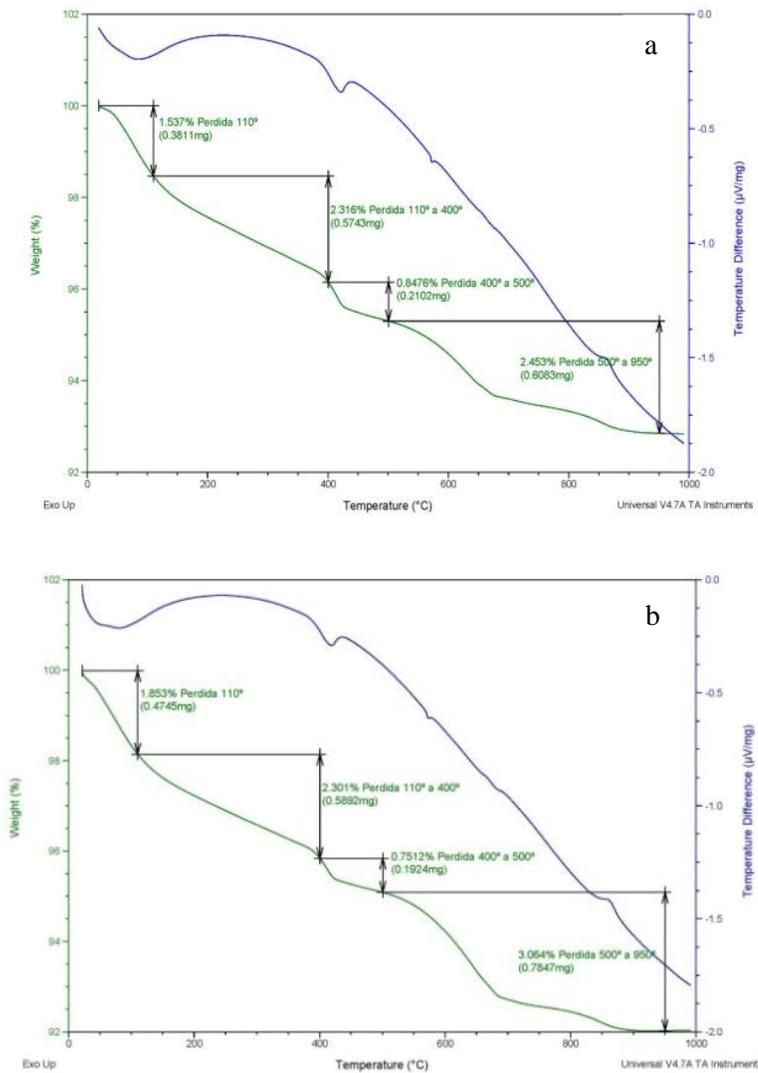


Figura 4.19: Termograma mortero MCPN60 (a) sin carbonatar y (b) carbonatado

4.7. Pérdida gradual por calcinación (PGC)

En este apartado se presentan los resultados de la pérdida gradual por calcinación sobre morteros carbonatados naturalmente en los tres escenarios, protegido y no protegido del agua de lluvia y en el interior a distintos intervalos de tiempo. Para las determinaciones se aserraron rodajas de 5 mm de espesor y se reprodujeron los intervalos de temperatura usados en el TGA,

la determinación se realizó por triplicado. Los resultados corresponden a los valores medios con sus desviaciones estándar, para el intervalo de confianza se utilizó un análisis estadístico basado en una distribución t (con $\alpha = 0.025$). Se calculó el CO₂ fijado, el hidróxido de calcio y CSH presentes en los distintos tiempos de carbonatación.

4.7.1 Fijación de CO₂

Es conocido que durante el proceso de carbonatación el hormigón fija CO₂. En las experiencias realizadas los valores determinados a diferentes tiempos, tanto en los gráficos como en los cálculos, incluyen el CO₂ inicial de los cementos, es decir, el valor a tiempo cero. Todos los porcentajes de CO₂ se refieren a peso de cemento a 950 °C, es decir, sin agua ni carbonato cálcico. En Tabla 4.7 se presentan los promedios máximos de CO₂ absorbido, el tiempo en días necesario para la absorción casi total (t) y el máximo de CO₂ que puede fijar cada serie de mortero según su Ralc.

Tabla 4.7: Máximos de absorción, fijación de CO₂/tiempo (días)

Serie	Máxima Fijación de CO ₂ (%)	Protegido			CO ₂ absorbido No Protegido			Interior		
		%	s	días	%	s	días	%	s	días
MCPN40		44,15	0,61	1460	43,61	0,17	1825	41,43	0,08	730
MCPN50	44,47	43,82	0,49	1095	42,37	0,06	1460	42,19	0,06	730
MCPN60		37,90	0,30	730	40,43	0,16	1095	39,32	0,16	365
MP30	31,89	27,78	0,21	730	31,69	0,13	1095	30,17	0,18	365
MCV30	32,33	31,41	0,42	730	31,97	0,21	1460	32,15	0,12	365
MF20	31,02	29,01	0,31	365	28,78	0,19	730	27,83	0,19	180
ME60	34,80	32,91	0,33	730	32,16	0,12	1095	31,89	0,21	365

En las Figuras 4.20 - 4.22 se grafican los porcentajes del CO₂ absorbidos; cada serie de mortero posee un máximo de fijación de CO₂ en función de la Ralc. Debe indicarse que las determinaciones se realizaban anualmente por lo cual los tiempos máximos en algunas series se alcanzaron en un período intermedio de cada intervalo de tiempo de medición, se presenta, entonces, el tiempo máximo alcanzado más próximo al máximo de absorción de CO₂ de cada serie.

Del análisis de los resultados se verifica que el máximo valor de absorción lo posee la serie de morteros elaborados con CPN respecto a las series con adiciones. La absorción de CO₂ en todas las series de morteros posee una misma tendencia respecto a la evolución en el tiempo. La relación a/mc influye en forma significativa en la velocidad de fijación de CO₂ ya que al poseer el mismo contenido de cemento los tiempos varían, puede observarse que el MCPN40 relación a/mc 0,40 posee menor velocidad respecto al MCPN50 y MCPN60, ya que en ambiente exterior protegido para llegar al máximo precisa 1460 días mientras que el MCPN60 730 días y el MCPN50 1095 días. La tendencia se observa en los tres escenarios de exposición. Complementariamente puede existir una leve atenuación de la velocidad de absorción debido al efecto de la porosidad capilar de cada serie.

En cuanto a los tipos de cementos se observa una atenuación en las velocidades de fijación debido a una disminución del máximo a absorber por cada cemento, siendo notorios los incrementos de la velocidad en las series de morteros que poseen los máximos de CO₂ más bajos, por ejemplo, el MF20 necesita menos tiempo para agotar toda la capacidad de fijación en los escenarios protegido de la lluvia y el interior (365 y 180 días respectivamente).

Por último, las velocidades de fijación también se ven modificadas por el escenario de exposición, es apreciable la disminución en el escenario no protegido; los ciclos de mojado y secado dan origen a una superficie saturada lo cual dificulta la difusión del CO₂, precisando, entonces, un mayor tiempo. En el escenario interior se incrementan notoriamente las velocidades de fijación de CO₂ de todas las series de morteros debido, casi con seguridad, a la elevada concentración del CO₂ ppmv y a la no saturación de los poros por agua de lluvia, agotándose el Ca(OH)₂ antes del año en todas las series, salvo en los casos de las series CPN40 y CPN50 que llegan a los 2 años.

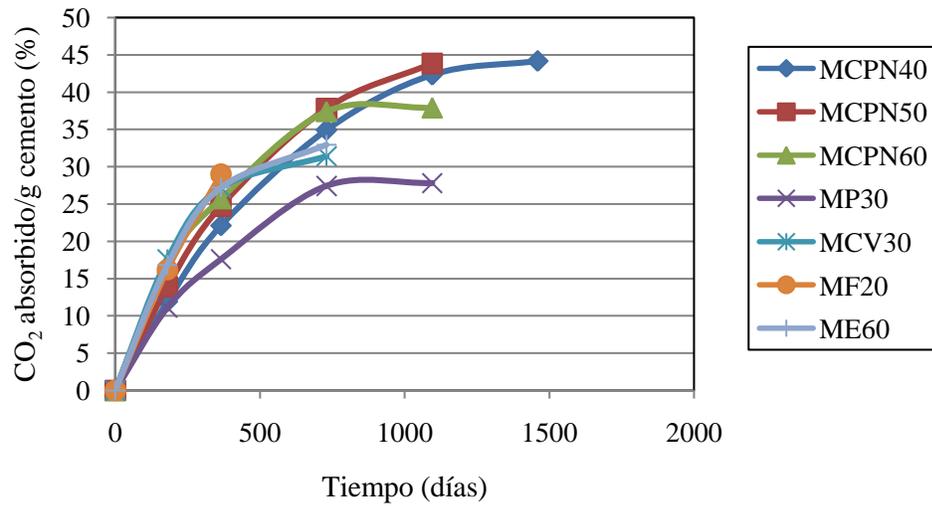


Figura 4.20: Absorción de CO₂ en ambiente protegido.

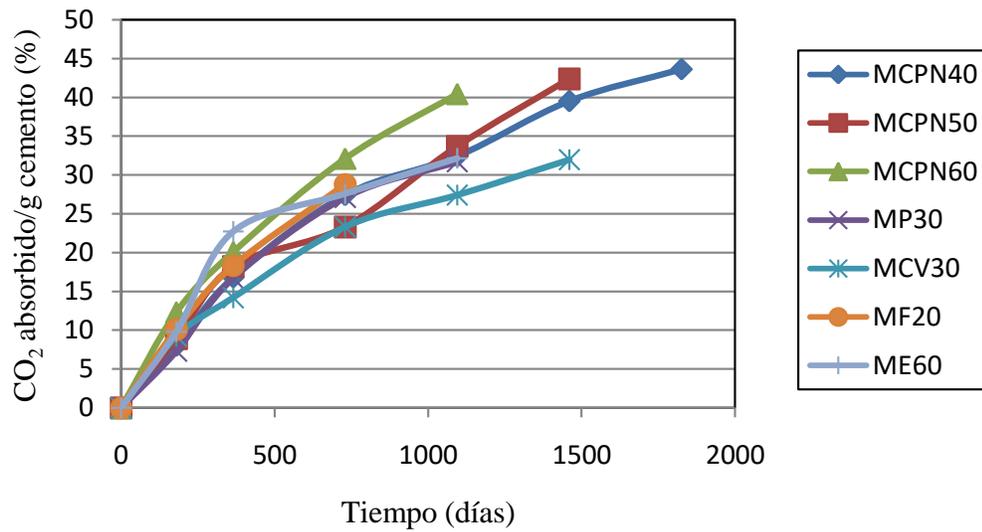


Figura 4.21: Absorción de CO₂ en ambiente no protegido.

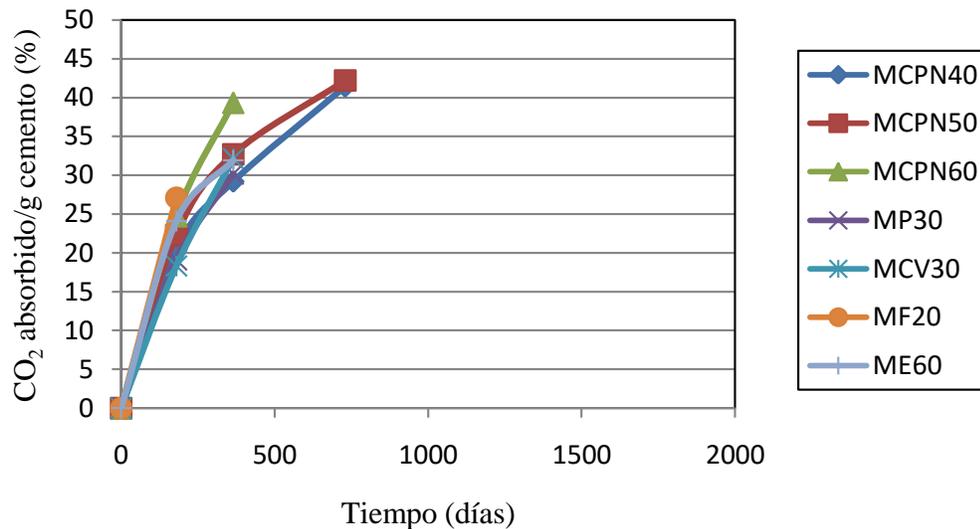


Figura 4.22: Absorción de CO₂ en ambiente interior.

4.7.2. Fijación de CO₂ en estructuras en servicio

Para la durabilidad del hormigón armado la fijación de CO₂ puede resultar crítica para la corrosión de las armaduras; sin embargo, para la sustentabilidad resulta positiva ya que se reabsorbe parte de las emisiones gaseosas generadas durante su producción, principalmente en la fabricación del clinker.

El hormigón puede, entonces, fijar durante su vida en servicio una determinada cantidad de CO₂; estudios recientes indican que las estructuras de hormigón construidas en un año en Dinamarca, Noruega, Suecia e Islandia absorberán en los 100 años de vida (70 años de servicio y 30 años después de su demolición y reciclado empleando al hormigón como agregado), 0,34, 0,22, 0,24 y 0,21 millones de toneladas de CO₂, respectivamente [Pade and Guimares; 2007]. Esto significa que se puede reabsorber hasta el 30% de las emisiones totales derivadas de la producción del cemento.

Según cálculos, el CO₂ emitido para la fabricación del cemento p_órtland normal es del orden de 0,86 kg CO₂/kg de cemento [Galan et al.; 2010], por lo cual puede suponerse que para la elaboración del hormigón se emite un adicional debido al porcentaje que aporta la extracción y procesamiento de los agregados como así también el transporte y la elaboración del hormigón; sin embargo, estos porcentajes deben considerarse mínimos.

Para realizar un análisis de los porcentajes de CO₂ fijados en estructuras se seleccionaron puentes viales ubicados en ambientes rurales de la provincia de Buenos Aires. Estas estructuras tenían, al momento del relevamiento, una edad de 50 años aproximadamente y corresponden a puentes viales de similar morfología. Estos puentes están ubicados en tres rutas viales, próximas entre sí, por lo cual puede suponerse que las condiciones del ambiente de emplazamiento son similares (humedad, temperatura y precipitaciones). Todas las estructuras están ejecutadas con un CPN, agregado grueso granítico y un agregado fino mezcla de arena natural sílico feldespática y arena de trituración de similares características petrográficas que el agregado grueso.

Se determinó la composición (tipo y proporciones de materiales utilizados en la dosificación). Para el contenido de cemento se efectuó la estimación según la Norma ASTM C 1084-97 (Estandart Test Method for Portland-Cement Content of Hardened Hydraulic-Cement Concrete), el error del método es de 6 ± 1 % en la determinación en la cantidad del agregado y en el contenido de cemento. La profundidad de carbonatación se determinó mediante rociado con fenolftaleína al 1%.

En la Tabla 4.8 se informan los valores medios y la dispersión de los contenidos unitarios de cemento, la porosidad (determinada como el volumen de agua absorbida en 24 hs respecto al volumen del material), la profundidad de carbonatación y la concentración de CO₂ en el ambiente natural próximo a la estructura determinada experimentalmente mediante medición de sonda infrarroja. Los resultados informados corresponden a hormigones extraídos en 15 puentes y los valores de cada determinación corresponden al promedio de 3 resultados de ensayos.

Tabla 4.8: Contenido Unitario de Cemento (CUC), porosidad, profundidad de carbonatación y concentración de CO₂

CUC (kg/m ³)		Porosidad (%)		Carbonatación (mm)		Concentración CO ₂ (ppm)	
medio	s	medio	s	medio	s	medio	s
355	87	12,3	2,5	20,6	7,3	351	13

El coeficiente de carbonatación se determinó de acuerdo a \sqrt{t} y con el citado coeficiente se estimó la profundidad para la edad de 100 y 150 años. Con una vida útil de 150 años todavía la mayoría de las armaduras se encontrarían protegidas ya que el espesor estimado para esa edad es aproximadamente igual al recubrimiento promedio medido en las estructuras 35 mm, Tabla 4.9.

Tabla 4.9: Coeficiente y profundidades de carbonatación

K (mm/año ^{0.5})	Profundidad (mm)		
	50 años	100 años	150 años
2,91	20,6	29,1	35,6

El volumen total de hormigón empleado en los puentes se calculó tomando la información de los Pliegos de la Dirección de Vialidad de la Provincia de Buenos Aires para 10 puentes de 3 tramos, 2 puentes de 6 tramos y 3 de 5 tramos de 5 metros de luz, alturas promedio de los pilares de 5 m y anchos de calzada de 13 m. El volumen de hormigón que puede carbonatarse a lo largo de la vida útil se ha calculado como el volumen total de hormigón multiplicado por un coeficiente que se adoptó igual a 5,2 (hormigón superficial).

En la Tabla 4.10 se presenta el volumen total de hormigón (VH) empleado en la ejecución de los puentes, el contenido unitario y total de cemento (CUC y CUCT), la superficie expuesta (SE) susceptible de carbonatarse, el volumen de hormigón carbonatado (VC) a distintas edades, el CO₂ fijado como el porcentaje del peso del hormigón determinado mediante la pérdida entre 550 °C y 950 °C (CO_{2f}), el CO₂ total fijado a la edad de 50, 100 y 150 años (límite máximo de vida útil en servicio de los puentes), el CO₂ emitido durante la fabricación del cemento y la relación CO₂ fijado/CO₂ emitido, en por ciento.

Tabla 4.10: Estimación del porcentaje de CO₂ fijado en relación al emitido

Vida en serv. (años)	VH (m ³)	CUC (kg/m ³)	CUCT (Tn)	SE (m ²)	VC. (m ³)	CO _{2f} (%)	CO ₂ (t)		
							Fijado	Emit.	Abs/Emit (%)
50					372,1		86.625		8
100	3560	355	1.263.800	18.512	538,7	9,7	125.41	108.600	12
150					657,2		153.00		14

Los valores calculados del CO₂ fijado respecto al emitido reflejan una influencia significativa de la vida útil de la estructura, ya que entre 50 y 150 años el citado porcentaje se incrementa sensiblemente de 8 % a 14 %. Esta situación se ha verificado en los puentes evaluados en los cuales la velocidad de carbonatación no es muy elevada debido fundamentalmente a la calidad del hormigón empleado y a la concentración de CO₂ ambiental. La vida útil estimada de 150 años, como ya fue planteado, resulta viable ya que el espesor del

hormigón de recubrimiento medido es de 35 mm. Finalizada la vida en servicio el hormigón continuará fijando CO_2 si se emplea como agregado reciclado.

4.7.3 Productos de Hidratación

En este punto se presentan las cantidades de agua combinada determinada mediante PGC como una medida de los productos de hidratación del cemento. El contenido de agua combinada que corresponde al Ca(OH)_2 y CSH a la edad de 28 días puede considerarse como máximo debido al grado de hidratación alcanzado en el tiempo de curado. Las pastas con cementos con adiciones pueden producir a edades tardías algo de CSH debido a los efectos puzolánicos, que también originan una disminución del Ca(OH)_2 por las reacciones producidas.

En la mayoría de los casos las cantidades de Ca(OH)_2 a los 28 días es mayor en las probetas de menor a/mc, es decir, mayor cantidad de agua por gramo de cemento no implica mayor formación de Ca(OH)_2 en el rango de las relaciones a/mc consideradas. Las cantidades de Ca(OH)_2 formadas en la mayoría de las probetas evaluadas en estas experiencias, se encuentran alrededor del 13% en peso.

Comparando probetas con cementos adicionados, las cantidades de Ca(OH)_2 formadas a los 28 días son del mismo orden, 12 %, siendo ligeramente superior en el CPF, el CPC y por último el CPP. La disminución de Ca(OH)_2 respecto a la serie con CPN resulta esperable ya que existe un contenido menor de clinker y además las adiciones puzolánicas precisan Ca(OH)_2 para formar CSH. En las Figuras 4.23 y 4.24 se presentan las evoluciones del Ca(OH)_2 de las series CPN, CPP, CPF y CPF en ambiente interior y no protegido.

En los siguientes tiempos de medición la mayoría de las series en ambiente exterior no protegido poseen cantidades casi nulas de hidróxido de calcio, ya que al cabo de un año todo el Ca(OH)_2 presente se agota para formar CaCO_3 . A los cuatro años se verifica una formación tardía de Ca(OH)_2 , esto podría atribuirse a los efectos de mojado que originan el ingreso de agua por capilaridad la cual hidrata partículas anhidras de cemento.

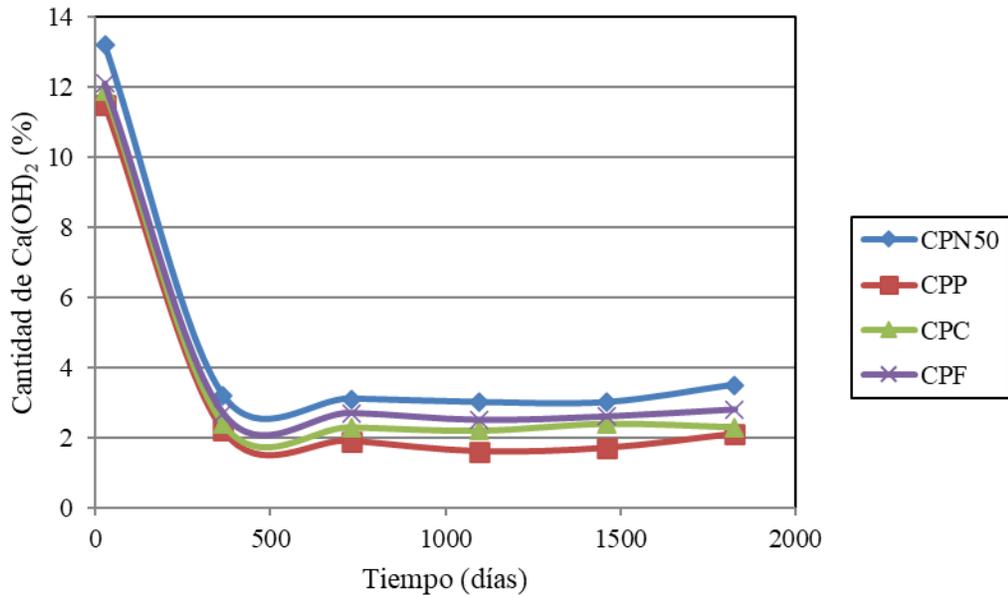


Figura 4.23: Evolución de Ca(OH)₂ en distinto tipo de cemento ambiente interior.

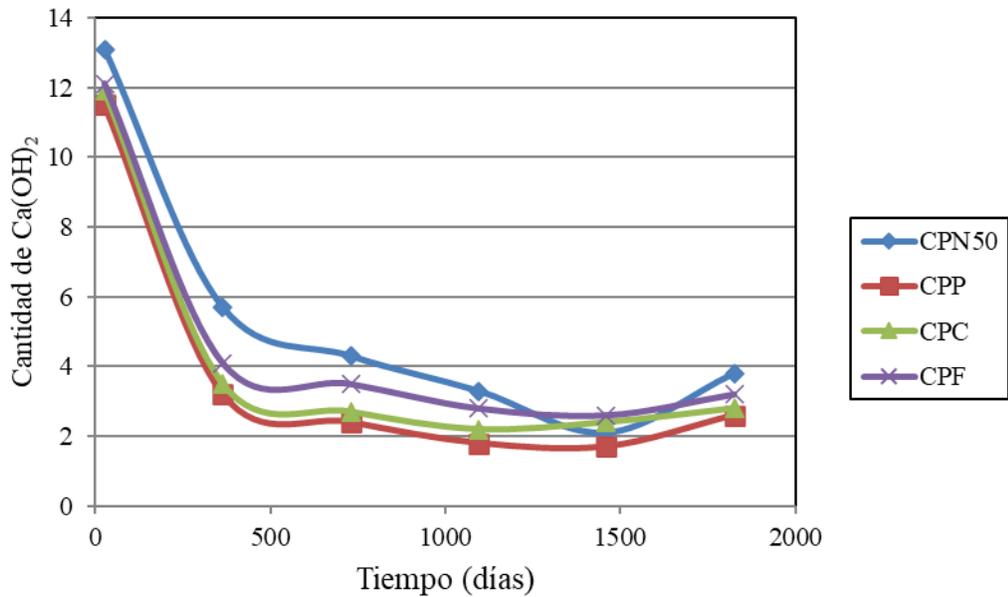


Figura 4.24: Evolución de Ca(OH)₂ en distinto tipo de cemento en ambiente no protegido.

La cantidad inicial de Ca(OH)₂ en ambiente interior, al año, disminuye prácticamente en todos los casos y no se registra un incremento en los siguientes tiempos de determinación. En las Figuras 4.25 y 4.26 están representadas las evoluciones del Ca(OH)₂ en ambiente interior y no protegido en las probetas de a/mc 0,40, 0,50 y 0,60 respectivamente.

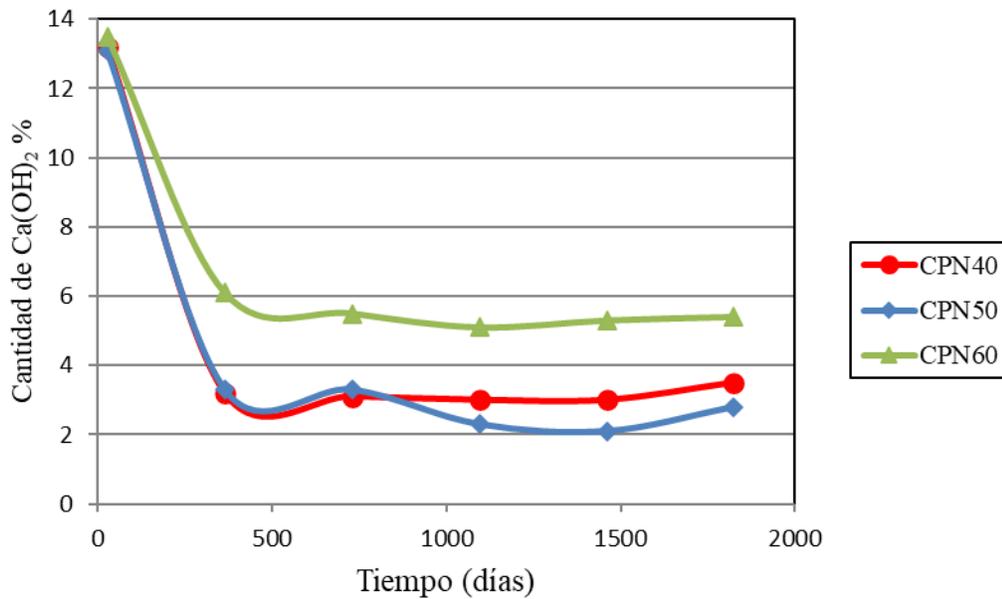


Figura 4.25: Evolución de Ca(OH)_2 y razón a/mc en ambiente interior.

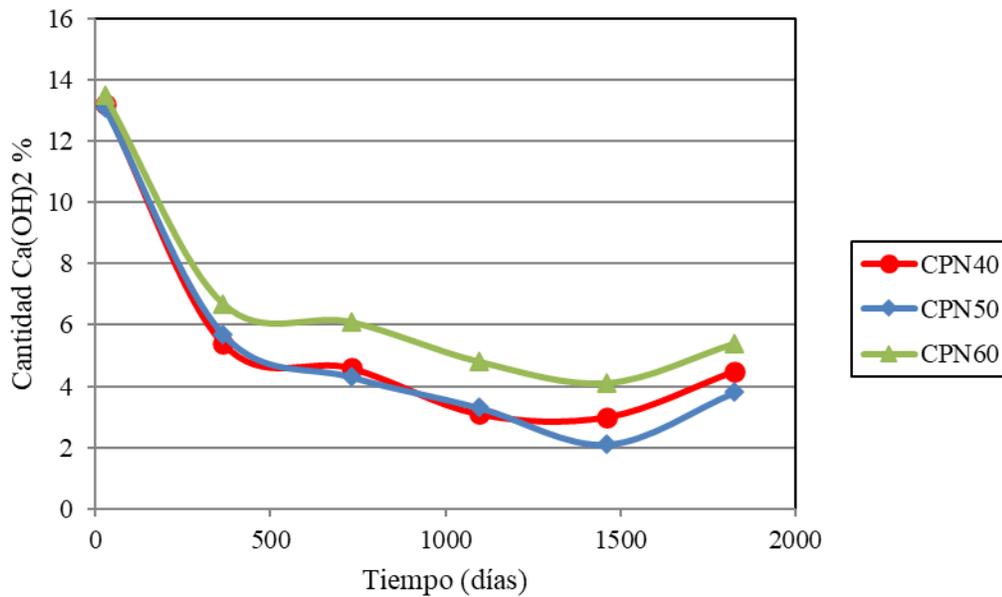


Figura 4.26: Evolución de Ca(OH)_2 y razón a/mc en ambiente exterior no protegido.

En las Figuras 4.27 a 4.30, se presentan las cantidades de CSH a 28 días, observándose que la cantidad de CSH es levemente mayor en las probetas de a/mc 0,60 superior al 8%, que en las de a/mc 0,40 y 0,50 próximo a 8% y a 7 % respectivamente, existiendo una leve

reducción que se mantiene constante en los distintos tiempos de medición, debido a la formación de carbonatos. Es significativo que en estas probetas de menor relación a/mc dé lugar a una mayor hidratación, tanto en cuanto al Ca(OH)₂ como al CSH.

En los cementos adicionados las cantidades de CSH, son levemente menores respecto al determinado en el CPN, los porcentajes se hallan próximos a 7%. En el CPP se alcanza la mayor formación de CSH seguida por el CPC.

La evolución del CSH con el tiempo, en los ambientes interior y no protegido, presenta un incremento en el primer año y un leve aumento posterior a los cuatro años, una tendencia similar al Ca(OH)₂. El incremento puede ser atribuido a reacciones puzolánicas tardías. En algunas probetas el aumento es muy leve, mientras que en otras es algo más notorio. Para que se continúe formando CSH, además de una humedad adecuada, es necesario que todavía queden fases anhidras o reacciones puzolánicas con el Ca(OH)₂ formado tardíamente.

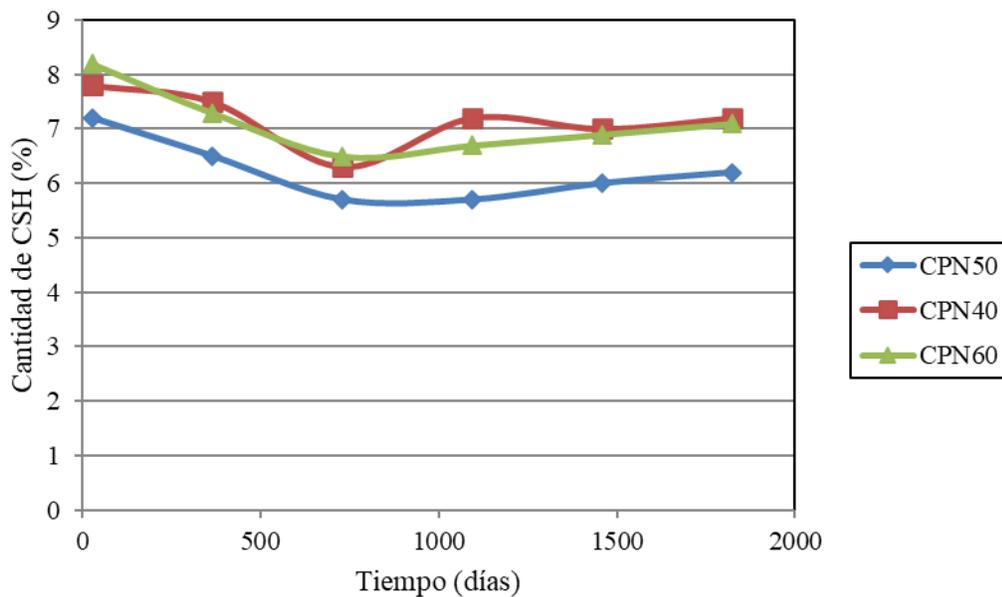


Figura 4.27: Evolución de CSH y razón a/mc en ambiente interior.

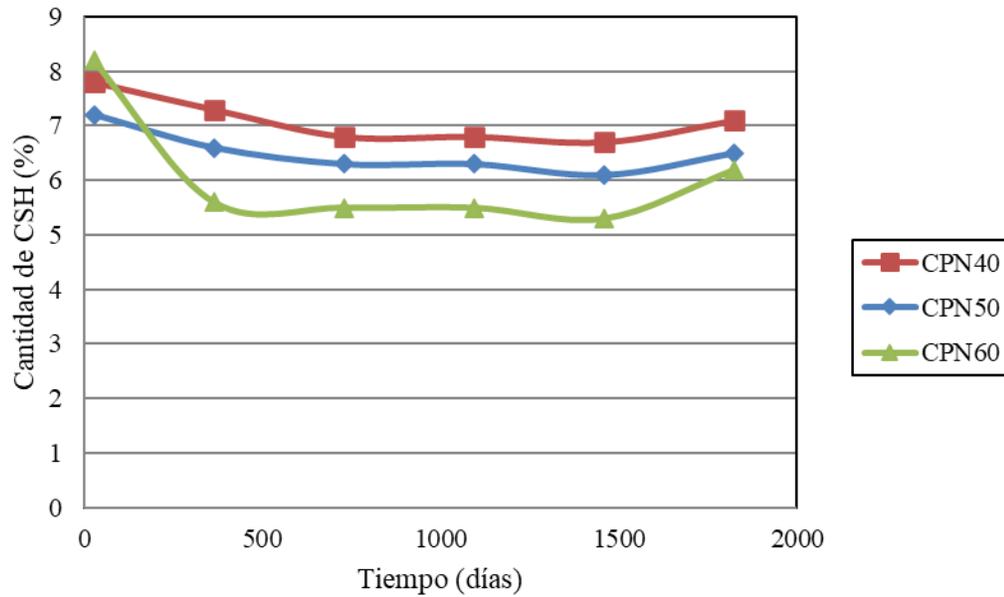


Figura 4.28: Evolución de CSH y razón a/mc en ambiente exterior no protegido.

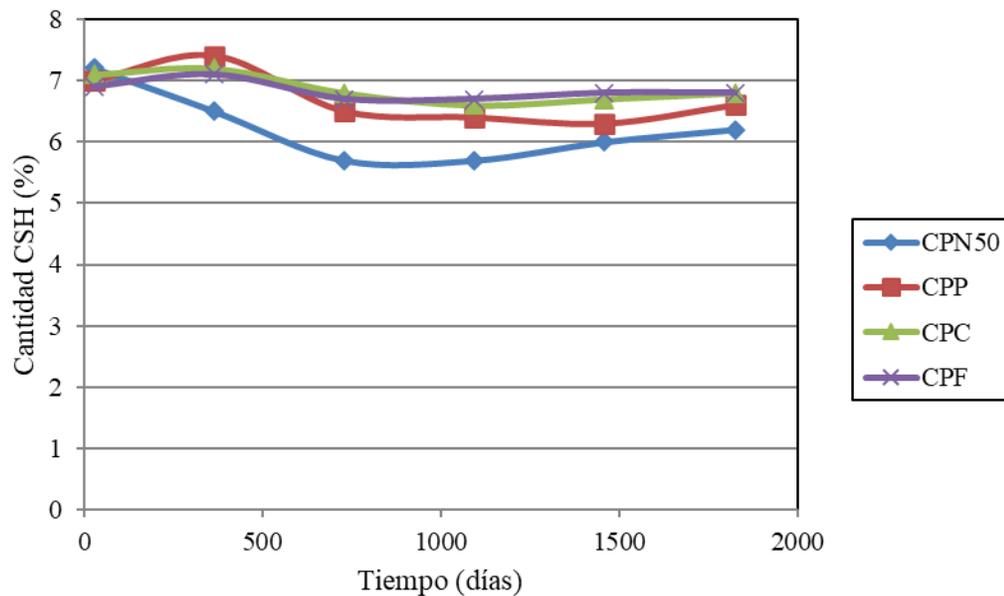


Figura 4.29: Evolución de CSH en distintos cementos en ambiente interior.

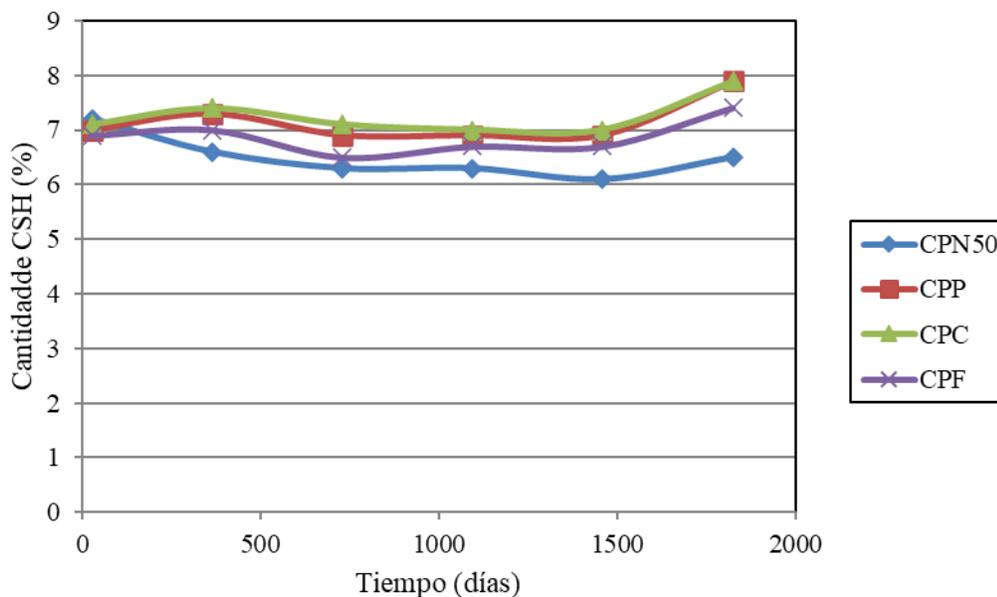


Figura 4.30: Evolución de CSH en distintos cementos en ambiente no protegido.

4.8. Difracción de Rayos X

Se presentan a continuación los estados iniciales y finales de las muestras de pastas luego de la carbonatación total, Figuras 4.31 a 4.36. Los difractogramas correspondientes a los estados finales, después de la carbonatación, se han desplazado 800 cuentas hacia arriba para separarlos de los correspondientes a los estados iniciales, antes de la carbonatación. Las posiciones de los picos principales de las fases cristalinas están indicadas con letras encima de los picos: P (Portlandita), Ca (calcita), CS (silicato bi y tricálcico) y V (vaterita). La Portlandita corresponde al $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la calcita al CaCO_3 , los silicatos bicálcico y tricálcico al CSH mientras que la vaterita es una especie de CaCO_3 .

Los picos principales de Portlandita aparecen en ángulos de $18,0^\circ$, $28,7^\circ$, $34,1^\circ$, $47,1^\circ$, $50,8^\circ$ y $54,4^\circ$; los de la calcita $23,1^\circ$, $29,5^\circ$, $36,0^\circ$, $39,4^\circ$, $43,2^\circ$, $47,6^\circ$, $48,6^\circ$ y $57,4^\circ$; por último, los del silicato se encuentran en ángulos de $32,2^\circ$, $32,5^\circ$, $41,2^\circ$, $51,8^\circ$ y $56,3^\circ$. Estos resultados de difracción de RX confirman algunos de los resultados obtenidos con TGA, sirviendo además para detectar la presencia de otras fases cristalinas en las pastas como ser los cristales de vaterita.

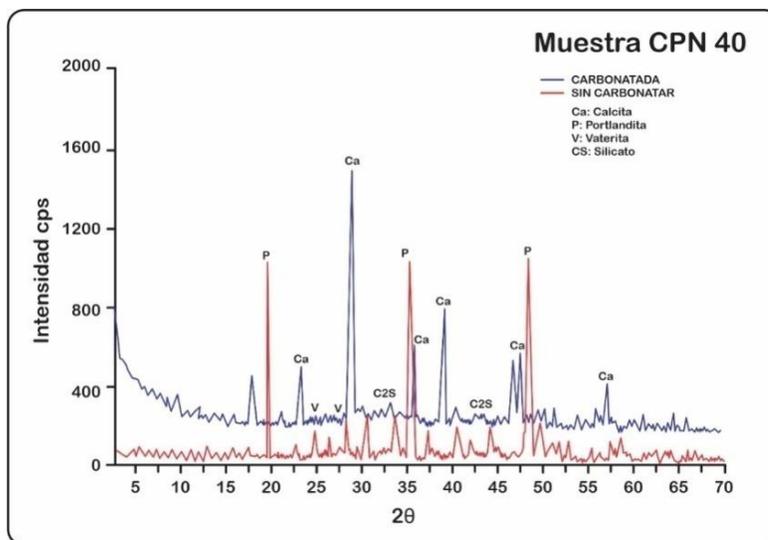


Figura 4.31. Difractogramas antes y después del proceso de carbonatación CPN40

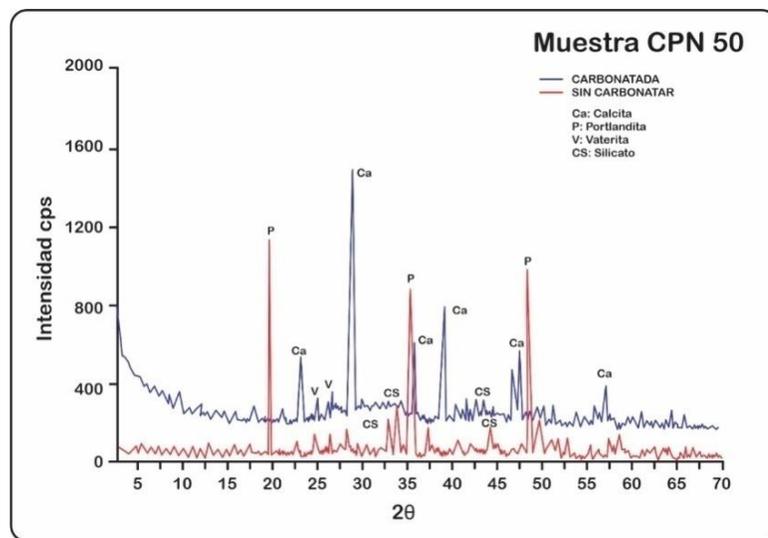


Figura 4.32. Difractogramas antes y después del proceso de carbonatación CPN50

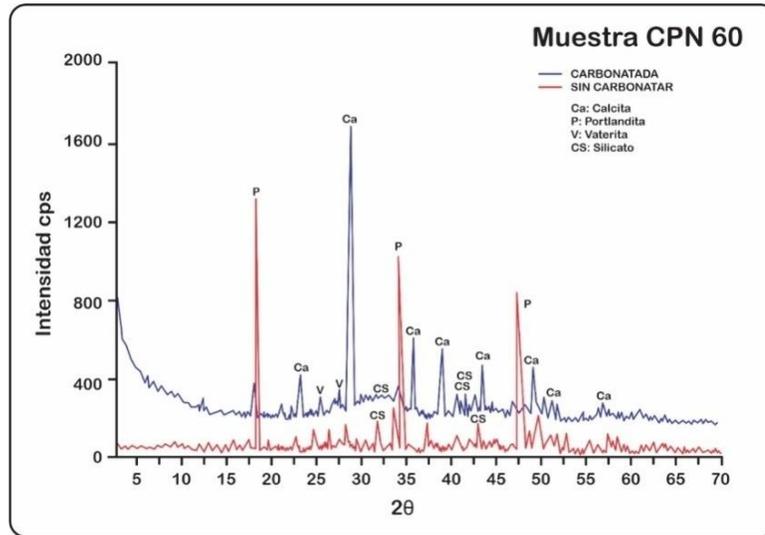


Figura 4.33. Diffractogramas antes y después del proceso de carbonatación CPN60

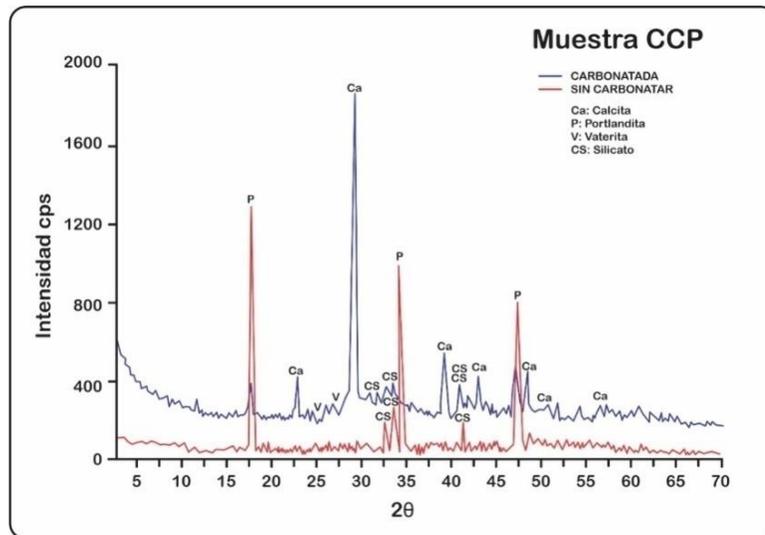


Figura 4.34. Diffractogramas antes y después del proceso de carbonatación CCP

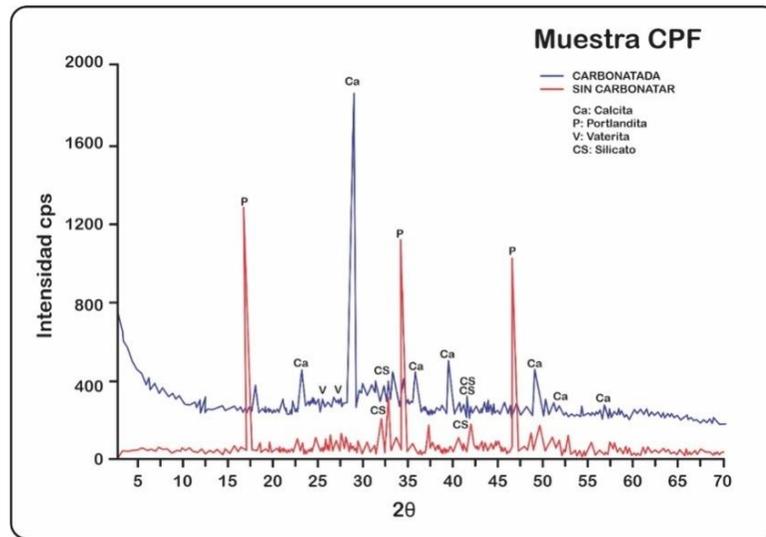


Figura 4.35. Difractogramas antes y después del proceso de carbonatación CPF

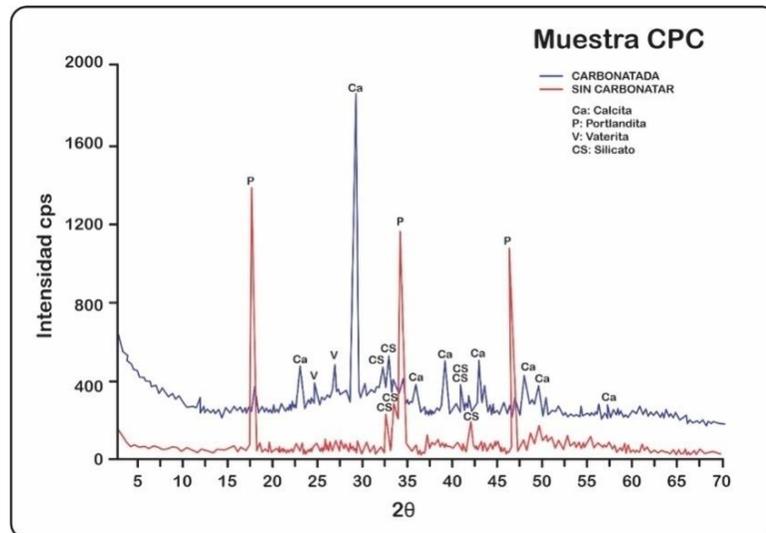


Figura 4.36. Difractogramas antes y después del proceso de carbonatación CPC

Puede observarse que en todas las series de morteros existen picos elevados de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y picos bajos de CaCO_3 antes del proceso de carbonatación. Luego de la carbonatación, claramente se ve cómo disminuyen los picos principales de la Portlandita y aumentan los de la calcita. Además de la Portlandita y la calcita, en estos difractogramas se pueden diferenciar algunos de los picos correspondientes a otras fases cristalinas no detectadas mediante las técnicas anteriores, como el CSH las cuales presentan intensidades relativas de

sus picos similares en todas las probetas. También, en algunas de las series, se detectan picos de calcita de baja intensidad de la especie vaterita.

4.8.1. Proporción de fases cristalinas

A partir de los datos experimentales y de las características cristalográficas de las fases cristalinas, considerando sólo dos fases cristalinas, Portlandita y calcita, se ha hecho un refinamiento Rietveld y se han calculado las proporciones relativas de esas fases cristalinas antes y después del proceso la carbonatación. El refinamiento de estructuras cristalinas es una técnica que permite realizar análisis de tipos cualitativos y cuantitativos a partir de patrones de difracción de rayos-x por el método de polvos, además de permitir determinar parámetros cristalográficos y microestructurales. El refinamiento por el método de Rietveld emplea la técnica de los mínimos cuadrados, con el cual se modifican los parámetros involucrados en el modelo hasta que la diferencia entre el patrón de difracción teórico y el experimental es mínima. En la Tabla 4.11 se presentan los valores obtenidos en estas experiencias expresados en porcentajes por gramo de material cristalino de los morteros antes y después de la carbonatación.

Tabla 4.11: Fases cristalinas antes y después de la carbonatación

Fase Cristalina (%)	CPN 40	CPN50	CPN60	CPP	CPF	CPC
Ca(OH) ₂ inicial	98.9	98.0	97.5	95.2	94.2	95.0
CaCO ₃ inicial	1.0	2.0	2.5	1.2	4.3	3.1
Ca(OH) ₂ final	7.8	7.7	7.1	6.5	6.1	6.8
CaCO ₃ final	92.1	92.3	92.9	90.1	92.4	91.3

Puede observarse que la serie de morteros elaborados con CPN presentan mayor cantidad de Portlandita inicial y final. La serie CPN40 es la que mayor contenido de Portlandita posee respecto a CPN50 y CPN60 respectivamente debido casi con seguridad a la razón a/mc. Las series de morteros ejecutadas con cementos con adiciones minerales activas presentan menor contenido inicial de portlandita, esto confirma que para la formación de CSH las adiciones consumen algo de portlandita. También en las series de morteros con cementos con adición de filler, CPF y CPC la formación inicial de Portlandita se ve un poco reducida

respecto al CPN. En todas las series existe un contenido final de Portlandita del orden de 6 y próximo a 8 luego de la carbonatación.

La calcita inicial es la que presentan todos los cementos en su composición, en la serie de morteros con filler calcáreo, el contenido es mayor que en las series con CPN, CPC y CPP. Respecto a la formación de calcita final, después de la carbonatación, se observa que está en función de la disponibilidad de la Portlandita sumado a la porosidad por acción de la razón a/mc. Existe una mayor formación de calcita en la serie de morteros con CPN que en el resto de las series, dado que la serie de CPF y CPC poseen un contenido algo más elevado antes de la carbonatación.

4.9. Zona de interfaz (ITZ)

Mediante microscopía con luz UV sobre corte delgado de hormigón, se puede determinar la zona ITZ y su densidad. Las secciones delgadas de los hormigones fueron realizadas con resina epoxi teñida con fluorescencia y con un barrido continuo del área ocupada por el corte delgado (25 mm x 35 mm). Los cortes se realizaron sobre la sección transversal, paralela y perpendicular a la cara de colado, esto permitió poseer lecturas en los tres planos. Se calcularon los contornos de los agregados mayores a 4,8 mm, tamaño que divide la fracción fina de la gruesa. Finalmente se realizó la suma total de la longitud de toda la ITZ medida sobre cada imagen y dividiendo ese total (unidad lineal) sobre la superficie analizada, obteniendo así la “densidad de ITZ” en mm/mm². Cada imagen posee una dimensión de 2,77 mm x 2,08 mm, lo cual da un área total por imagen de 5,76 mm². Una medida estadística representativa de esa densidad se realiza mediante el análisis de las quince imágenes tomadas en la sección delgada obteniendo el espesor y el área de ITZ promedio y sus desvíos estándar, Tabla 4.12.

En las Figuras 4.37 a 4.39 se muestra un ejemplo del corte delgado con luz UV y el mapeo de las ITZ, cuya área es la de la imagen (5,76 mm²). Comparando la imagen de la Figura 4.34a tomada con luz UV con las imágenes del mismo hormigón tomadas con microscopio petrográfico con luz polarizada, se aprecia que con luz UV se hacen visibles las ITZ, fisuras y poros de escasos micrones, difícilmente identificables con microscopía convencional. Las partículas de agregado fino y grueso se observan oscuras, excepto en las

regiones porosas. Las ITZ, fisuras y los poros se identifican con fluorescencia mientras que las regiones de la pasta de cemento permanecen oscuras o con una tenue fluorescencia.

Tabla 4.12. Espesor y área de ITZ

Hormigón	Espesor ITZ (μm)		Área ITZ (mm^2/mm^2)	
	Valor medio	s	Valor medio	s
HNG50	28	5	2.59	1.0
HNQ50	32	4	3.70	1.4
HCR50	38	6	2.31	0.8

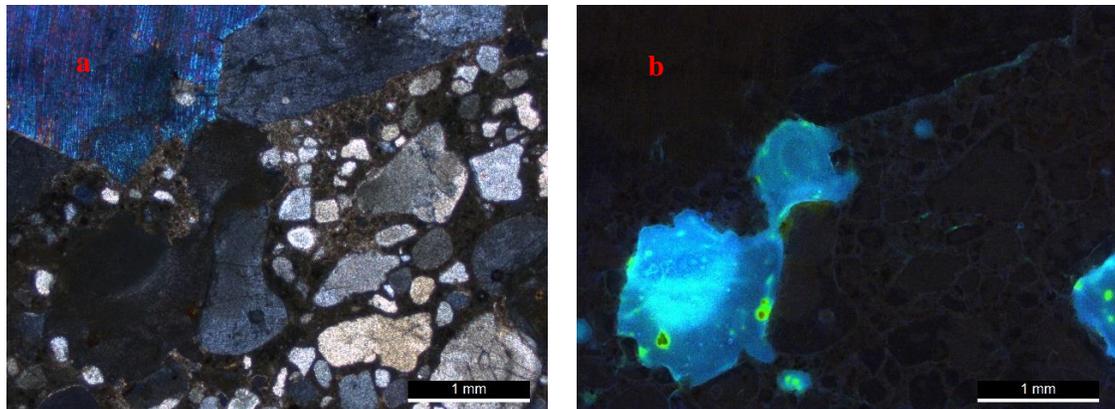


Figura 4.37: Hormigón HNG50 imagen con luz polarizada (a) y con luz UV (b)

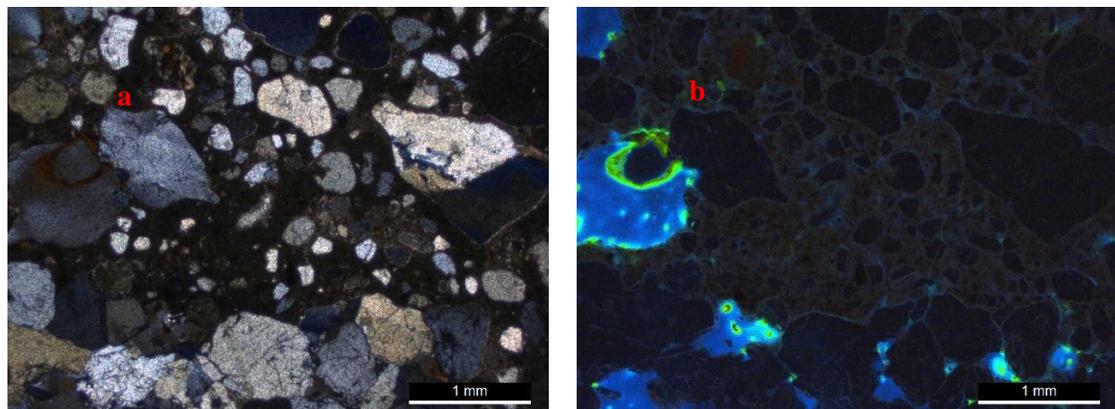


Figura 4.38: Hormigón HNQ50 imagen con luz polarizada (a) y con luz UV (b)

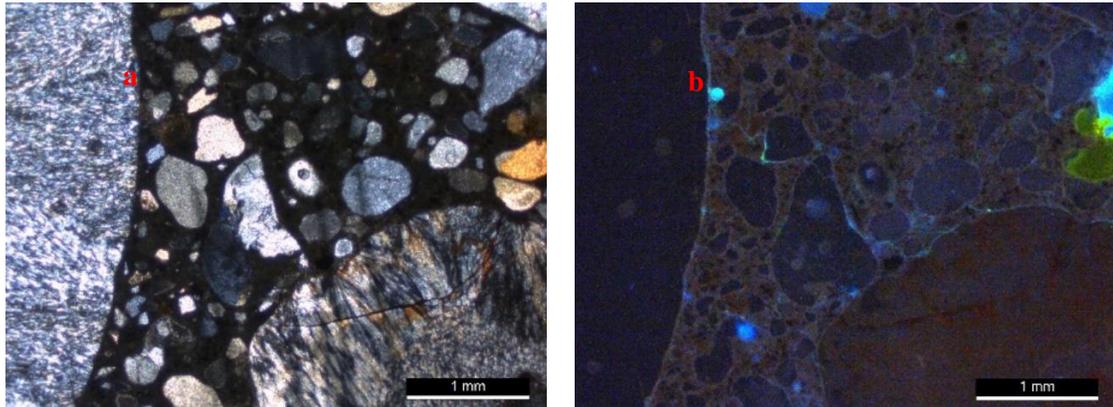


Figura 4.39: Hormigón HNCr50 imagen con luz polarizada (a) y con luz UV (b)

Las experiencias realizadas muestran que la serie de hormigón HNQ50 presenta una densidad de ITZ mayor que las series de hormigones HNG50 y HCR50 debido casi con seguridad a las características mineralógicas y texturales de los agregados gruesos.

4.10. Fisuración Inducida

En la Tabla 4.13 se presentan los promedios del ancho de fisura y la profundidad de las fisuras generadas en elementos ejecutados para su fisuración experimental. El espesor de la fisura se alcanzó mediante la aplicación de una tensión; el dispositivo empleado permite mantener constante la deformación. Se evaluaron 6 especímenes para cada espesor de fisura. Al estar reforzadas se originaron fisuras por corte que presentan mayores espesores, las cuales no se evaluaron en el presente estudio.

Tabla 4.13: Ancho y profundidad de fisuras.

Ancho (mm)	Profundidad (mm)
0,2	9,0
0,31	16,0
0,41	21,0

Se corrobora que de acuerdo al espesor de la fisura se incrementa la profundidad de la misma, siendo el espesor del área carbonatada a lo largo de la fisura igual a la del hormigón

superficial. En el espesor de 0,41 mm la profundidad de la fisura sobrepasa el espesor del hormigón de recubrimiento. Esto conllevaría a una exposición directa de la armadura con los agentes agresivos presentes en los ambientes de emplazamiento por lo cual la vida útil proyectada mediante el diseño prestacional por durabilidad se reduciría sensiblemente.

4.11. Características del medio ambiente

4.11.1. Concentración de CO₂ atmosférico

Las determinaciones de concentración de CO₂ atmosférico se realizaron en la plaza central de distintas ciudades de provincias de Argentina. Los valores informados corresponden a un promedio de 50 determinaciones. En la Tabla 4.14 se presentan las determinaciones realizadas en días hábiles y al mediodía. Analizando los resultados, se verifica un incremento considerable en las ciudades más densamente pobladas, evidenciándose la influencia significativa del parque automotor. Los valores determinados en las localidades de Mendoza, Puente del Inca y Potrerillos, pueden estar vinculados con la presencia de nieve y/o hielo en la zona de medición lo cual incrementa el valor del CO₂.

Tabla 4.14: Concentración de CO₂ en ciudades distintas provincias. Argentina.

Provincia	Ciudad	CO ₂ (ppm)	s (ppm)	Año
CABA	CABA	465	21,0	2019
	Azul	395	11,0	2018
	Bahía Blanca	413	13,5	2019
Buenos Aires	La Plata	445	11,3	2019
	Olavarría	400	9,2	2018
	Tandil	410	12,0	2019
	Mendoza	405	9,5	
Mendoza	Potrerillos	615	17,9	2015
	Puente del Inca	543	23,5	
	Concordia	390	6,5	
Entre Ríos	Gualeguaychú	392	7,1	2017
	San José	430	14,7	
	La Falda	395	8,3	
Córdoba	Carlos Paz	400	12,7	2018
	Rosario	420	16,3	2018
Santa Fe	Santa Fe	415	13,6	2017
Misiones	Posadas	415	20,5	2019

En la ciudad de La Plata se hizo un registro más extenso de las variaciones de la concentración del CO₂ atmosférico. Se realizaron determinaciones en distintas épocas del año, en horarios diferenciados y en días hábiles y fines de semana. En la Tabla 4.15 se presentan los promedios mensuales de la concentración de CO₂ y la desviación estándar. Puede observarse una fuerte dispersión, esto se justifica porque existen múltiples variaciones debido a la combinación de factores antropogénicos (cantidad de vehículos en distintas horas) y ambientales (vientos, presencias plantas y árboles, etc.).

Tabla 4.15: Variación mensual de concentración de CO₂. La Plata.

Mes	Concentración de CO ₂ ppmv													
	2013		2014		2015		2016		2017		2018		2019	
	l	s	l	s	l	s	l	s	l	s	l	s	l	s
Enero	405	12,3	415	14,7	424	9,4	432	12,1	433	9,8	441	13,1	440	12,7
Febrero	404	18,1	416	11,1	424	10,8	431	18,7	436	10,3	435	14,2	443	13,2
Marzo	410	15,2	421	9,8	421	15,6	432	13,2	439	12,6	445	12,7	447	9,8
Abril	411	13,1	421	10,3	425	12,8	434	20,1	443	16,7	447	16,7	449	11,4
Mayo	411	13,3	420	11,8	428	11,7	435	15,3	441	19,7	441	13,2	453	16,7
Junio	409	11,2	422	14,2	424	8,39	433	16,7	438	15,1	439	11,8	448	15,2
Julio	414	13,1	414	13,8	418	10,6	431	19,1	442	19,3	447	20,1	455	11,1
Agosto	411	9,8	423	8,1	430	18,5	435	11,5	441	17,6	444	16,5	458	8,7
Septiembre	407	12,7	421	9,6	428	14,9	436	13,7	441	16,1	443	11,6	455	12,9
Octubre	405	11,4	421	13,2	426	19,1	437	17,6	437	18,2	441	10,9	453	16,7
Noviembre	410	8,7	423	16,4	429	15,9	435	12,3	441	13,8	442	16,5	454	18,6
Diciembre	412	16,1	420	19,8	431	13,5	440	19,7	440	14,7	443	13,7	452	11,9

En días hábiles y en horario pico (horario laboral y escolar), se observa un incremento de las concentraciones de CO₂ vinculado al incremento del parque automotor. Por la noche hasta las 7.0 am, las concentraciones se incrementan entre un 3 a 8 %, quizás esto puede estar relacionado al proceso de fotosíntesis de árboles y plantas, en particular esta situación se detectó en la ciudad de La Plata que se caracteriza por la cantidad y variedad de especies como así también por los espacios verdes que presenta su diseño (plazas, etc.).

Los fines de semana y feriados la concentración de CO₂ se reduce entre 7 a 11 % con lo cual resulta consistente la influencia que ejerce el parque automotor. En la Figura 4.40 se representa la concentración de CO₂ en zonas con diferente flujo vehicular observándose que las mayores concentraciones existen en la zona donde se desarrolla la mayor actividad socio-económica mientras que en las zonas de la periferia de la ciudad dichas concentraciones resultan menores.

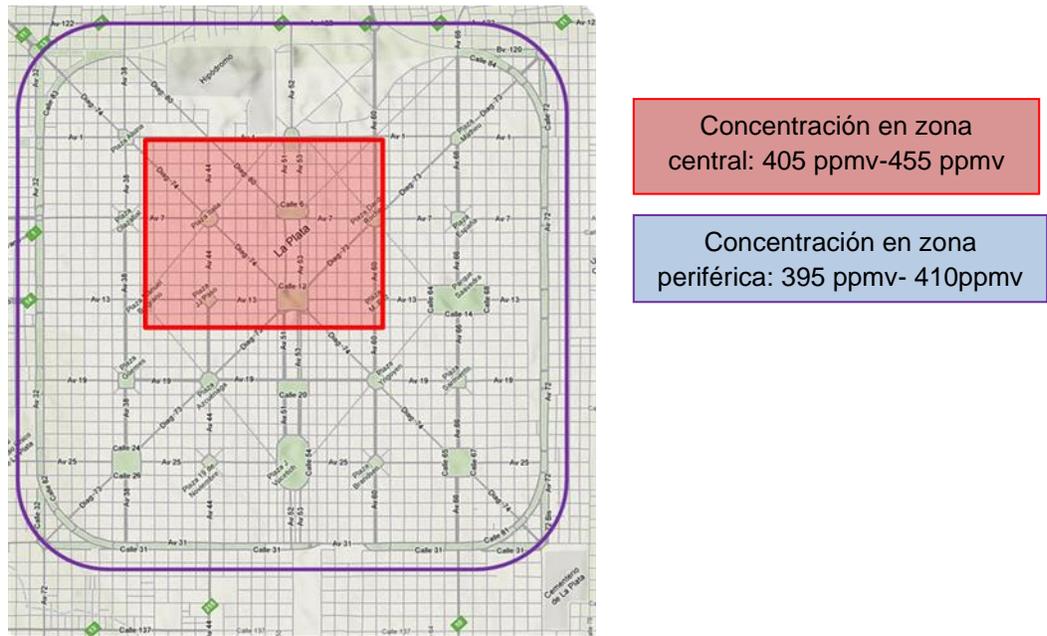


Figura 4.40: Concentraciones de CO₂ en la ciudad de La Plata

En las Figuras 4.41 a 4.47 se presentan los valores promedios mensuales para el período 2013 al 2019. Analizando la distribución de las concentraciones puede plantearse que en los meses de mayor actividad laboral y escolar las concentraciones se incrementan, mientras que, en los meses de receso, disminuyen.

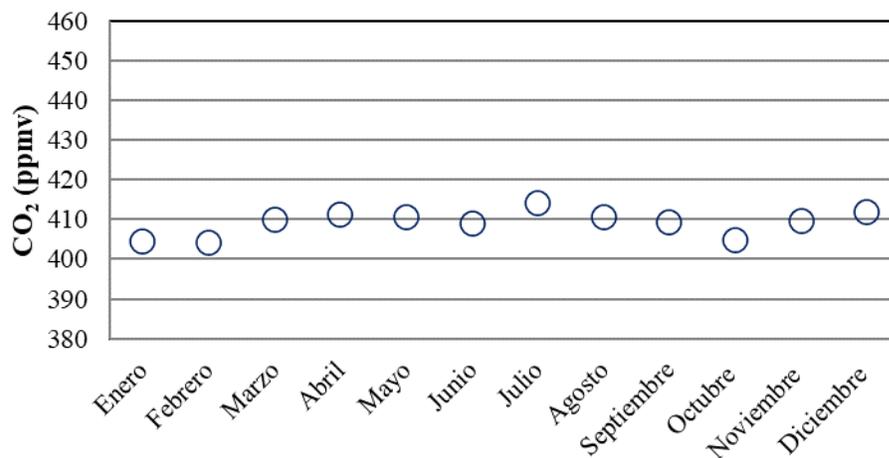


Figura 4.41: Variación de la concentración de CO₂ en el año 2013 en La Plata.

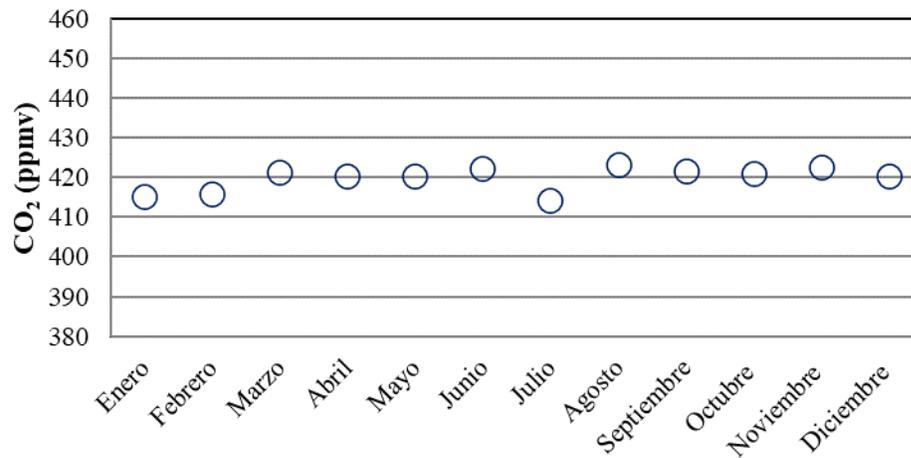


Figura 4.42: Variación de la concentración de CO₂ en el 2014 en La Plata

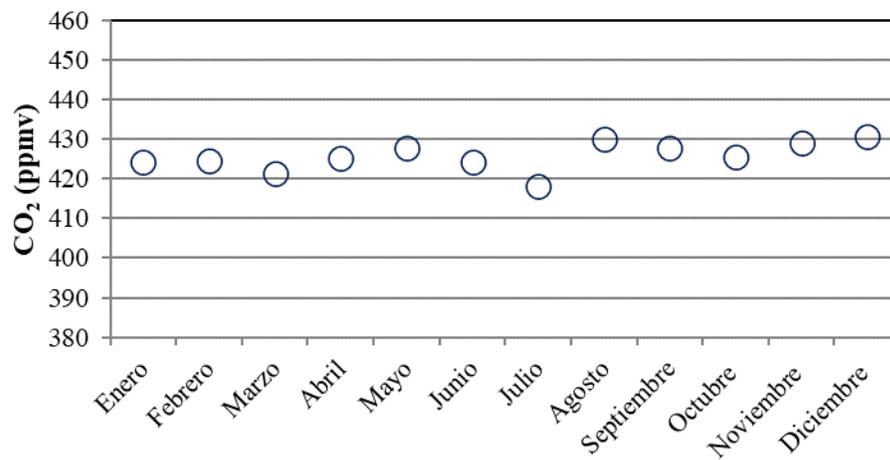


Figura 4.43: Variación de la concentración de CO₂ en el 2015 en La Plata

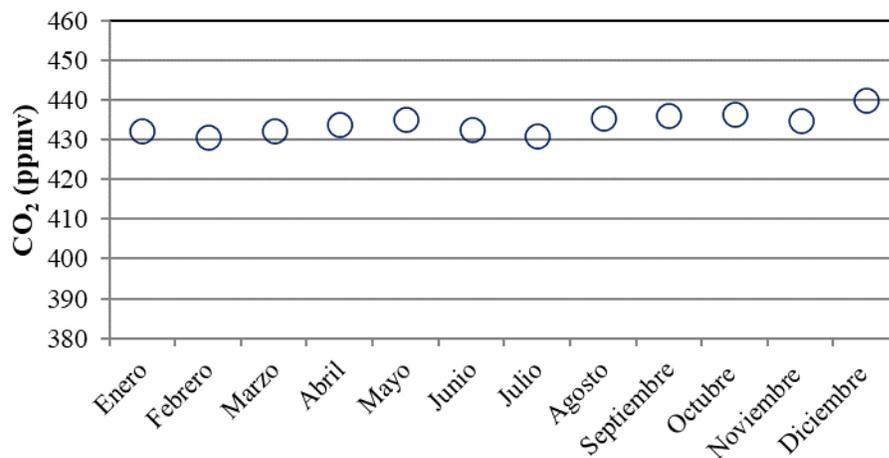


Figura 4.44: Variación de la concentración de CO₂ en el 2016 en La Plata

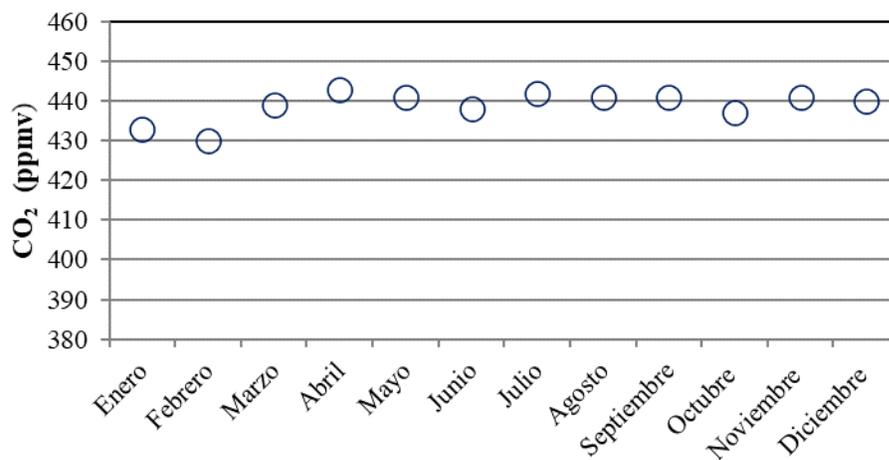


Figura 4.45: Variación de la concentración de CO₂ en el 2017 en La Plata

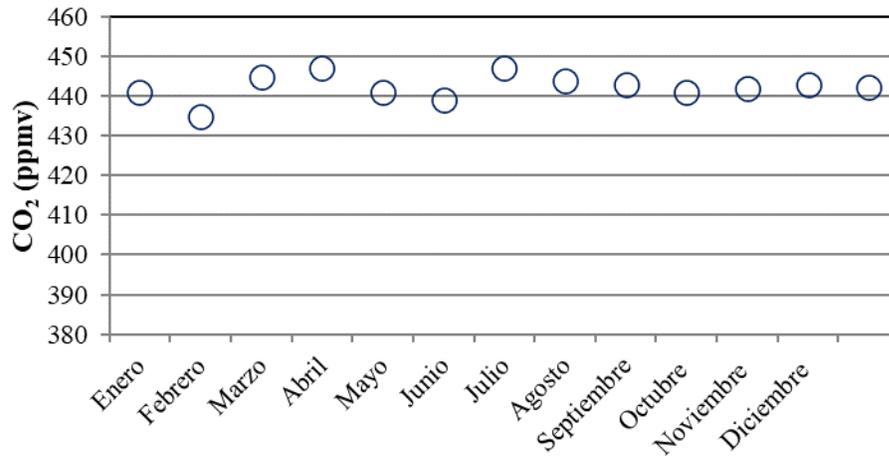


Figura 4.46: Variación de la concentración de CO₂ en el 2018 en La Plata

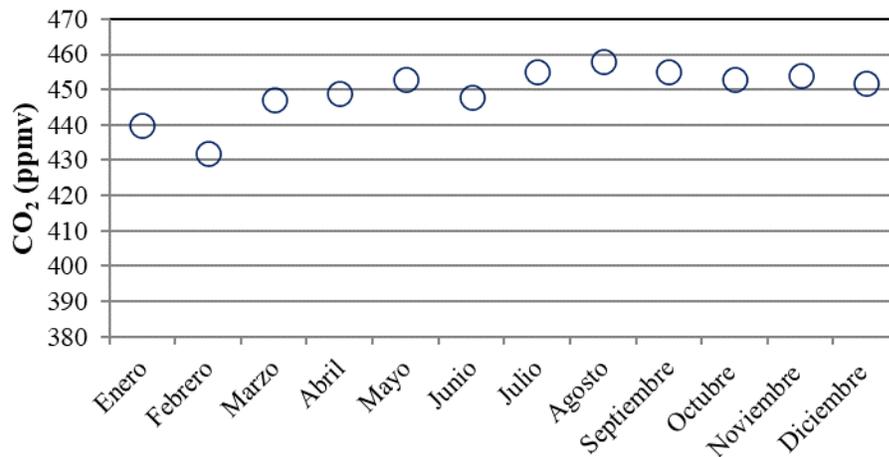


Figura 4.47: Variación de la concentración de CO₂ en el 2019 en La Plata

Desde el 2013 hasta el 2019 las concentraciones se han incrementado interanualmente; la tasa de crecimiento interanual (T_i) y la acumulada en relación al año 2013 (T_a) se presentan en la Tabla 4.16 y se relacionan con el coeficiente de carbonatación obtenido a partir de la ecuación 4.1 (obtenida según Moreno, 2004), resultando un coeficiente de variación (R_a) en función del T_a .

$$K_a = \frac{K_p C_a}{C_p}$$

ec. 4.1

donde: Ka Coeficiente de carbonatación actual; Kp coeficiente de carbonatación pasado; Ca Concentración actual de CO₂; Cp Concentración pasada de CO₂

Tabla 4.16: Variación interanual de concentraciones de CO₂

Año	Ti (%)	Ta (%)	Ra
2014	2,7	2,7	1,027
2015	1,4	4,2	1,042
2016	1,9	6,1	1,061
2017	1,2	7,3	1,073
2018	0,7	8,1	1,081
2019	2,0	10,27	1,100

De acuerdo a los datos experimentales presentados en esta tesis surge que el coeficiente de carbonatación correspondiente al año 2019 es un 10 % superior respecto al 2013, por lo cual la variación de la concentración de CO₂ resulta crítica en el análisis del proceso de corrosión, sin embargo, para el cálculo de diseño prestacional por durabilidad, a nivel local, es un factor que no se considera. El CIRSOC 201 para ambientes por carbonatación A2 y A3 sólo prescribe una máxima razón a/mc, una mínima resistencia a compresión y una velocidad límite de succión capilar, sin tener en cuenta las características del medio de exposición del hormigón.

En ambiente urbano sin presencia de industrias, es conocido que las emisiones de CO₂ son originadas por actividades antropogénicas (transporte y calefacción) que se incrementan con el desarrollo de las ciudades. El transporte privado y público es responsable del 70 % de las emisiones en ambiente urbano; en la Figura 4.48 se muestran las emisiones anuales de la concentración de CO₂ en la ciudad de La Plata vinculadas al parque automotor calculadas a partir de la cantidad promedio de kg de CO₂ que generan vehículos de acuerdo al tipo de combustible empleado (nafta, gasoil y gas licuado) por km recorrido [IDAE, 2019] y la cantidad anual promedio de vehículos existentes en la ciudad de La Plata en el período 2013-2019 [ADEFA, 2019]. El parque automotor ha crecido significativamente en la ciudad de La Plata desde el año 2013, donde el factor de relación habitante:automóvil ha pasado de 3:1 a 2:1 del 2019.

Relacionando las variaciones de concentración de CO₂ con las emisiones generadas por el parque automotor de la ciudad de La Plata durante el período 2013-2019, se verifica una tendencia consistente entre el incremento del parque automotor y la consecuente emisión de CO₂, Figura 4.49.

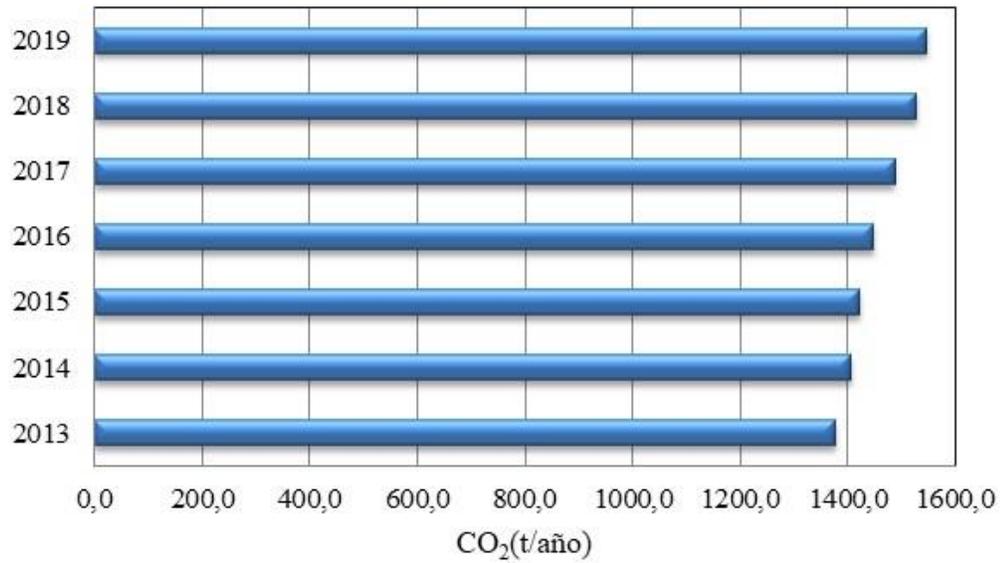


Figura 4.48: Emisiones de CO₂ del parque automotor ciudad de La Plata [Elaboración Propia]

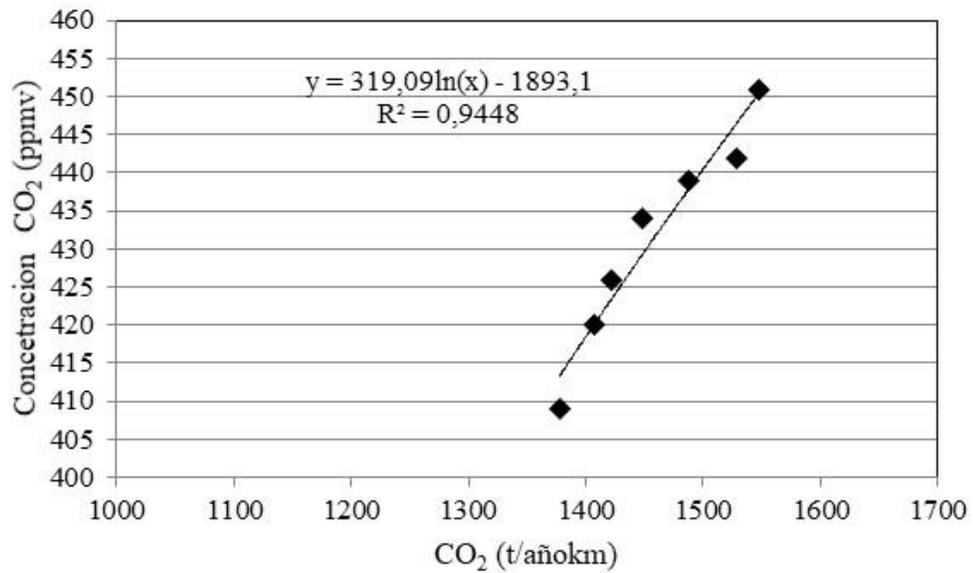


Figura 4.49: Emisiones de CO₂ vs concentración de CO₂. La Plata.

4.11.2 Humedad Relativa

Los registros de humedad relativa ambiente de la ciudad de La Plata fueron informados por el Servicio Meteorológico Nacional (SMN); se analizaron más de 57.000 registros durante el período 2013 - 2019, las lecturas se toman cada 1 hora durante las 24 hs del día. Debe mencionarse que para el año 2013 existen menos registros porque las lecturas se realizaban solamente de 06 am a 12 pm. El análisis se efectuó en forma anual indicando la frecuencia de los eventos para incrementos del 10% de HR. En las Figuras 4.50 a 4.56 se presenta la distribución de los valores de HR para cada período anual, indicándose en color verde el período más favorable para la difusión de CO₂ en el hormigón.

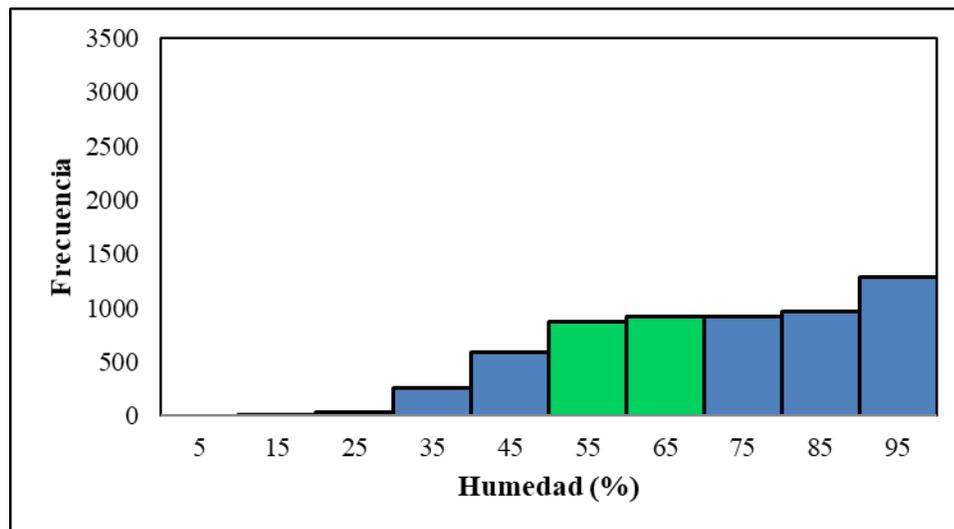


Figura 4.50. Períodos de humedad relativa ciudad de La Plata. 2013.

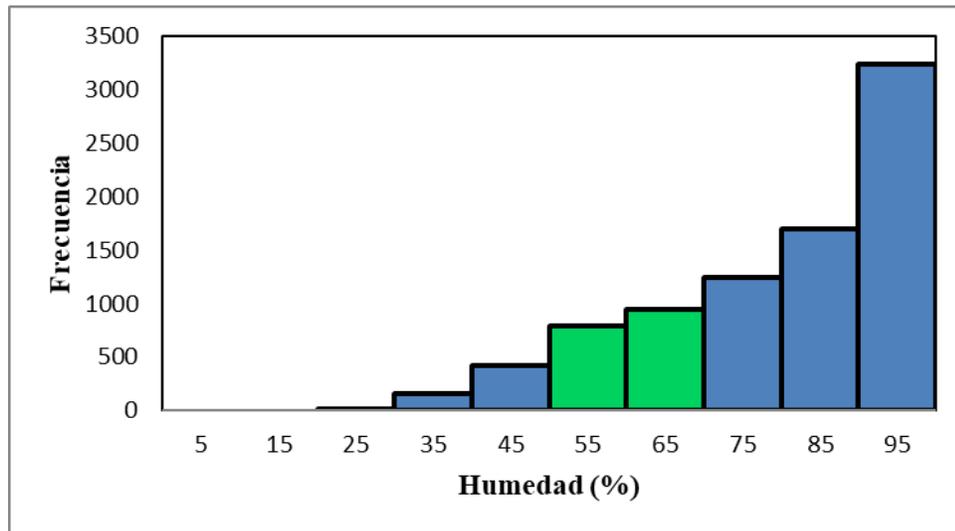


Figura 4.51. Períodos de humedad relativa ciudad de La Plata. 2014.

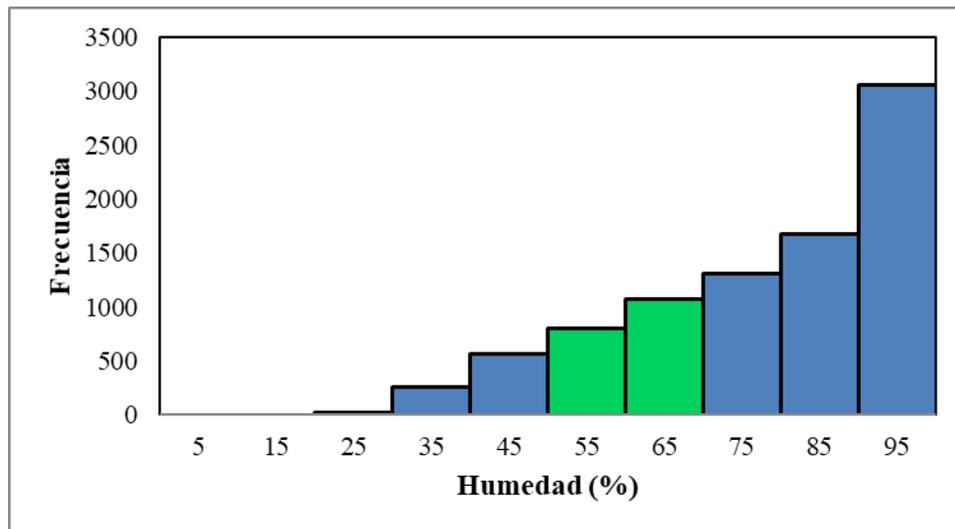


Figura 4.52. Períodos de humedad relativa ciudad de La Plata. 2015.

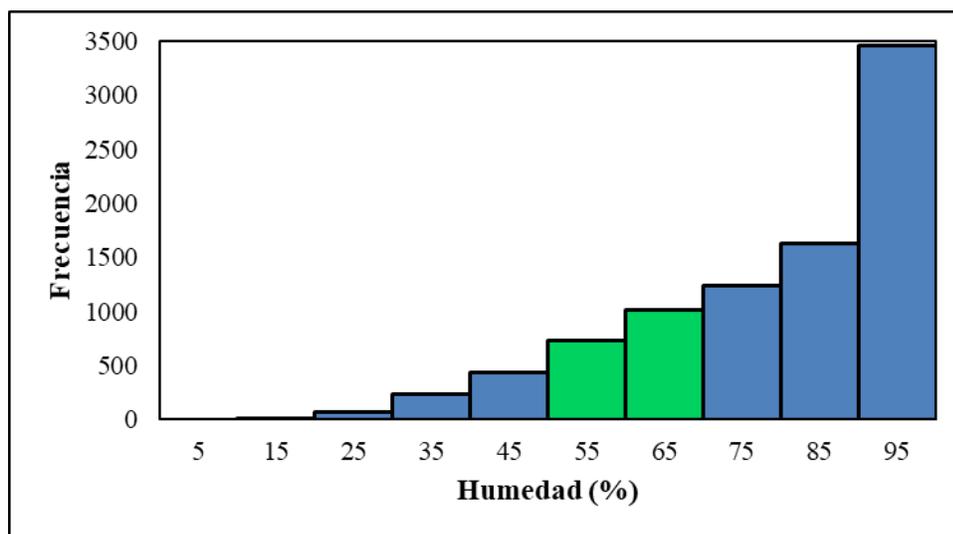


Figura 4.53. Períodos de humedad relativa ciudad de La Plata. 2016.

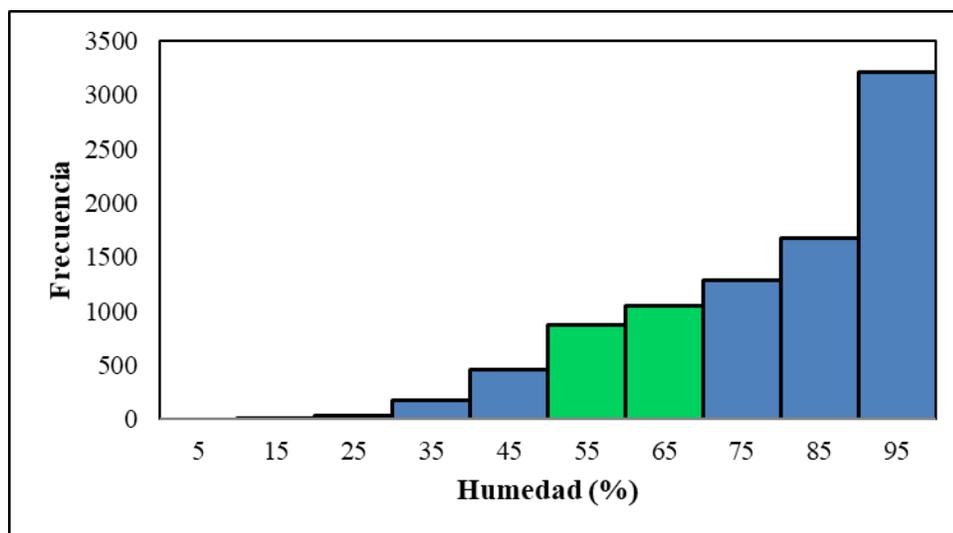


Figura 4.54. Períodos de humedad relativa ciudad de La Plata. 2017.

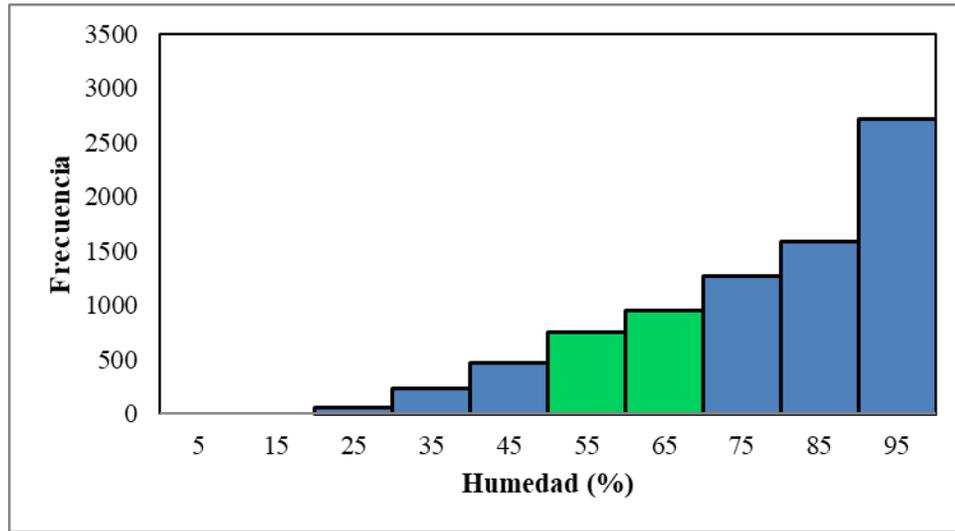


Figura 4.55. Períodos de humedad relativa ciudad de La Plata. 2018.

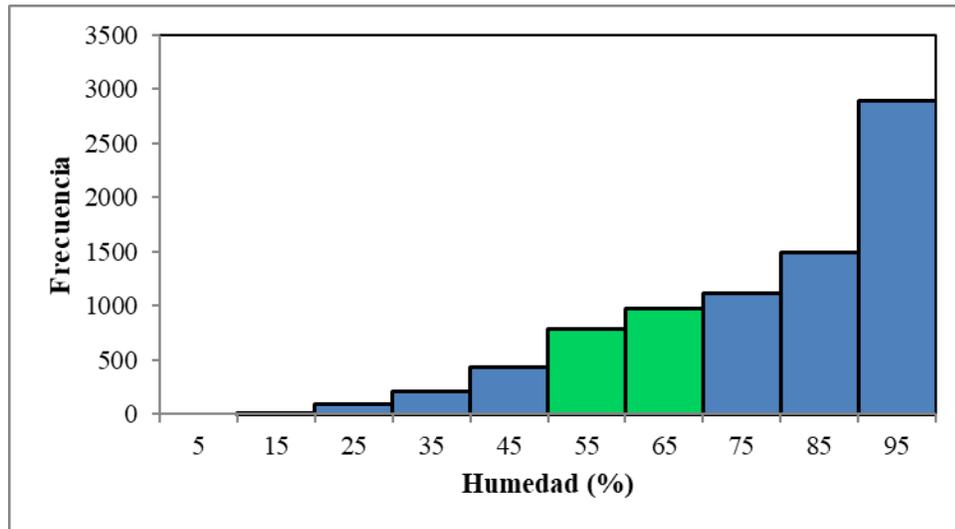


Figura 4.56. Períodos de humedad relativa ciudad de La Plata. 2019.

Del análisis surge que existe una tendencia similar en el período analizado; existiendo más registros entre 90-100 % de HR, seguido por el de 80-90 % y el de 70-80%, por lo cual puede plantearse que, en la ciudad de La Plata, la humedad relativa diaria y anual más frecuente se encuentra entre 70% y 100 %, siendo el promedio anual alcanza el 77 %.

A partir de la frecuencia de los eventos de HR entre 50 y 70 %, color verde, surge que en promedio se reproducen durante el 0,25 % del año con lo cual se atenúa en forma

significativa la velocidad de carbonatación. El coeficiente de difusión de CO₂ varía en función del estado higroscópico del hormigón por lo cual la HR ambiente resulta determinante en el proceso de carbonatación de hormigones de idénticas características, pero en ambientes con HR distintas.

Muchos modelos de estimación de la velocidad de carbonatación emplean en los cálculos el parámetro de la humedad relativa asumiendo un valor promedio fijo, situación que resulta inadecuada ya que se puede subestimar o sobrestimar la vida útil de la estructura frente a la carbonatación. Puede observarse que en la ciudad de La Plata es muy corto el período donde el intervalo de humedad relativa es el más propicio para la difusión de CO₂, inclusive en un mismo día existen valores de humedad bastante diferenciados. El estado higroscópico del hormigón no es tan sensible a las variaciones de la humedad relativa más aún si existen ciclos de mojado y secado por acción del resto de las condiciones del medio ambiente. Debe recordarse que en condiciones de laboratorio (ambiente controlado) se alcanza un equilibrio higroscópico del hormigón medido por peso constante, luego de transcurridos varios días.

4.11.3. Precipitaciones

Como en el caso de la HR, los valores informados corresponden a los suministrados por el SMN para la ciudad de La Plata. Se presentan en las Figuras 4.57 a 4.63 las precipitaciones mensuales y los días con eventos de lluvias.

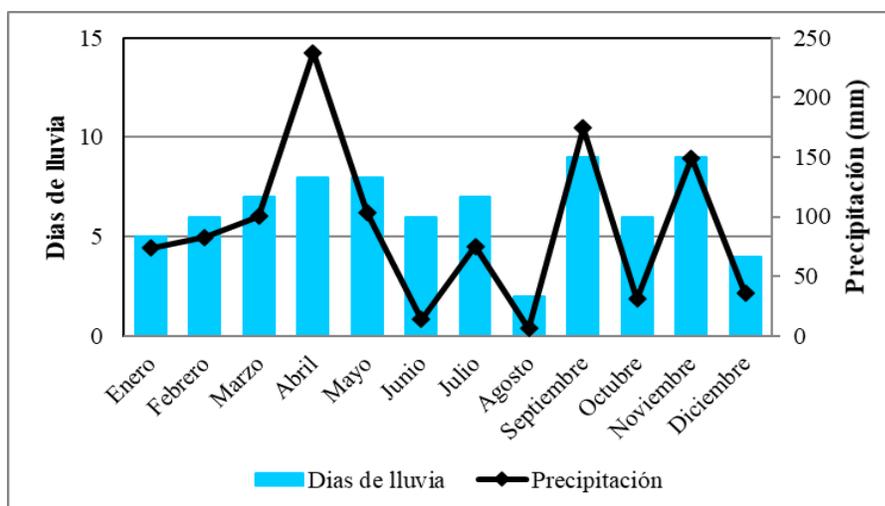


Figura 4.57. Precipitaciones y días de lluvia ciudad de La Plata. 2013.

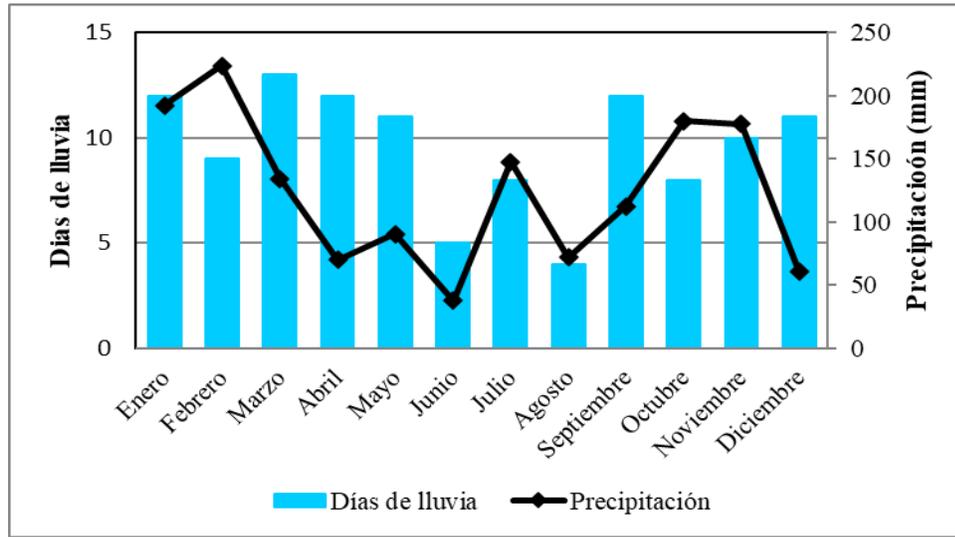


Figura 4.58. Precipitaciones y días de lluvia en La Plata. 2014.

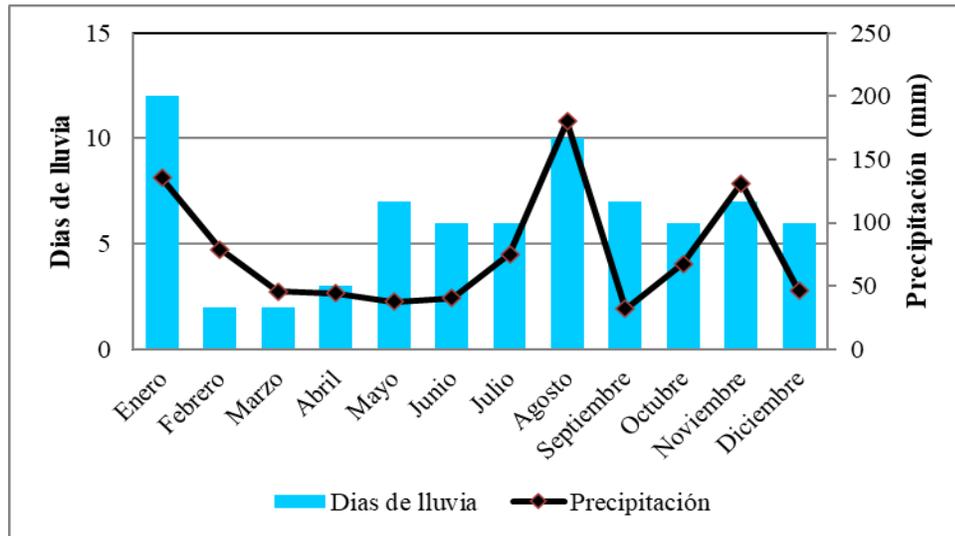


Figura 4.59. Precipitaciones y días de lluvia en La Plata. 2015.

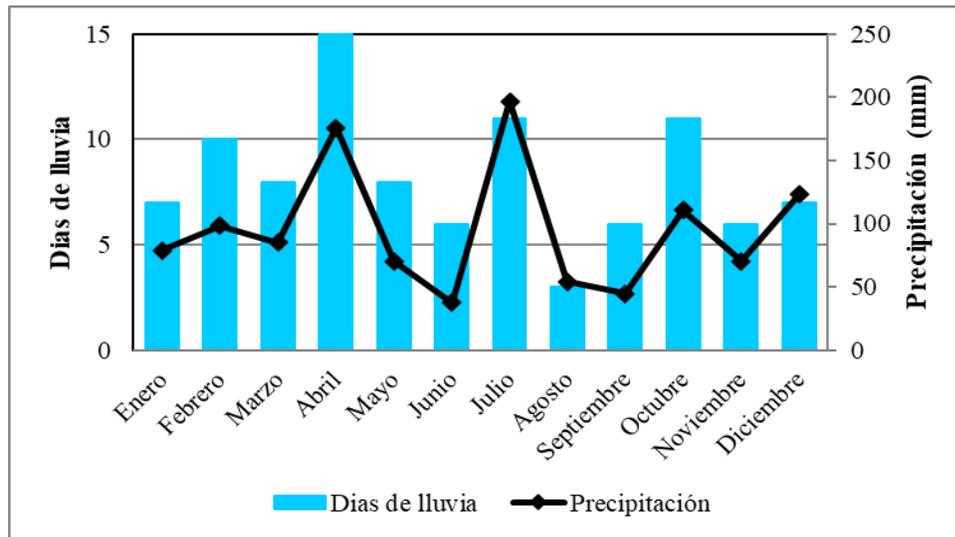


Figura 4.60. Precipitaciones y días de lluvia en La Plata. 2016.

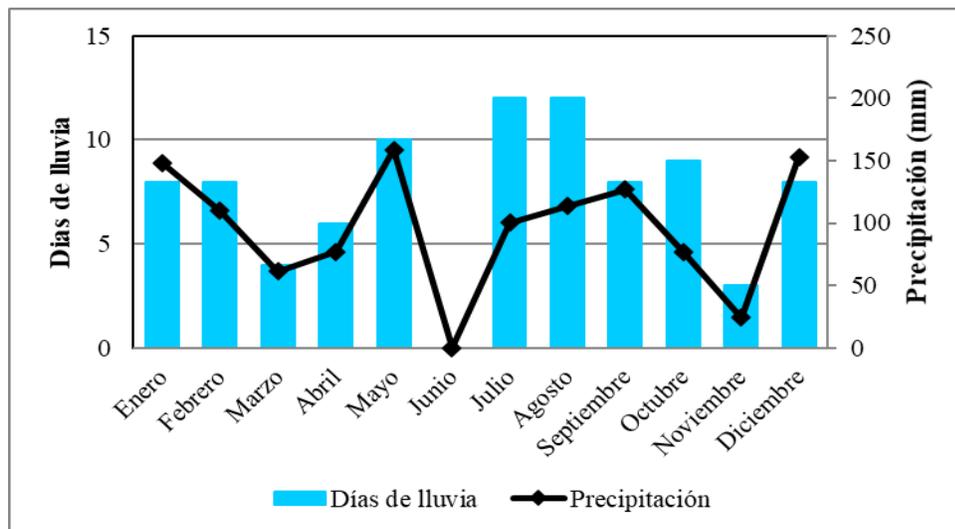


Figura 4.61. Precipitaciones y días de lluvia en La Plata. 2017.

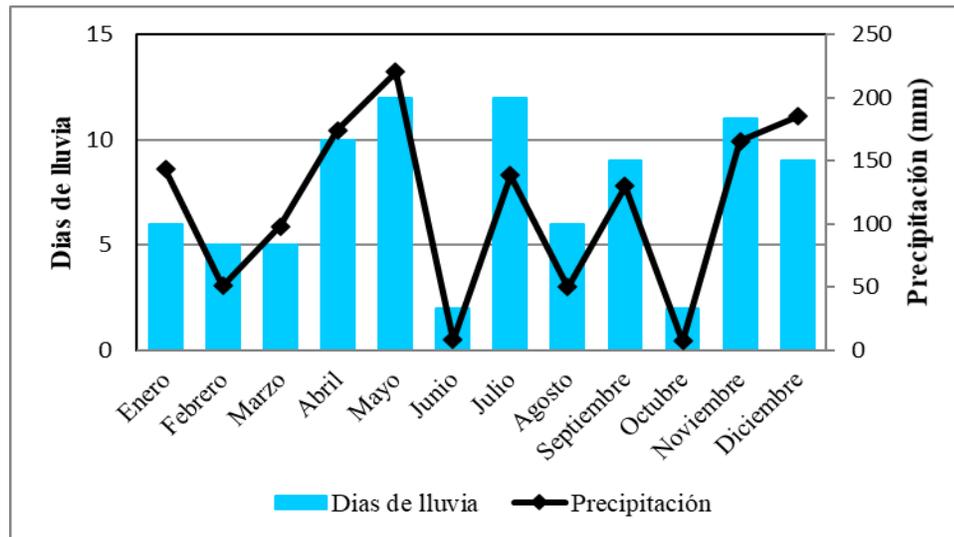


Figura 4.62. Precipitaciones y días de lluvia en La Plata. 2018.

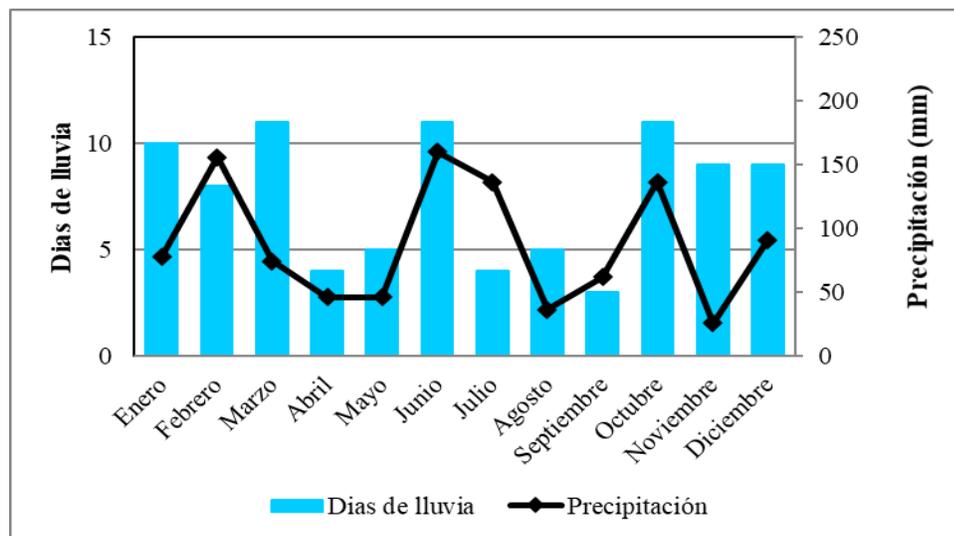


Figura 4.63. Precipitaciones y días de lluvia en La Plata. 2019.

Del análisis de los registros puede plantearse que en el período analizado 2013-2019 las precipitaciones anuales superan los 1000 mm, salvo en el año 2015 que presentó un total de 913 mm, siendo los años 2014 y 2018 en los que mayores precipitaciones se produjeron superiores a 1300 mm. No se puede establecer una tendencia consistente interanual. El mes de abril de 2013, febrero de 2014 y mayo de 2018 son los meses más lluviosos superando los 200 mm.

Otro aspecto de interés, resultan ser los días de lluvias anuales, ya que en un hormigón con la capa superficial saturada la velocidad de difusión de CO₂ se verá atenuada de forma significativa. La cantidad de días de lluvia indica cuanto tiempo el hormigón de recubrimiento estará en contacto con agua. El espesor de esta capa semisaturada dependerá de la velocidad de secado del hormigón vinculada a la porosidad del hormigón de recubrimiento ya que hormigones más porosos secan más rápido y a los factores ambientales como el viento y la temperatura.

El tiempo de desecación y humidificación condiciona el espesor de esta zona, en exposiciones directas a la atmósfera resulta crítico determinar este espesor debido a la variación de los regímenes de precipitaciones. Entonces el tiempo de mojado de la superficie en contacto con agua de lluvia resulta un factor a considerar ya que los procesos de transporte de agresivos en el espesor saturado serán por succión capilar.

Del análisis de los registros puede observarse que los días de lluvia varían en el período analizado desde 77 a 115 días, con un promedio anual de 90 días aproximadamente. Los registros muestran una frecuencia de días de precipitaciones anuales promedio de 0,25 que en el año 2014 alcanza un valor de 0,32. En la Tabla 4.17 se presentan las precipitaciones anuales y las horas anuales de precipitaciones, alcanzando en el año 2014 un total de 869,6 horas de precipitación lo que implica un tiempo relativo en que la superficie del hormigón está en contacto con agua aproximadamente a 0,1 %/horas año mientras que en el año 2016 registra 631,5 horas y un tiempo de contacto de 0,07 %/horas año. El resto de los años presentan valores de promedio de 500 horas y un tiempo de 0,06 %/horas año. El año 2013 es el que presenta menores horas de lluvia 389,9 y un tiempo relativo de mojado de 0,04 %/horas año.

Tabla 4.17. Precipitaciones anuales, horas, frecuencia y tiempo mojado.

Precipitación	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
Anual							
mm	1082,8	1497,6	912,6	1145,7	1150,3	1370,4	1045,0
Horas	389,9	869,6	360,1	631,5	509,2	520,8	532,6
Tiempo mojado (%/ horas año)	0,04	0,10	0,04	0,07	0,06	0,06	0,06

Por lo expuesto, considerar factores de atenuación de la velocidad de carbonatación para los elementos no protegidos del agua de lluvias puede resultar insuficiente ya que los

coeficientes de minoración deberían tener en cuenta también el tiempo relativo en el cual la superficie está en contacto con agua de lluvia, ya que como se observa en los registros analizados existe una variación significativa del tiempo relativo de mojado superficial que va desde el 0,04 a 0,1 a pesar que las precipitaciones son del orden de 1100 mm/año. A su vez el tiempo de secado de la superficie dependerá de factores climáticos con la velocidad y dirección del viento y la temperatura y del tipo de hormigón.

4.12. Profundidades de Carbonatación Natural

En las Tablas 4.18 – 4.20 se presentan los promedios y las desviaciones estándar de las profundidades de carbonatación determinadas en distintos tiempos de exposición de las series de hormigones elaborados para la ejecución de estas experiencias. Las muestras fueron ubicadas en ambiente exterior protegido de la lluvia, exterior no protegido e interior, respectivamente.

Tabla 4.18. Profundidad de carbonatación en ambiente exterior protegido

Años	HN40		HNc		HN50		HN60		HP50		HC50		HF50		HNG		HNQ		HNCR	
	Profundidad de carbonatación (mm)																			
	X	s	X	s	X	s	X	s	X	s	X	s	X	s	X	s	X	s	X	s
0,5	0,4	0,1	2,5	0,5	2,1	0,3	2,8	0,7	1,7	0,4	2,0	0,5	2,6	0,3	2,1	0,3	1,5	0,4	2,4	0,4
1	1,3	0,3	3,4	0,6	3,0	0,6	3,8	0,6	3,2	0,5	3,1	0,3	3,4	0,6	3,0	0,6	3,1	0,4	3,2	0,3
2	1,7	0,4	4,9	0,7	4,1	0,4	5,2	0,5	4,6	0,7	4,4	0,6	5,1	0,8	4,1	0,4	3,8	0,7	4,4	0,6
3	2,3	0,3	5,6	0,7	5,3	0,8	6,6	0,8	5,6	0,6	5,0	0,9	6,1	0,7	5,3	0,8	4,9	0,6	5,7	0,4
4	2,9	0,6	7,2	0,6	6,6	0,6	7,8	0,7	6,8	0,8	6,2	0,6	7,1	0,9	6,6	0,6	6,5	0,8	6,6	0,8
5	3,2	0,5	7,6	0,8	7,0	0,3	8,5	0,6	7,3	0,5	6,7	0,5	7,5	0,8	7,0	0,3	6,9	1,0	7,1	0,5
6	3,3	0,4	8,7	0,5	7,6	0,7	9,5	1,0	8,1	0,6	7,5	0,6	8,1	0,9	7,6	0,7	7,6	0,8	7,9	0,6

Tabla 4.19. Profundidad de carbonatación en ambiente exterior no protegido

Años	HN40		HNc		HN50		HN60		HP50		HC50		HF50		HNG		HNQ		HNCR	
	Profundidad de carbonatación (mm)																			
	X	s	X	s	X	s	X	s	X	s	X	s	X	s	X	s	X	s	X	s
0,5	0,2	0,1	1,1	0,3	0,6	0,3	1,3	0,4	0,7	0,4	0,4	0,3	1,4	0,3	0,6	0,2	1,0	0,3	1,1	0,3
1	0,5	0,1	1,5	0,2	1,1	0,2	1,6	0,6	1,3	0,5	1,4	0,4	1,5	0,8	1,1	0,3	1,3	0,4	1,4	0,5
2	0,6	0,2	2,5	0,7	1,8	0,4	2,2	0,7	1,6	0,7	2,1	0,6	2,7	0,7	1,8	0,6	1,7	0,6	1,6	0,7
3	0,9	0,4	3,3	0,5	2,2	0,7	2,7	0,6	2,1	0,6	2,3	0,8	3,1	0,6	2,2	0,7	2,3	0,8	2,1	0,6
4	1,1	0,3	3,9	0,6	2,5	0,5	3,6	0,7	2,4	0,8	2,8	0,6	4,0	0,8	2,5	0,5	2,5	0,7	2,6	0,9
5	1,2	0,4	4,1	0,9	2,8	0,8	3,9	0,9	3,0	0,5	3,2	0,7	4,3	0,5	2,8	0,7	2,8	0,9	3,1	0,8
6	1,3	0,4	4,4	0,7	3,0	0,7	4,3	0,8	3,2	0,6	3,4	0,9	4,7	0,9	3,0	0,7	3,1	0,8	3,3	0,7

Tabla 4.20. Profundidad de carbonatación en ambiente interior

Años	HN40		HNc		HN50		HN60		HP50		HC50		HF50		HNG		HNQ		HNCR	
	Profundidad de carbonatación (mm)																			
	X	s	X	s	X	s	X	s	X	s	X	s	X	s	X	s	X	s	X	s
0,5	1,2	0,4	2	0,4	2,3	0,7	2,5	0,6	2,4	0,4	2,2	0,4	2,8	0,3	2,3	0,5	2,5	0,5	2,7	0,4
1	1,8	0,3	3,1	0,5	3,6	0,4	3,9	0,6	3,5	0,8	3,6	0,6	3,8	0,6	3,6	0,3	3,5	0,4	3,7	0,6
2	2,3	0,6	4,2	0,6	4,8	0,5	5,4	0,7	4,7	0,7	5,1	0,6	5,3	0,7	4,8	0,6	5,1	0,7	5,3	0,6
3	2,8	0,6	5,1	0,7	5,8	0,7	6,4	0,6	5,8	0,4	6,4	0,5	6,1	0,6	5,8	0,7	5,9	0,6	6,5	0,4
4	3,5	0,8	6,4	0,6	7,7	0,6	8,1	0,5	6,6	0,8	7,5	0,6	7,7	0,8	7,7	0,6	7,3	0,6	7,7	0,9
5	3,8	0,6	6,8	0,8	8,4	0,7	8,8	0,7	7,9	0,5	8,2	0,7	8,6	0,5	8,4	0,8	7,9	0,7	8,6	0,8
6	4,4	0,5	7,4	0,5	8,3	0,9	9,5	0,6	8,3	0,9	8,7	0,8	9,2	0,9	8,3	0,8	8,7	0,6	9	0,6

De acuerdo a los resultados obtenidos puede apreciarse una tendencia similar en las series de hormigones en los tres ambientes de exposición; la menor profundidad de carbonatación se observa en la serie HN40 y HN50 respecto a los hormigones con cementos adicionados. Es notoria la influencia de la razón a/mc ya que la mayor profundidad se determinó en la serie HN60 por sobre las otras series. En cuanto al tipo de agregado, la serie elaborada con canto rodado HNCR presenta la mayor profundidad en los 3 ambientes.

En cuanto a la influencia del ambiente de exposición, las profundidades menores las presenta el ambiente exterior no protegido de la lluvia, pero con una mayor dispersión lo cual está indicando la influencia de las precipitaciones en la difusión del CO₂. En el ambiente interior se observan las mayores profundidades, lo cual puede atribuirse a la mayor concentración de CO₂ y a la humedad del ambiente que se mantiene casi constante, ~ 50 %.

En las Figuras 4.64 a 4.72 están representados los promedios de las profundidades de carbonatación determinadas en función de la raíz cuadrada de tiempo para las series de hormigones en ambiente exterior protegido de la lluvia, exterior no protegido e interior, respectivamente y se incorpora un hormigón de referencia que se adopta el que especifica el CIRSOC 201 como límite inferior de contenido unitario de cemento (280 kg/m³).

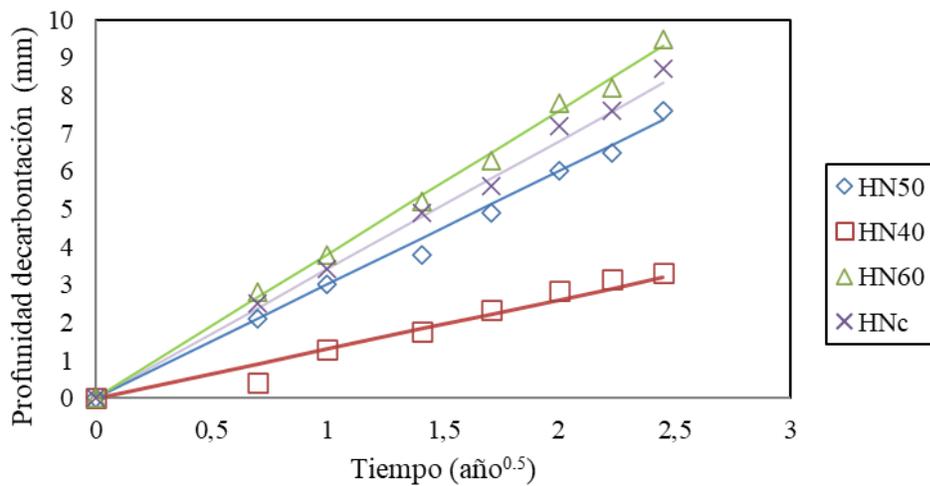


Figura 4.64: Profundidad de carbonatación en hormigones con CPN en ambiente exterior protegido.

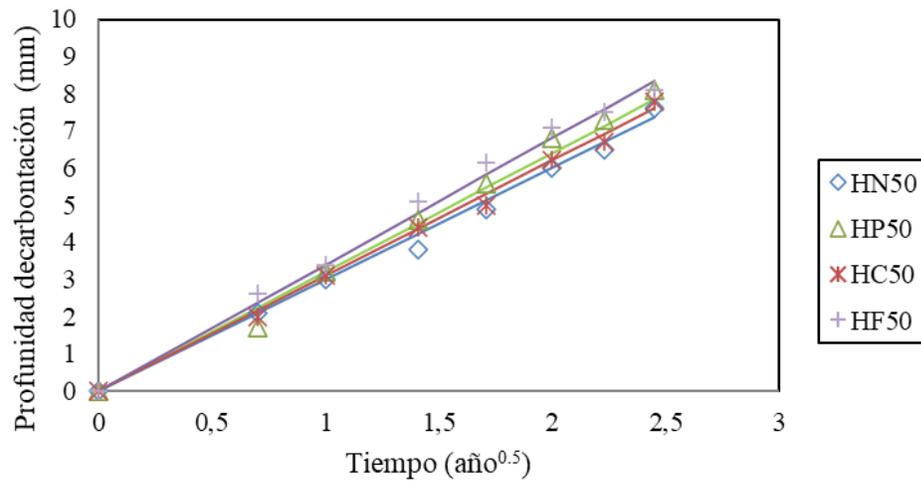


Figura 4.65: Profundidad de carbonatación en hormigones con distintos cementos en ambiente exterior protegido

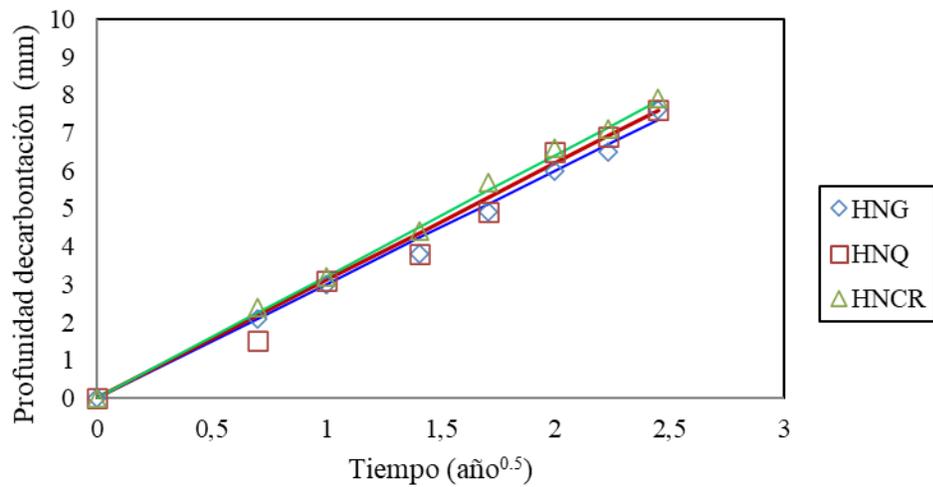


Figura 4.66: Profundidad de carbonatación en hormigones con distintos agregados en ambiente exterior protegido

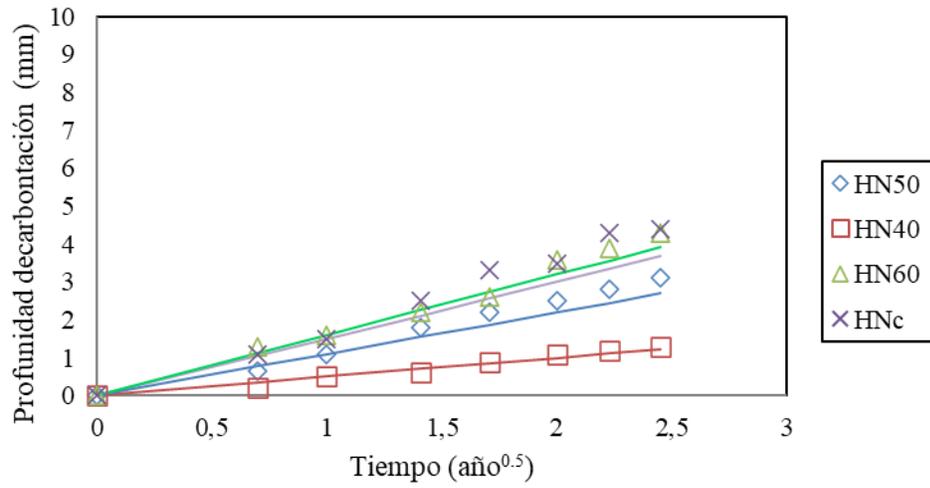


Figura 4.67: Profundidad de carbonatación en hormigones con CPN en ambiente exterior no protegido

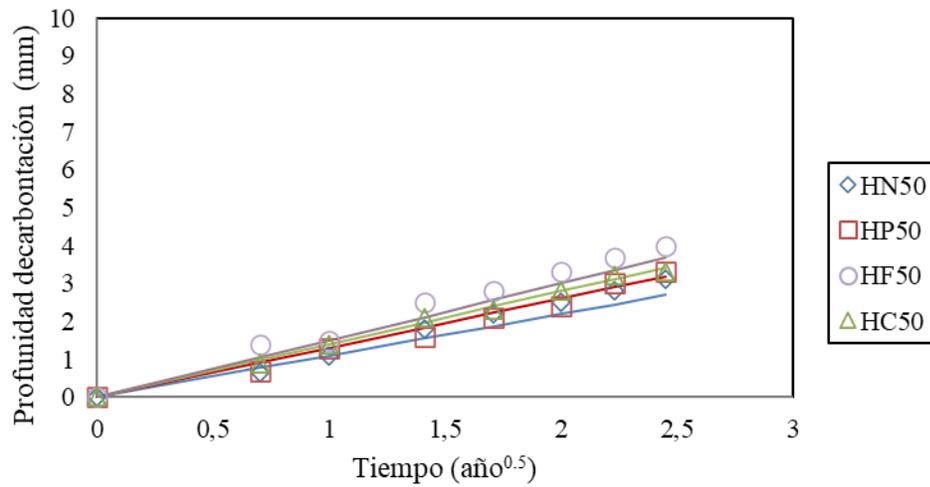


Figura 4.68: Profundidad de carbonatación en hormigones con distintos cementos en ambiente exterior no protegido

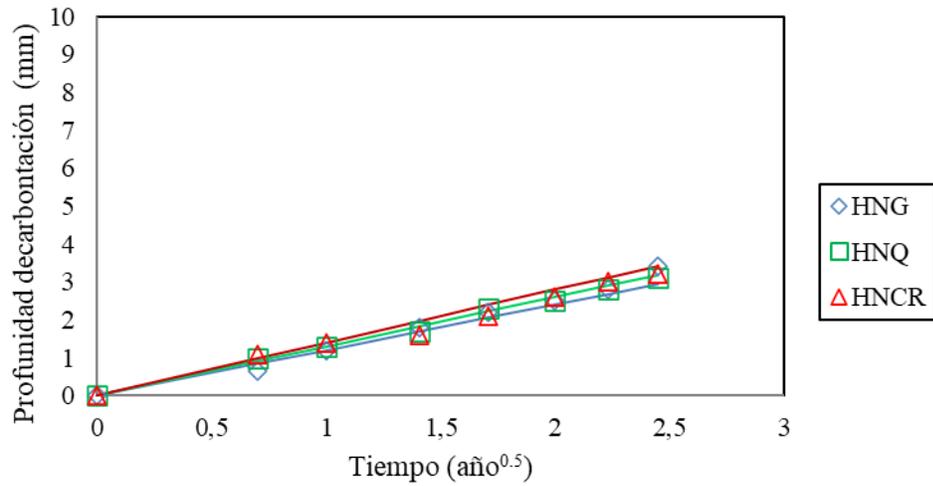


Figura 4.69: Profundidad de carbonatación en hormigones con distintos agregados en ambiente exterior no protegido

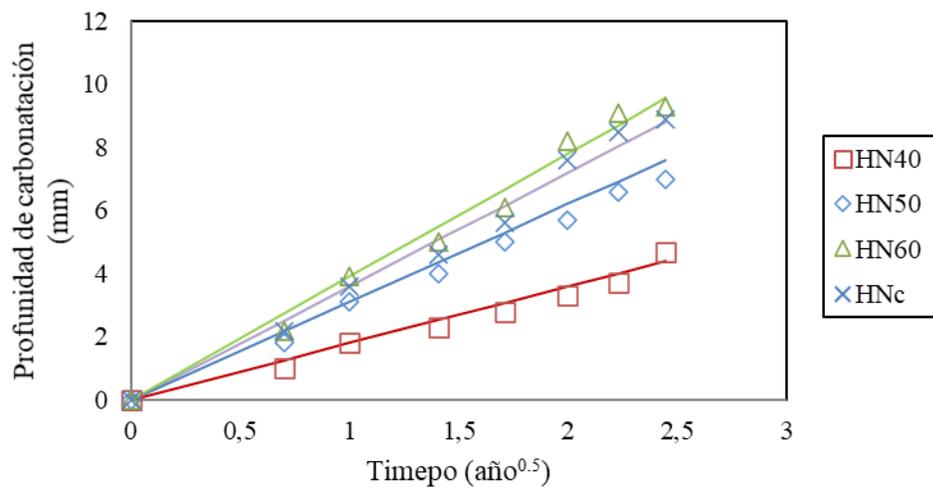


Figura 4.70: Profundidad de carbonatación en hormigones con CPN en ambiente interior

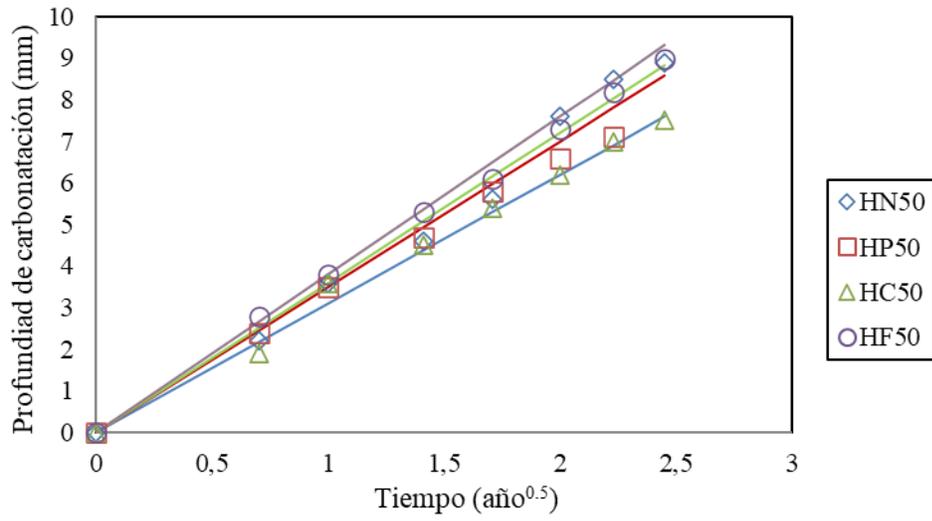


Figura 4.71: Profundidad de carbonatación en hormigones con distintos cementos en ambiente interior

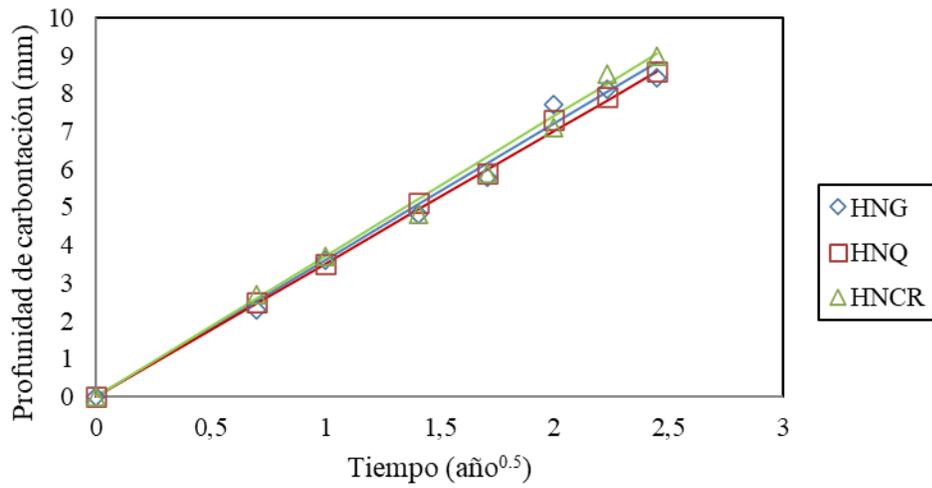


Figura 4.72: Profundidad de carbonatación en hormigones con distintos agregados en ambiente interior

Las series de hormigones en el ambiente exterior protegido presentan mayor profundidad que las del no protegido. En el interior se encuentran las probetas con menores constantes de proporcionalidad, pero también algunas con constantes del orden de las encontradas en las probetas del exterior protegido, es decir, en este ambiente existe mucha más dispersión de valores que en los ambientes exteriores.

De las series de hormigones elaboradas con distintos cementos, la que presenta menor constante de proporcionalidad con la raíz del tiempo, en los tres ambientes, es la serie HN50 elaboradas con cemento CPN; la constante adquiere un valor de 3,1 mm/año^{0.5} en el interior, en el exterior no protegido 1,1 mm/año^{0.5} y en el protegido 3 mm/año^{0.5}. En las probetas del ambiente exterior aquéllas que menor valor de proporcionalidad presentan 0,5 y 1,3 mm/año^{0.5} ambiente no protegido y en el protegido, respectivamente, son también las fabricadas con cemento CPN para la razón a/mc 0.40. En el interior, las probetas fabricadas con este cemento presentan valores muy próximos al mínimo. En cuanto a la razón a/mc puede observarse que la menor constante de proporcionalidad la presenta la serie HN40 en los tres ambientes de exposición.

4.12.1 Coeficiente de carbonatación

El coeficiente de carbonatación que se informa en la Tabla 4.21 se calculó a partir de la expresión \sqrt{t} . Para una mejor interpretación de los resultados se puede dividir a las series de hormigones en grupos en función del valor del coeficiente, aquéllas que se encuentran siempre entre las que menor constante de proporcionalidad son las elaboradas con CPN para razón a/mc 0.40 y 0.50. En otro grupo están los hormigones elaborados con distintos cementos que presentan mayores constantes que la serie HN50 y que se corresponden con las elaboradas con cementos adicionados con adiciones activas como el HC50 y HP50, en este grupo la mayor constante la presente el HF50. Mientras que la de mayor proporcionalidad para el ambiente exterior corresponde a la serie HN60.

Tabla 4.21: Coeficientes de carbonatación en distintos ambientes

HORMIGÓN	EXTERIOR PROTEGIDO		EXTERIOR NO PROTEGIDO		INTERIOR	
	K (mm/año ^{0.5})	R ²	K (mm/año ^{0.5})	R ²	K (mm/año ^{0.5})	R ²
HN40	1,30	0,977	0,5	0,897	1,8	0,967
HN50	3	0,988	1,1	0,921	3,1	0,987
HN60	3,8	0,993	1,6	0,917	3,9	0,997
HNc	3,4	0,986	1,5	0,907	3,6	0,997
HP50	3,2	0,981	1,3	0,941	3,9	0,987
HC50	3,1	0,994	1,4	0,932	3,5	0,987
HF50	3,4	0,992	1,5	0,904	3,6	0,997
HNG	3	0,988	1,2	0,896	3,8	0,996
HNQ	3,1	0,995	1,3	0,887	3,6	0,985
HNCR	3,2	0,985	1,4	0,913	3,5	0,993

4.13. Perfiles de carbonatación

En los siguientes 7 gráficos, Figuras 4.73 a 4.79, se representan las cantidades de Ca(OH)₂, CaCO₃ y agua de gel CSH en los cinco milímetros más exteriores de las probetas de mortero, así como las cantidades iniciales de cada compuesto, representadas mediante líneas horizontales. Los valores presentados del Ca(OH)₂ y del carbonato (calcita) corresponden a los resultados obtenidos en la pérdida gradual por calcinación. Al igual que en los ensayos anteriores, el agua del CSH es la que se descompone entre 110 °C y el comienzo de la descomposición de Ca(OH)₂. Todas las cantidades están expresadas en porcentajes en peso respecto al peso calcinado, es decir, al peso del mortero a 950 °C. Dado que los rangos varían considerablemente de una muestra a otra se considera más adecuado no tomar los mismos rangos en todas las muestras.

Las determinaciones se realizaron en morteros a la edad de 56 días. Se consideró más adecuado para los objetivos de este estudio utilizar sólo las superficies laterales de las probetas. La superficie lateral, a diferencia de la cara superior e inferior, posee una fina capa de pasta que se forma siempre en la zona más exterior de las probetas, mientras que las superficies superior e inferior se encuentran afectadas por los procesos de exudación a pesar de la dimensión de las probetas. En las Figuras siguientes se representa la ‘profundidad de carbonatación medida mediante fenolftaleína, con líneas verticales continuas los valores

medios y con líneas discontinuas a ambos lados de los valores medios, las correspondientes desviaciones estándar.

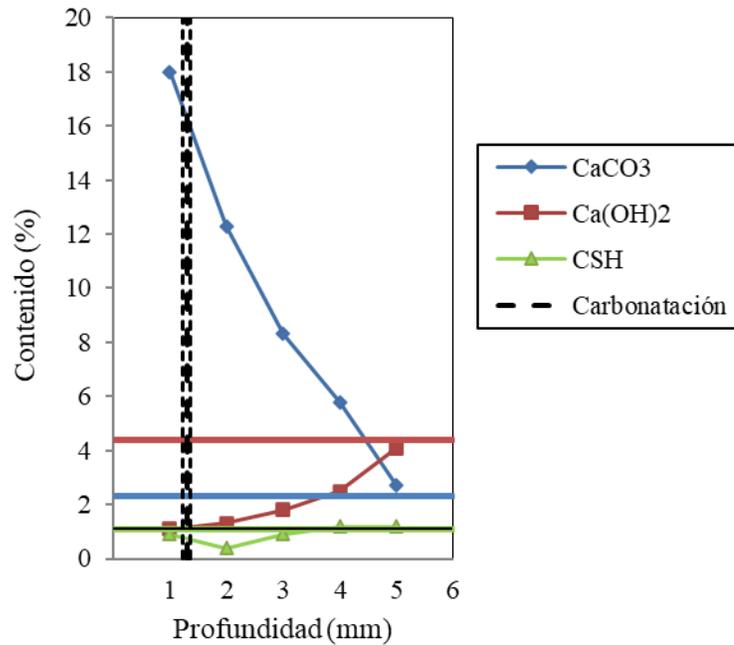


Figura 4.73: Perfil y productos de carbonatación MCPN40

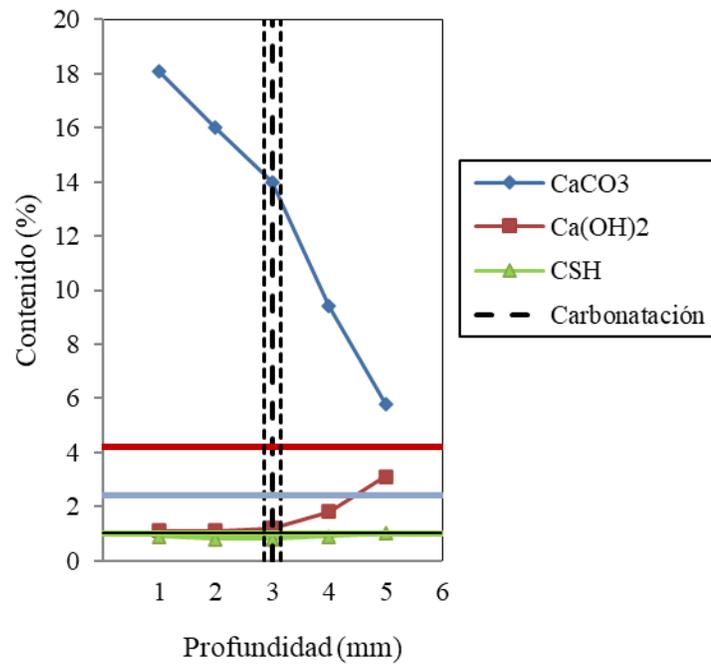


Figura 4.74: Perfil y productos de carbonatación serie MCPN50

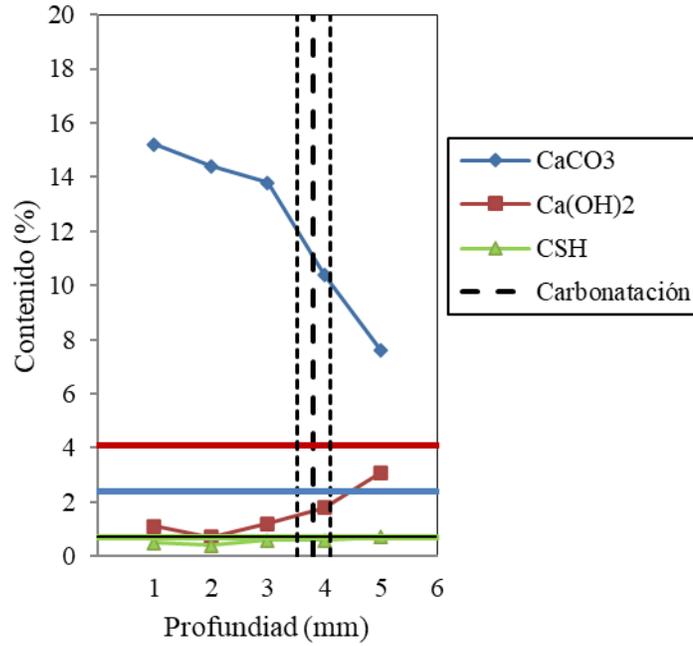


Figura 4.75: Perfil y productos de carbonatación serie MCPN60

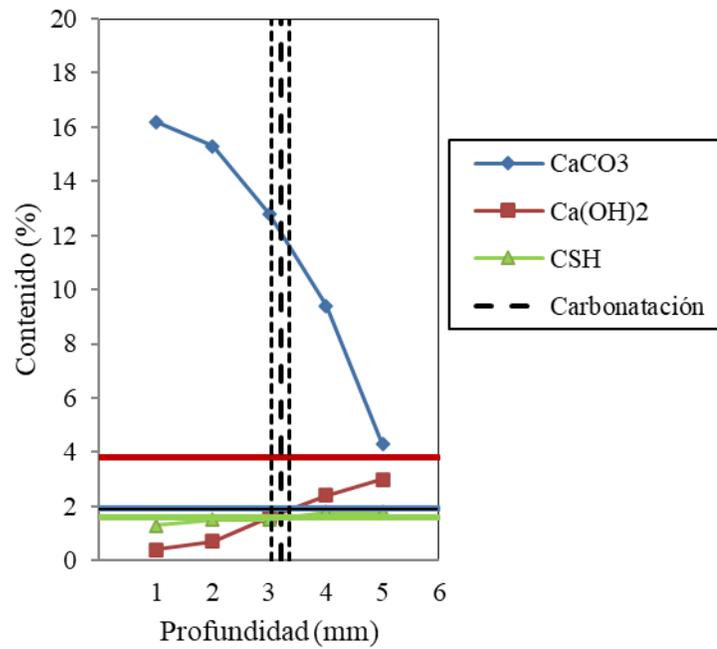


Figura 4.76: Perfil y productos de carbonatación serie MP30

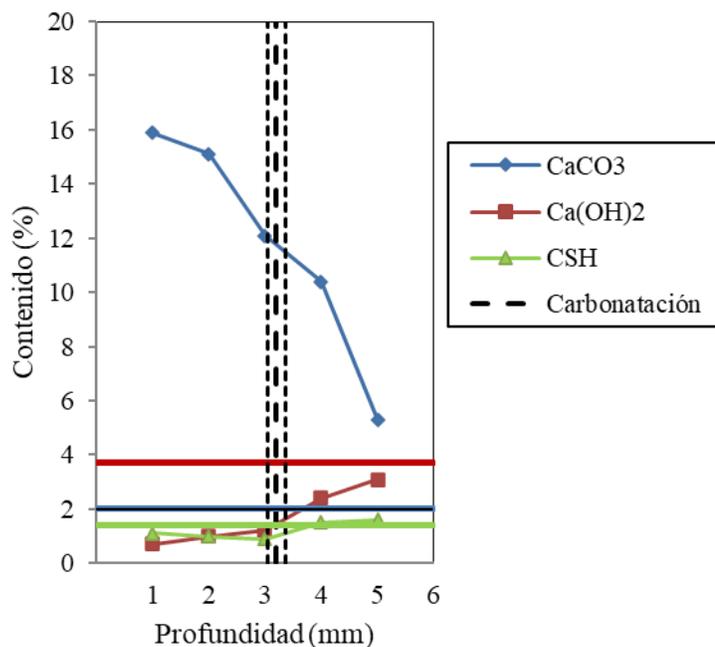


Figura 4.77: Perfil y productos de carbonatación serie MCV30

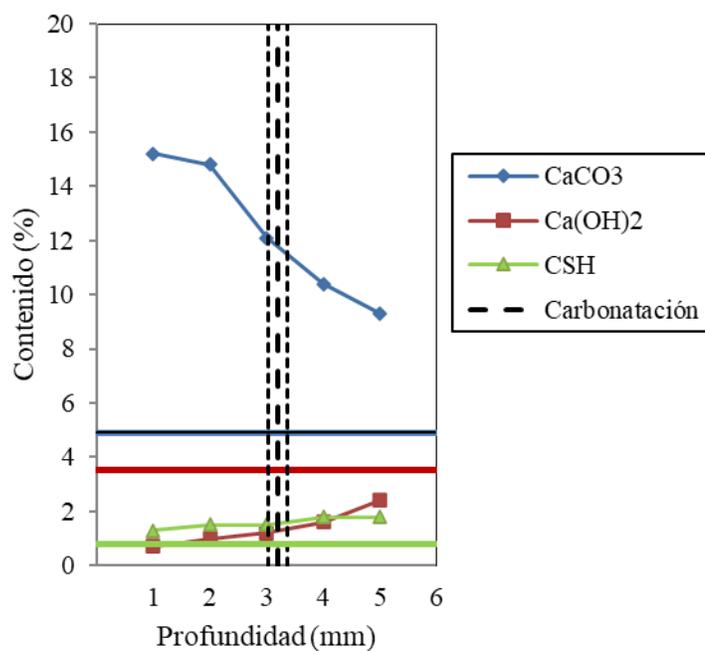


Figura 4.78: Perfil y productos de carbonatación serie MF20

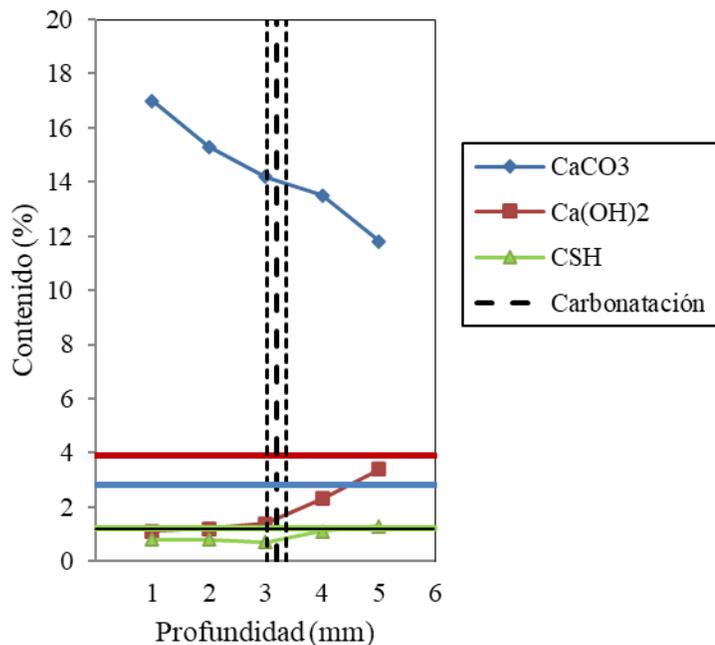


Figura 4.79: Perfil y productos de carbonatación serie ME60

Del análisis de los resultados sobre las cantidades iniciales de Ca(OH)₂, línea horizontal bordó en los gráficos, se observa que dicho contenido se encuentra en la mayoría de las series de mortero alrededor del 4%. Las probetas con mayor cantidad de Ca(OH)₂ inicial, presentan valores levemente superiores al 4%, son las elaboradas con CPN. La probeta con menor porcentaje de Ca(OH)₂ inicial, ligeramente inferior al 3%, es la elaborada con cemento fillerizado MF20. De los resultados obtenidos se concluye que las cantidades de Ca(OH)₂ iniciales son mayores en cementos con mayor cantidad de CaO. La cantidad inicial de CSH es mayor en las probetas elaboradas con cementos con adiciones minerales activas, situación que se observa en la serie de morteros MP30, MCV30 y ME60 que presentan valores superiores al 1,5 %.

Las cantidades iniciales de CaCO₃, línea horizontal azul; varían desde 1,9 % hasta 4,9 %, siendo la probeta que menos contenido posee, es la elaborada con puzolanas (MP30), cercano al 1,9 % y la que más posee la elaborada de cemento fillerizado (MCPF) 4,9 %. Las cantidades iniciales de CSH, línea horizontal verde, son muy similares en todas las probetas, alrededor del 1%, siendo la de menor contenido la del MF20 con 0,8 % mientras que el mortero MP30 presenta el mayor valor, 1,6%. Las probetas elaboradas con CPN presentan un valor de alrededor de 1%.

Evaluando los perfiles de concentración de las probetas después de la carbonatación, se confirma que la cantidad de CaCO_3 aumenta respecto al estado inicial en todas las probetas en las cinco profundidades analizadas mientras que el Ca(OH)_2 disminuye. En general, puede plantearse que en estas experiencias se corrobora que al ir aumentando la profundidad van disminuyendo las cantidades de CaCO_3 y aumentando las de Ca(OH)_2 y de agua de gel CSH.

La evolución del CaCO_3 con la profundidad presenta en la mayoría de los casos dos tramos con pendientes diferenciadas; sólo la probeta ME60 presenta una evolución del CaCO_3 con la profundidad prácticamente lineal con una única pendiente. Las demás probetas poseen el punto de cambio de pendiente dentro o muy cerca de la franja que indica el cambio de pH, que en estas experiencias se adopta como la profundidad de carbonatación. Dicha profundidad en la mayoría de los casos se halla comprendida entre 3,0 y 3,8 mm, mientras que la serie MCPN40 es la que presenta la menor profundidad 1,3 mm, lo cual era de esperar debido a la baja razón a/mc que ha originado una baja porosidad. La cantidad de CaCO_3 en el punto de cambio de pendiente varía considerablemente de una serie a otra, por lo tanto, la cantidad de CaCO_3 no parece, al menos por sí sola, ser un indicador del cambio de pH cuando se emplea un reactivo de las características de la fenolftaleína.

La serie MCPN40 posee a los cinco milímetros el mismo valor de CaCO_3 que el inicial aportado por el cemento, lo cual indica que el proceso de carbonatación no se generó más allá de esa profundidad. El resto de los morteros poseen más CaCO_3 en el último milímetro analizado que lo que tenían inicialmente, con lo cual se confirma que existe una difusión de CO_2 a distintas profundidades que no es detectable con el indicador del pH empleado.

La evolución del Ca(OH)_2 con la profundidad presenta también en algunos casos dos tramos con pendientes diferentes, coincidiendo el punto de cambio en algunos casos con el del cambio de pendiente del CaCO_3 . Los valores de Ca(OH)_2 en los cuales se produce el cambio de pendiente se encuentran en la mayoría de los casos entre 1 y 2%.

En el caso del CSH se observa que el mismo aumenta con la profundidad, siendo más notorio el incremento en los cementos con adiciones minerales activas, superando a la cantidad inicial. Este fenómeno puede atribuirse a reacciones puzolánicas tardías debido quizás a la disposición de agua combinada liberada durante la formación de los carbonatos. Si bien existe en las profundidades mayores un incremento de Ca(OH)_2 casi con seguridad este aumento se encuentre atenuado por las reacciones puzolánicas tardías.

4.14. Relación de las propiedades tecnológicas del hormigón y el coeficiente de carbonatación

La evolución de la profundidad de carbonatación es un proceso dependiente, principalmente, de las características y cantidad del cemento, las características del hormigón y de los factores ambientales. A continuación, se analizan las relaciones entre los parámetros que describen la evolución temporal del frente de carbonatación y las variables que lo condicionan, se presentan los valores medios de los resultados de las propiedades de los hormigones y su relación con el coeficiente de carbonatación en ambiente exterior protegido de la lluvia. Los otros dos ambientes de exposición evaluados no se presentan ya que poseen una alta dispersión debido a las características de los mismos. Debe mencionarse que en la serie de hormigones con CPN se modificó el contenido de agua y se mantuvo constante el contenido de cemento con el fin de no variar la cantidad de reserva alcalina (Ral_c).

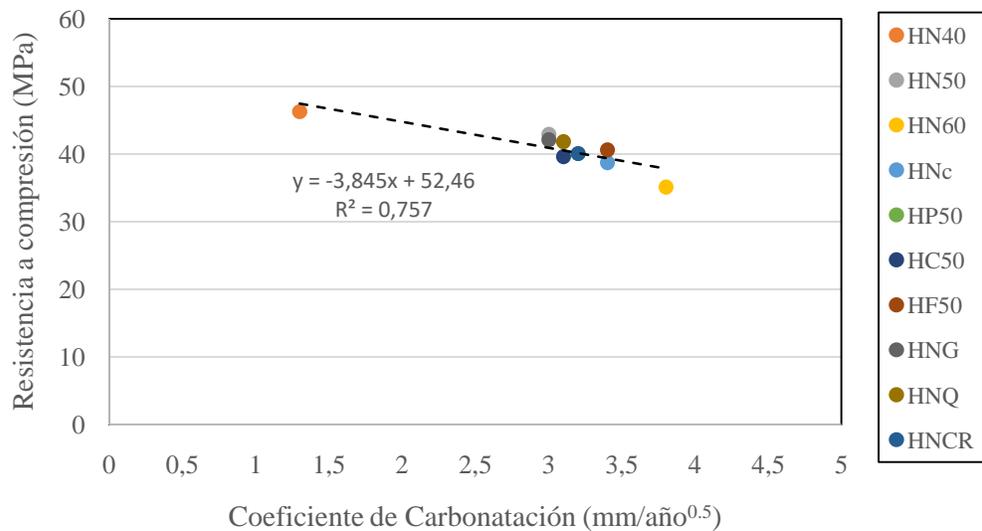


Figura 4.80: Relación resistencia a compresión a 28 días y coeficiente de carbonatación.

En la Figura 4.80 se presenta la relación entre la resistencia a compresión y los coeficientes de carbonatación. De acuerdo a los resultados obtenidos puede plantearse que la resistencia a compresión a la edad de 28 días de los hormigones tiene un rol fundamental en la resistencia a la carbonatación desde el punto de vista del avance del frente carbonatado. Es conocido que la resistencia de un hormigón depende de cada uno de sus componentes ya que un cemento de una determinada resistencia podrá dar lugar a diferentes resistencias de hormigón en función de la dosificación de cemento, agua y áridos utilizada. Las series con

menor coeficiente de carbonatación son todos los hormigones que tienen una resistencia \geq a 40 MPa mientras que en el grupo de mayor constante poseen una resistencia $<$ 40 MPa. Merece destacarse que, si bien las clases resistentes son del mismo orden, las profundidades de carbonatación difieren de acuerdo al tipo de cemento siendo más notorio en los casos de los hormigones HN50 y HF50, 1,5 órdenes de magnitud. La resistencia cilíndrica a compresión presenta una buena correlación con los coeficientes de carbonatación con un R^2 de 0,7573, por lo cual puede considerarse como un indicador cualitativo del comportamiento del material frente al proceso de carbonatación. La tendencia observada en estas experiencias indica que existe una disminución de la velocidad de carbonatación con el aumento de la resistencia; también se aprecia una cierta dispersión en los datos, indicativa de que la resistencia a compresión no puede emplearse por sí sola para estimar la resistencia a la carbonatación.

En cuanto a las propiedades de transporte evaluadas, las cuales presentan por características propias del ensayo, una elevada dispersión. En los valores obtenidos, se observa que la porosidad calculada a partir del volumen de agua absorbida en inmersión en agua durante 24 h respecto al volumen de la muestra, no resulta una propiedad adecuada para evaluar el comportamiento frente al proceso de carbonatación. Es notable la menor consistencia de esta propiedad ya que presenta la menor correlación con el coeficiente de carbonatación, Figura 4.81. Se verifica que la porosidad determinada por esta técnica puede emplearse para calificar la calidad de un hormigón, pero no es confiable para predecir la resistencia a la carbonatación.

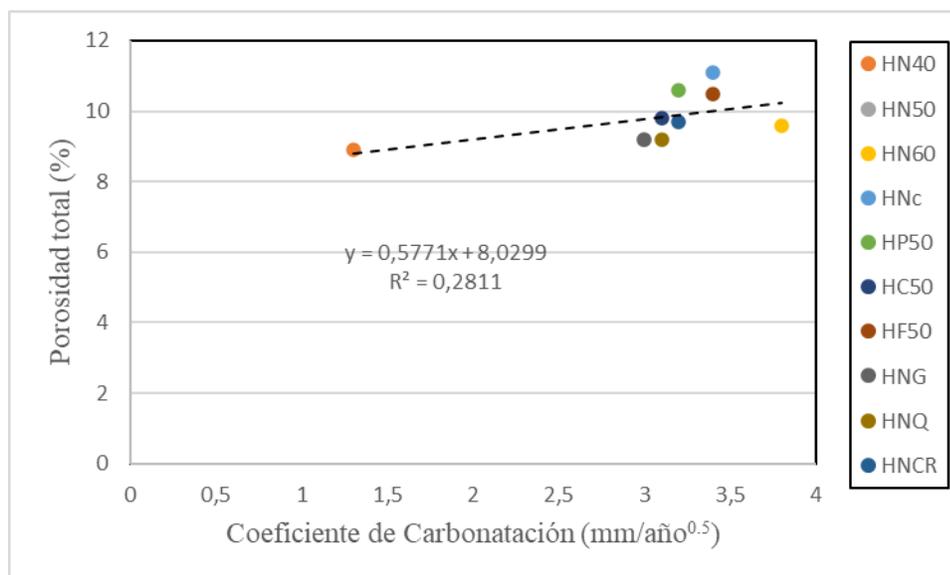


Figura 4.81: Relación entre la porosidad total y coeficiente de carbonatación.

La succión capilar no presenta un ajuste aceptable frente a la velocidad de carbonatación si bien a menores velocidades de succión le corresponden los menores coeficientes de carbonatación, Figura 4.82. Se evidencia el efecto de la razón a/mc dado que una menor a/mc origina menores velocidades de succión. Por su parte también se observa el efecto de las adiciones en la velocidad de succión, se atenúan sensiblemente con las adiciones puzolánicas siendo casi del mismo valor que la del CPN y para el caso del HP50 resulta algo menor que el HN50. Este efecto no es tan notorio en los coeficientes de carbonatación, ya que en todas las series de hormigones se observa un coeficiente mayor que el que le corresponde al HN50.

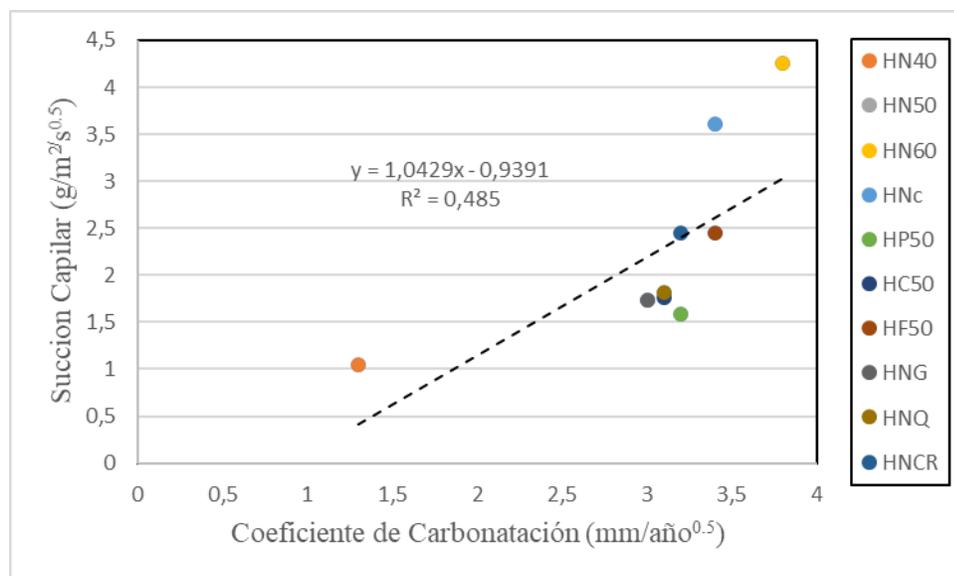


Figura 4.82: Relación entre la succión capilar y coeficiente de carbonatación

En la Figura 4.83 se observa la consistencia de los resultados de la porosidad efectiva ya que esta propiedad pone de manifiesto la fracción de poros y capilares de cada serie de hormigón según la razón a/mc y la acción de las adiciones puzolánicas. Se detecta un incremento de la fracción de poros y capilares de acuerdo al incremento del contenido de agua de mezclado como así también con el tipo de puzolana empleada. La carbonatación es un proceso difusional a través de poros semisaturados, por lo cual la determinación de la porosidad efectiva como parámetro tecnológico puede resultar de interés para evaluar hormigones frente a la resistencia a la carbonatación. De los resultados de las experiencias realizadas puede plantearse que este parámetro presenta mejor correlación que la succión capilar respecto a la velocidad de carbonatación

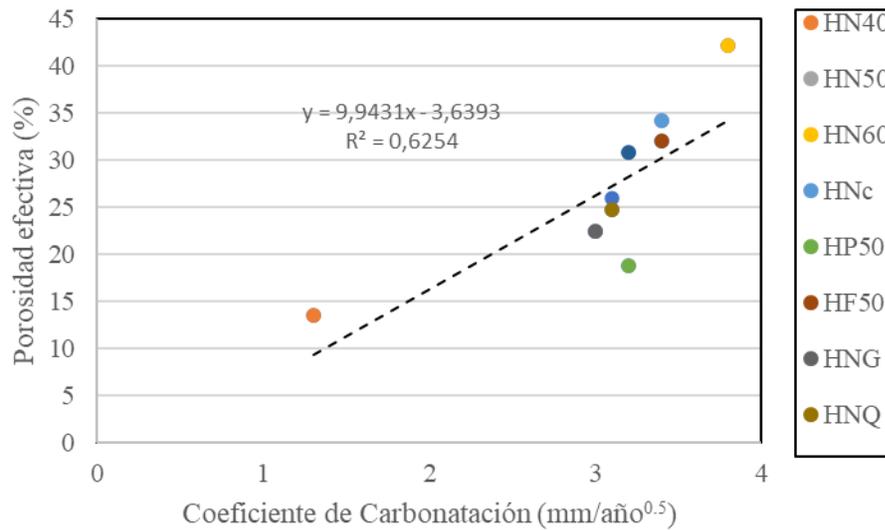


Figura 4.83: Relación entre la porosidad efectiva y coeficiente de carbonatación

En la Figura 4.84 se presenta la correlación entre la R_{alc} y el coeficiente de carbonatación, debe destacarse que es el parámetro estudiado que presenta el mayor ajuste. Para las series de hormigones con distinto tipo e igual contenido de cemento, es notoria la consistencia de los resultados puesto que los mayores coeficientes los presentan las series que poseen menor R_{alc} , el coeficiente de ajuste es $R^2 = 0,8079$. Además, el tipo de adiciones es una variable importante ya que las que poseen efectos puzolánicos presentan menor resistencia a la carbonatación respecto al hormigón con CPN. La serie de hormigones HF50 presenta la menor resistencia a la carbonatación, si bien el efecto disolutivo del filler resulta positivo para la hidratación del cemento la reducción de la R_{alc} induce una menor resistencia a la carbonatación. En cuanto al contenido de cemento, se confirma el mismo comportamiento, a menor contenido de cemento, menor R_{alc} y mayor coeficiente de carbonatación. De los resultados obtenidos se evidencia que el contenido de R_{alc} posee efectos significativos frente a la resistencia a la carbonatación ya que una mayor resistencia la presenta la serie de hormigones con cementos con mayores contenidos de R_{alc} .

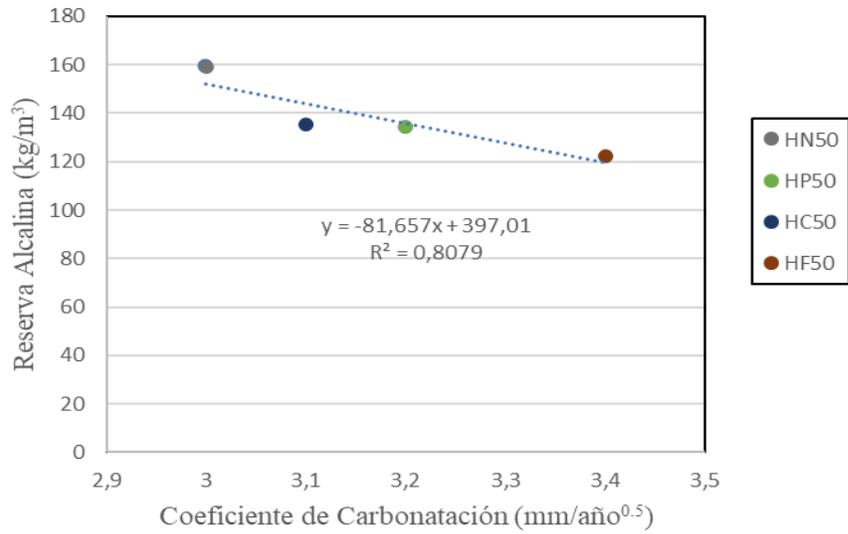


Figura 4.84: Relación de la Ralc. y coeficiente de carbonatación

En cuanto a la influencia de la ITZ sobre el coeficiente de carbonatación puede plantearse que la misma es significativa. El espesor de ITZ muestra que la serie de hormigón elaborado con canto rodado síliceo presenta un coeficiente levemente mayor a las series con agregado granítico y cuarcítico. Quizás la poca diferencia pueda atribuirse al área de ITZ ya que los agregados graníticos y cuarcíticos presentan mayor área aportada por la fragmentación derivada del proceso de trituración. En la Figura 4.85 se presenta la relación de ITZ y el coeficiente de carbonatación.

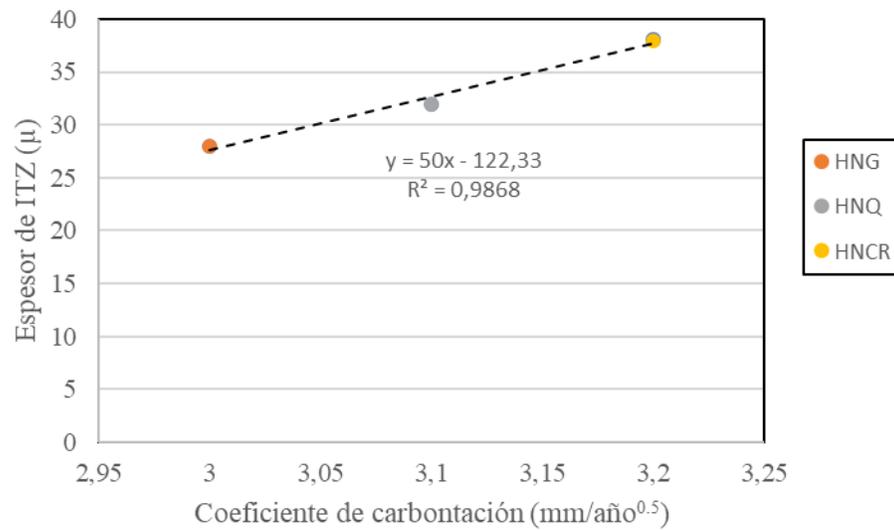


Figura 4.85: Relación entre el espesor de ITZ y coeficiente de carbonatación

También, se evaluó el efecto de la fisuración generada por sollicitación mecánica. Se observa en los resultados obtenidos que es más significativa la profundidad de fisura que el espesor. De acuerdo a las experiencias realizadas se confirma que la profundidad de fisura se incrementa de acuerdo al espesor superficial de la misma, lo cual es coincidente con lo expresado por Almeeri [Almeeri et al. 2018]. En las experiencias realizadas en este trabajo, se observó que una fisura de 0,4 mm alcanza una profundidad que sobrepasa al espesor de recubrimiento, 20 mm, por lo cual puede plantearse que la barra será despasivada mucho tiempo antes que las barras que no estén en contacto con fisuras. En la Figura 4.86 se correlaciona la profundidad y el espesor de fisuras

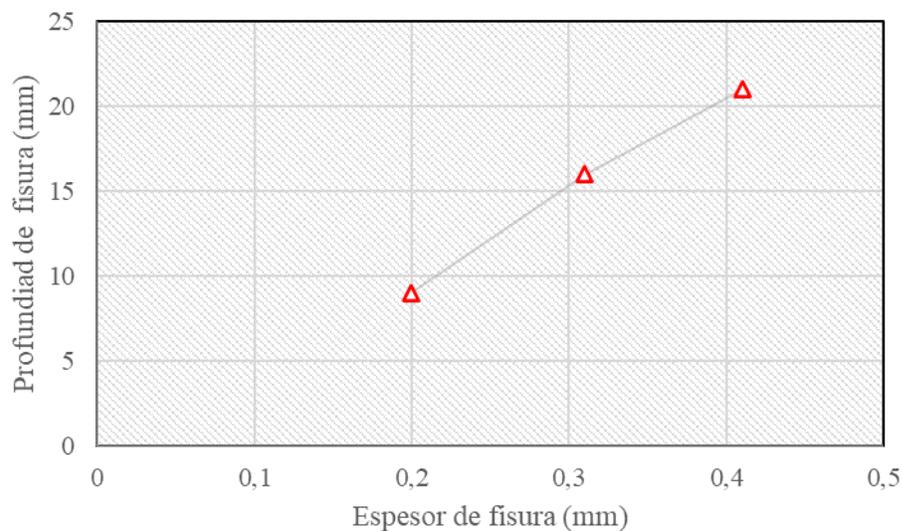


Figura 4.86: Vinculación entre el ancho y la profundidad de fisura

En cuanto al ambiente de exposición la consistencia de los resultados demuestra que es notoria la influencia del régimen de precipitaciones sobre la carbonatación del hormigón. El ambiente no protegido del agua de lluvia presenta una disminución respecto al coeficiente en ambiente exterior protegido de la lluvia, Figura 4.87. Según los días de lluvias para la ciudad de La Plata la superficie del hormigón estará mojada durante 0,21 día por semana a lo cual debe sumarse el tiempo de secado que dependerá de las condiciones del medio y la porosidad del hormigón. En la Figura 4.88 se presenta la correlación entre el ambiente interior y el exterior protegido.

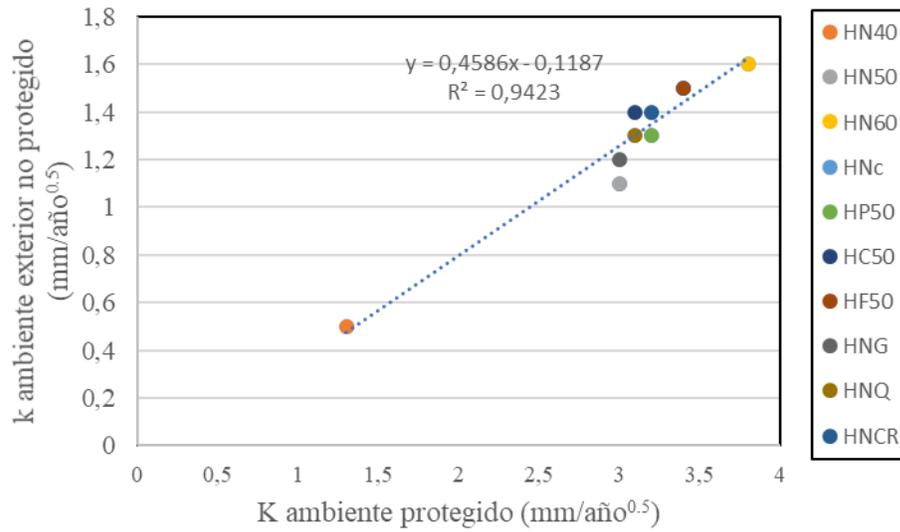


Figura 4.87: Coeficiente carbonatación ambiente protegido y no protegido.

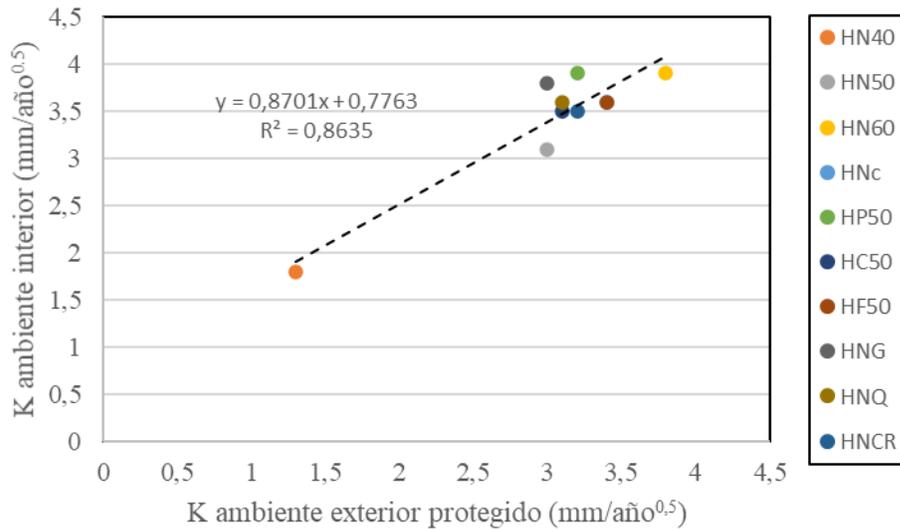


Figura 4.88: Coeficiente carbonatación ambiente interior y protegido.

4.15. Conclusiones

En este Capítulo se presentaron y analizaron los resultados obtenidos en las experiencias realizadas, correlacionándose las propiedades del hormigón con las profundidades y

coeficientes de carbonatación natural en ambiente exterior protegido y no protegido de la lluvia y ambiente interior. Respecto al análisis de los resultados con los materiales empleados, las mezclas y razones a/mc y las técnicas de estudio, surgen las siguientes conclusiones:

- Pudo verificarse en estas experiencias que una mayor resistencia mecánica a compresión a la edad de 28 días se corresponde con una mayor resistencia a la carbonatación. Sin embargo, hormigones con similar nivel resistente pero elaborados con distintos cementos presentan comportamiento diferenciado frente a la resistencia a la carbonatación. De acuerdo a estos resultados, las prescripciones del CIRSOC 201-2005 en cuanto a la razón a/mc y la resistencia pueden considerarse escasas para analizar el comportamiento del hormigón frente a agentes agresivos. En los tres ambientes se aprecia claramente la tendencia, a medida que aumenta la resistencia a compresión del hormigón disminuye su velocidad de carbonatación.
- La porosidad total estimada mediante el volumen de agua absorbida en inmersión en agua en 24 h respecto al volumen del material resulta adecuada para calificar cualitativamente al hormigón, pero deficiente para estimar la resistencia a la carbonatación. Mientras que la velocidad de succión capilar, si bien es objetada por las desviaciones que se producen durante el ensayo, resulta más confiable para estimar el comportamiento frente a la carbonatación. Se corrobora en las experiencias que la razón a/mc y las adiciones minerales activas modifican la velocidad de succión.
- La porosidad efectiva resulta ser un parámetro tecnológico fiable para estimar la resistencia a la carbonatación porque representa más adecuadamente el volumen y el refinamiento de los poros. Se observó que los hormigones que presentaban menor volumen de poros capilares presentan también la mayor resistencia a la carbonatación.
- La composición química del cemento determina la microestructura de la pasta de cemento ya que establece la cantidad y la composición de las fases hidratadas. En el proceso de carbonatación se produce primero la difusión del CO₂ a través de los poros y después la reacción con las fases hidratadas, por lo cual es lógico pensar que la composición del cemento influye de manera significativa en el avance del frente de carbonatación. La Ralc de los hormigones resulta ser la variable más crítica ya que puede apreciarse que

existe una buena consistencia en los resultados ya que a una mayor Ralc. se determina una menor profundidad de carbonatación.

- El tipo de cemento varía la profundidad de carbonatación debido a la composición química del clinker y a las reacciones puzolánicas de las adiciones que disminuyen la cantidad de Ca(OH)₂ en los poros. Esto se atribuye a la mayor Ralc aportada por el CPN por lo cual el empleo de adiciones minerales como reemplazo del clinker debe ser estudiado con mayor profundidad ya que si bien mejoran las propiedades tecnológicas como la porosidad capilar (atenuación de procesos transporte) o la resistencia a compresión, disminuye la resistencia a la carbonatación. Por su parte el reglamento CIRSOC 201 vigente no prescribe coeficientes de carbonación según el tipo de cemento empleado con lo cual se sobreestimaría el comportamiento durable de los hormigones en reemplazo parcial del clinker o con la incorporación de adiciones en obra.
- El tipo mineralógico de agregado empleado en el hormigón origina distintos espesores de ITZ por lo cual la difusión de CO₂ se modifica. El canto rodado silíceo presenta, en estas experiencias, un mayor espesor de ITZ debido fundamentalmente a la textura superficial lisa en comparación de los otros agregados de trituración empleados en el estudio comparativo. Según estos estudios se verificó que el incremento del espesor de ITZ incrementa el coeficiente de carbonatación, por lo cual puede plantearse una potencial influencia de las características superficiales y mineralógicas del agregado grueso en el proceso de carbonatación.
- El espesor de las fisuras inducidas por sollicitaciones mecánicas incide en la difusión del CO₂, observándose en estas experiencias que el espesor determina la profundidad de carbonatación ya que a mayor espesor mayor profundidad de la fisura. Este efecto conlleva a que el perfil de carbonatación quedará más próximo a la armadura. Experimentalmente se determinó que el perfil de carbonatación en el perímetro de la fisura es constante e igual al determinado en la superficie del hormigón.
- La carbonatación natural del hormigón en los tres ambientes de exposición medida durante 6 (seis) años confirma el efecto de las condiciones de exposición. En el ambiente exterior, las profundidades son mayores en los hormigones del ambiente protegido respecto al ambiente no protegido. Era de esperar este comportamiento debido a que el agua de lluvia modifica

sensiblemente el estado higroscópico del hormigón en los primeros mm desacelerando el ingreso del CO_2 . En las experiencias desarrolladas, el coeficiente de carbonatación del ambiente no protegido es en promedio del orden 0,42 del correspondiente al ambiente protegido. Por su parte, las profundidades en los hormigones del ambiente exterior protegido son menores que las profundidades en ambientes interiores, diferencia atribuida a una mayor concentración de CO_2 debido a la presencia o no de personas en dicho ambiente sumado a que la HR permanece prácticamente constante, alrededor del 50 % por las condiciones de laboratorio en la cuales se desarrollaron las experiencias.

- Las cantidades de Ca(OH)_2 y de CSH de la pasta de cemento a los 28 días aportan cierta información comparativa sobre las velocidades de carbonatación. Hormigones con bajas cantidades de Ca(OH)_2 elaborados con cementos con porcentajes elevados de adiciones, dan lugar a mayores velocidades de carbonatación que otros con mayores cantidades de Ca(OH)_2 y CSH, provenientes de cementos sin adiciones. Conociendo el porcentaje de adiciones de un cemento y su naturaleza, así como el tipo de hormigón elaborado con él, se pueden determinar las cantidades de Ca(OH)_2 y de CSH, pero no bastaría para estimar adecuadamente la velocidad de carbonatación del hormigón.
- Varios modelos de predicción de carbonatación introducen en el cálculo al coeficiente de difusión de CO_2 , parámetro al cual se lo considera como una constante; situación que no necesariamente resulta cierta puesto que a medida que el CO_2 se va difundiendo, también va reaccionando, disminuyendo la porosidad y dificultando, consecuentemente, la posterior difusión.
- En cuanto a la humedad relativa puede plantearse que adoptar el mismo valor para ambientes protegidos y expuestos a la lluvia tampoco resulta correcto ya que la humedad en el interior del hormigón es diferente y condiciona la difusión y la reacción del CO_2 . Además, también pueden existir eventos con bajas frecuencias de periodicidad donde la humedad se encuentre en el rango más favorable para que la carbonatación resulte máxima. Además, debe sumarse el efecto tapón que origina en los poros el agua de lluvia.
- Como conclusión final puede plantearse que resulta difícil definir la resistencia a la carbonatación del hormigón considerando solamente alguna de sus propiedades. También, las condiciones del medio ambiente poseen una fuerte

influencia sobre la variación de la velocidad de carbonatación, particularmente la concentración de CO₂ y la frecuencia y cantidad de agua de lluvia. Por último, los modelos predictivos también resultan complejos de ser aplicados ya que precisan distintos datos experimentales, algunos de compleja determinación, por lo cual en algunos casos estos modelos al considerar al coeficiente de difusión de CO₂ y a la humedad relativa como constantes, sobrestiman o subestiman la resistencia a la carbonatación.

Capítulo 5

VALIDACIÓN DEL MÉTODO ACELERADO DE CARBONATACIÓN

En este Capítulo se presentan los resultados obtenidos con el método acelerado de carbonatación y se correlacionan con la carbonatación natural de los hormigones elaborados para esta tesis. Las pruebas se realizaron con la serie de hormigones HN_x elaborados con CPN y las series de hormigones con cementos adicionados HP50, HC50, HF50.

5.1. Carbonatación acelerada

A continuación, se presenta el procedimiento de ensayo de carbonatación acelerada adoptado de acuerdo a la revisión y evaluación bibliográfica para el presente trabajo de tesis.

Una concentración de CO₂ de hasta el 4% resulta adecuada para calificar la resistencia a la carbonatación de hormigones elaborados con diferentes tipos de cemento y razón a/mc [Moreno et al., 2004; Castellote et al., 2009; BS EN 13295, 2004; SN 505 262/1, 2013]. Está demostrado que los productos formados a baja concentración de CO₂ durante la carbonatación acelerada son similares a los formados en ambiente natural resultando en una microestructura similar a la originada en la carbonatación natural. Además, la descalcificación de CSH debido a la carbonatación es muy similar a bajas concentraciones de CO₂. Por su parte una mayor concentración de CO₂ aumenta su solubilidad generando agua que impacta en la solución de los poros del hormigón como así también en algunas ocasiones la precipitación de diferentes polimorfos de CaCO₃ (calcita, vaterita y aragonita) pueden originar el taponamiento y/o refinamiento de los poros.

En cuanto a la humedad relativa durante el ensayo está demostrado que la respuesta de un hormigón a la carbonatación a una humedad relativa mayor a 65 % depende además tanto del tipo de cemento como de la razón a/mc, este comportamiento probablemente se deba a la condensación capilar [Parrott, 1994 a]. A medida que la porosidad y el tamaño de los poros disminuyen con la disminución de a/mc, el porcentaje de poros llenos de agua debido a la condensación capilar ralentiza el proceso de carbonatación. Este efecto resulta más notorio

cuando las adiciones minerales activas originan el refinamiento de poros. Si la humedad relativa es menor a 40 % también existe una atenuación de la carbonatación debido a la ausencia de agua para la reacción.

Entonces, las condiciones adoptadas para la carbonatación acelerada son: temperatura de 20 ± 2 °C, humedad relativa de $60 \pm 3\%$ y una concentración de CO₂ gaseoso de $4 \pm 0,1$ %.

5.1.1 Acondicionamiento de las muestras de ensayo

Primeramente, se debe realizar un acondicionamiento de las probetas para alcanzar un equilibrio higroscópico entre la humedad interior de la muestra de hormigón y la humedad a 60 ± 3 % de la cámara climática o recipiente sellado. Luego del curado normalizado las muestras deben secarse en estufa, a una temperatura de 50 ± 2 °C, durante 96 hs. En las presentes experiencias se evaluaron 5 rodajas por probeta de 10 probetas por cada serie de hormigón, por lo cual se ejecutaron 50 ensayos por cada serie de hormigón.

Luego de la etapa de secado, se retiran de la estufa las muestras de hormigón y se sellan envolviéndolas con una película de polietileno impermeable al vapor de agua que queda fuertemente adherida a la superficie. Luego del sellado de las muestras se colocan nuevamente en la estufa a la temperatura de 50 ± 2 °C durante otras 72 h. El sellado y el mantenimiento a 50 ± 2 °C tienen como objetivo la redistribución de la humedad en el interior del hormigón. Al finalizar se retiran las probetas selladas de la estufa y se introducen en la cámara climática a una temperatura de 20 ± 2 °C y una humedad relativa de $60 \pm 3\%$ durante 21 días; en estas experiencias se utilizó una cámara de carbonatación que cuenta con control automático de temperatura y humedad.

5.2 Exposición al CO₂

Finalizado el acondicionamiento de las muestras, se retiró la película de polietileno y se colocaron nuevamente en la cámara de carbonatación acelerada de modo que permitan que el aire circule libremente alrededor de las caras expuestas, dejando un espacio mínimo entre las diferentes muestras y entre cada muestra y las paredes del recinto del orden de 10 mm.

Se mantuvieron los parámetros constantes durante 7, 10 y 14 días. Finalizado cada tiempo de exposición se retiraron las rodajas de hormigón y se fraccionaron en forma

perpendicular a la base mediante compresión diametral. Luego en forma inmediata se procedió al atomizado con la solución de fenolftaleína, se dejó secar 5 minutos y se procedió a determinar la profundidad de carbonatación definida como la frontera entre la zona no coloreada (zona carbonatada) y la de tonalidad fucsia (zona no carbonatada). Se tomaron lecturas perpendiculares a los laterales y a la cara superior de las muestras, en cada una de las mitades fraccionadas cada 5 mm.

La profundidad de carbonatación (X_{ac}) en mm para una serie de hormigón estudiada surge del valor promedio de todas las lecturas según ecuación 5.1.

$$X_{ac} (mm) = \frac{n_1+n_2+\dots+n_x}{n} \quad 5.1$$

En la Tabla 5.1 se presentan las profundidades promedio y la desviación estándar obtenida de 50 discos por serie de hormigón. Sólo se midió la profundidad en la zona del mortero despreciándose a la zona donde se hallaba el agregado grueso, este criterio se adoptó porque las profundidades máximas en la zona del agregado podrían originar una elevada dispersión.

Tabla 5.1: Profundidad de carbonatación acelerada (X_{ac}) y desviación estándar (s) a 7, 10 y 14 días de exposición en cámara

Días	HN40		HNc		HN50		HN60		HP50		HC50		HF50	
	Profundidad (mm)													
	X_{ac}	s	X_{ac}	s	X_{ac}	s	X_{ac}	s	X_{ac}	s	X_{ac}	s	X_{ac}	s
7	1,6	0,2	3,6	0,2	3,3	0,2	4,3	0,1	3,4	0,2	3,7	0,2	4,0	0,1
10	5,6	0,1	5,6	0,3	5,0	0,1	5,2	0,3	5,9	0,1	6,5	0,1	5,5	0,2
14	7,1	0,2	7,1	0,2	6,3	0,2	7,1	0,2	8,6	0,2	8,1	0,2	9,1	0,1

En las Figuras 5.1 y 5.2. se informan las profundidades de carbonatación promedio para la serie de hormigones HN40, HNc, HN50, HN60, HP50, HC50 y HF50 a los distintos tiempos de exposición a 7, 10 y 14 días.

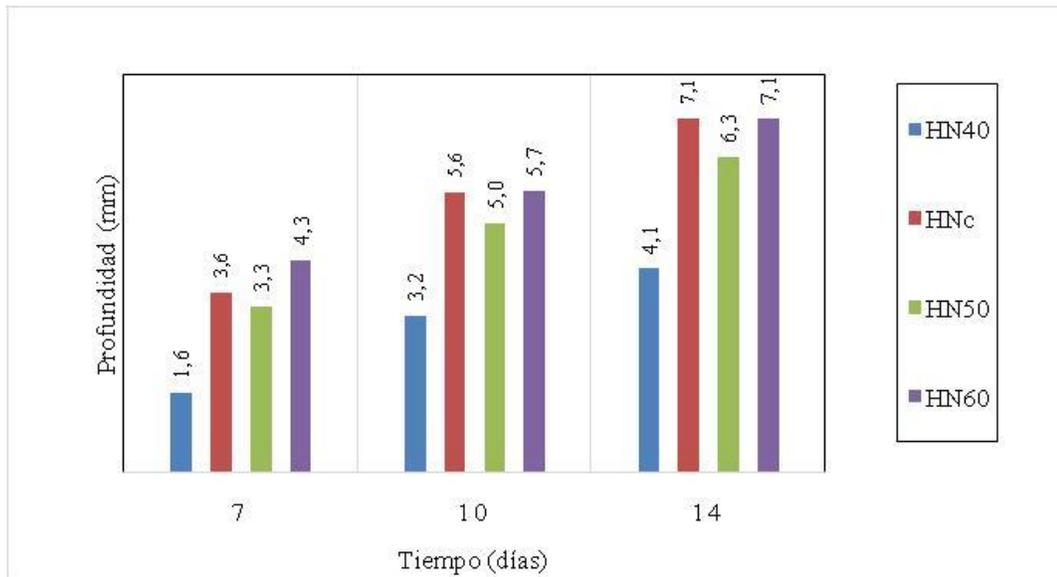


Figura 5.1: Profundidad de carbonatación acelerada de hormigones HNx

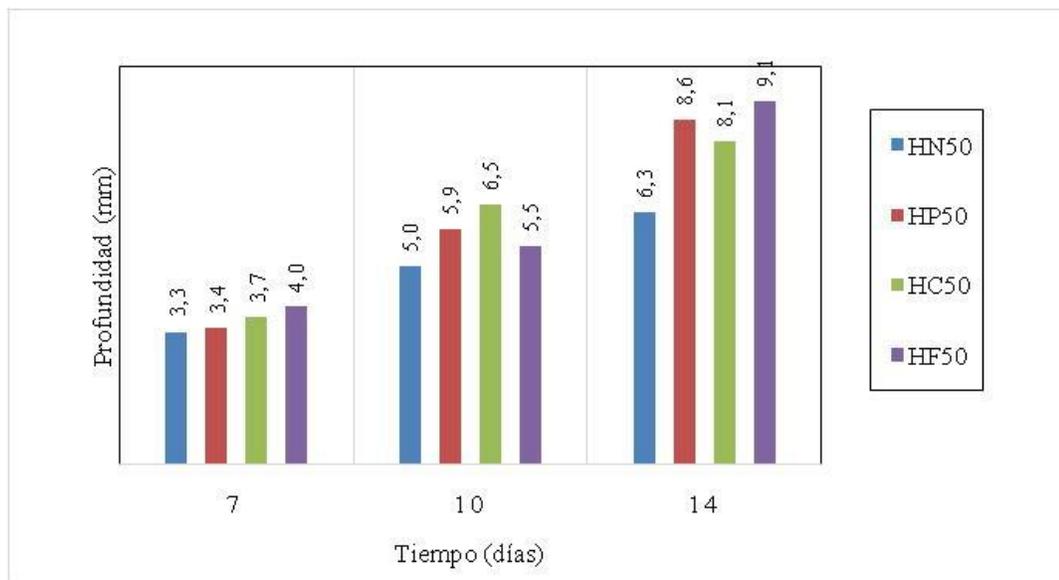


Figura 5.2: Profundidad de carbonatación acelerada de hormigones con distintos cementos

El comportamiento frente a la resistencia a la carbonatación de todas las series de hormigones en el ensayo acelerado es similar al del ambiente exterior protegido. Es notorio el

efecto de la razón a/mc determinándose la menor profundidad durante los 3 tiempos de exposición en la serie HN40 mientras que la mayor profundidad le corresponde a la serie HN60. En cuanto al contenido unitario de cemento también se corrobora que la serie HNC, 280 kg de cemento, presenta mayor profundidad que la serie HN50, 332 kg de cemento.

Las series de hormigones elaborados con otros cementos presentan mayores profundidades de carbonatación que la serie elaborada con CPN, HN50 a los 7, 10 y 14 días. Se verifica, al igual que en ambiente natural, que la cantidad de reserva alcalina es un parámetro que modifica sensiblemente la resistencia a la carbonatación a pesar de los efectos beneficiosos sobre otras propiedades de los hormigones elaborados con adiciones minerales activas.

En cuanto a la consistencia de los resultados se observa una dispersión baja y constante en todas las series debido a que se mantienen constantes, durante el ensayo, las condiciones ambientales, en particular la humedad relativa.

5.3 Correlación de Coeficientes de Carbonatación Acelerada (K_{ac}) y Natural (K_{an})

En las Figuras 5.3 a 5.5 se presenta la correlación de las profundidades de carbonatación natural y acelerada. Puede observarse que la correlación a 7 días presenta un buen ajuste, la pendiente es 1 mientras que para los 10 días el valor de la pendiente es del orden de 1,12 y a los 14 días el valor es de 1,6.

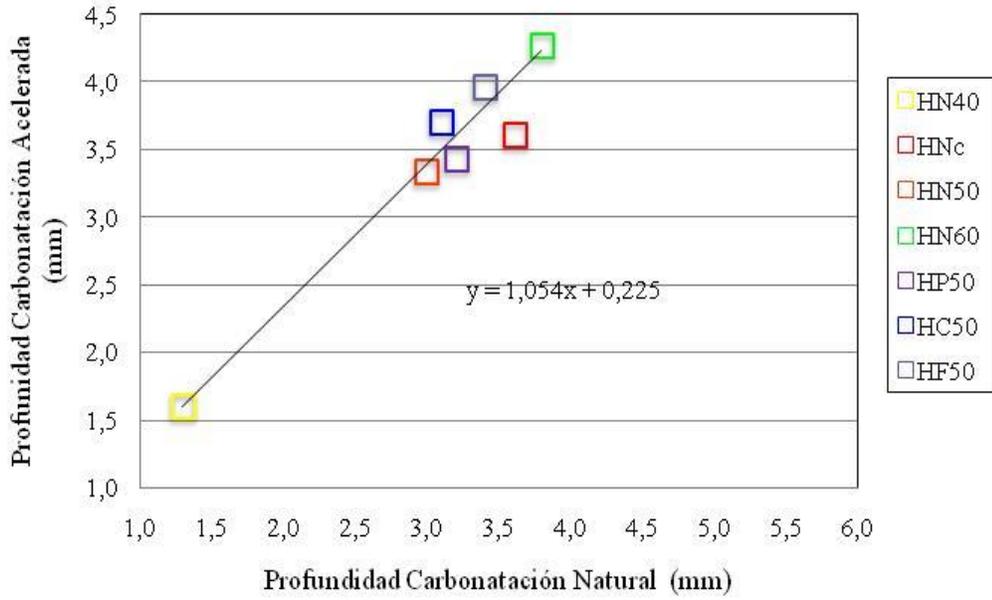


Figura 5.3: Correlación carbonatación acelerada a 7 días vs. natural a un año

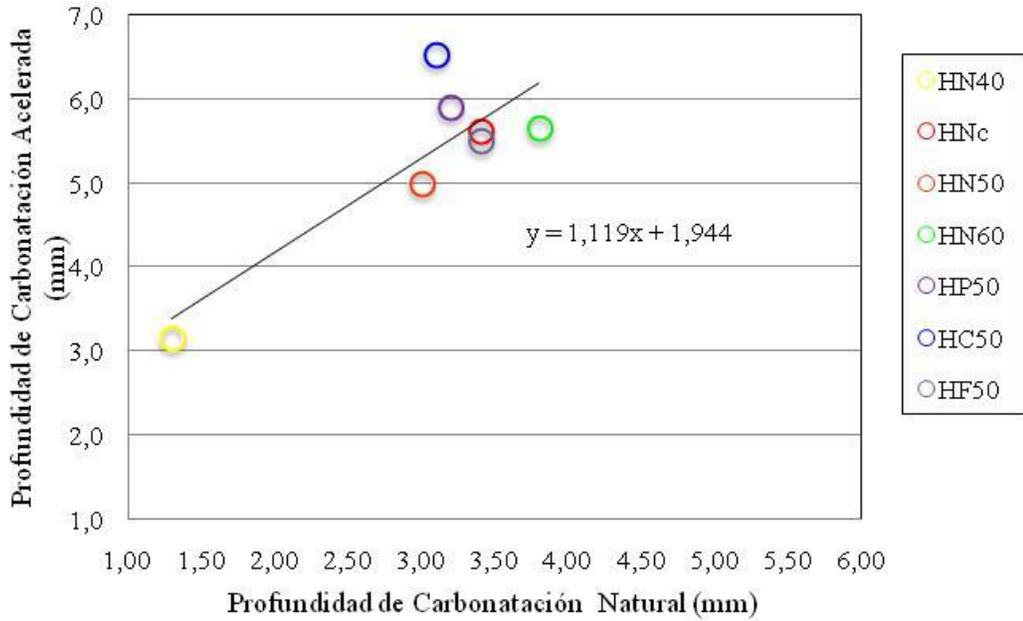


Figura 5.4: Correlación carbonatación acelerada a 10 días vs. natural a un año

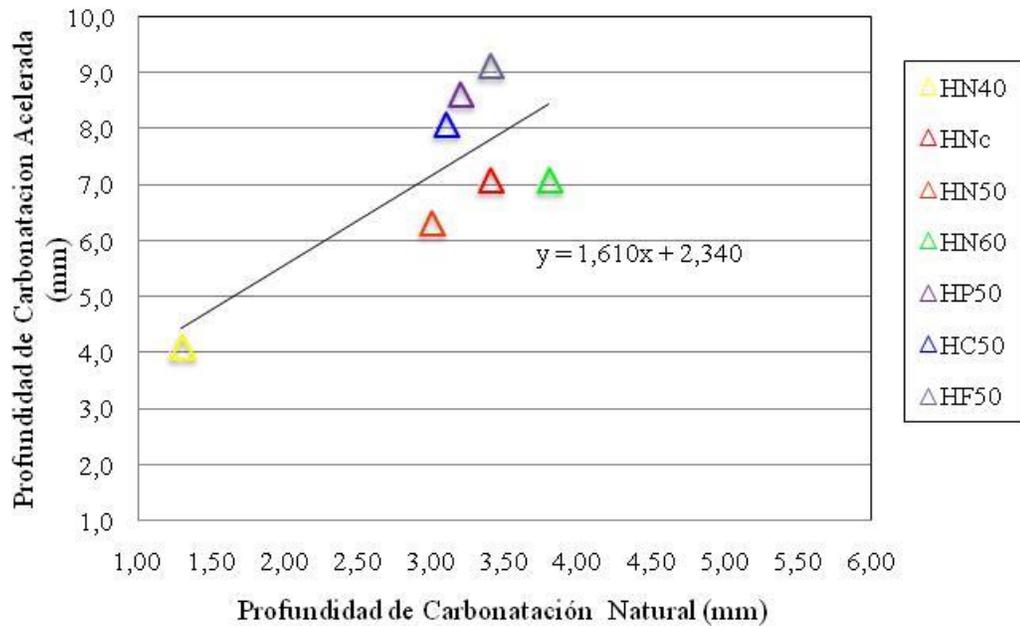


Figura 5.5: Correlación carbonatación acelerada a 14 días vs. natural a un año

El K_{ac} se calcula en función de la raíz cuadrada del tiempo con las profundidades para los distintos tiempos de exposición, ecuación 5.2

$$K_{ac} = X_{ac} / t^{0.5} \quad 5.2$$

K_{ac} Coeficiente de carbonatación acelerada (mm/día^{0.5})

X_{ac} Profundidad de carbonatación (mm)

t tiempo de ensayo (días)

Aplicando la ecuación 5.2 y a partir de la correlación de las profundidades de carbonatación acelerada con las profundidades de carbonatación en ambiente natural protegido de lluvia, determinadas en las presentes experiencias, se propone la ecuación 5.3 para calcular el coeficiente en ambiente natural, K_{an} .

Deben considerarse en la ecuación 5.3 los coeficientes de ajuste para el tiempo de exposición y la concentración de CO_2 . Los factores "a" y "b" corresponden a la raíz cuadrada de la relación entre los tiempos de exposición natural/acelerado (año/día) y a la relación entre concentración CO_2 atmosférico y la correspondiente al método acelerado, que adoptan los valores 19,1 y 0,1 respectivamente. El factor de ajuste "c" para la correlación entre la profundidad de carbonatación natural y la acelerada adopta el valor de 1,20 que surge del promedio de las pendientes para los 3 tiempos de exposición acelerada evaluados.

Adoptando los valores de los factores de corrección antes mencionados puede calcularse un único ajuste que resulta igual a 2,29, transformándose la ecuación en 5.3 en la ecuación 5.4.

$$K_{an}=a.b.c.K_{ac} \quad 5.3$$

$$K_{an}=2,29K_{ac} \quad 5.4$$

K_{an} Coeficiente de carbonatación natural (mm/año^{0.5})

K_{ac} Coeficiente de carbonatación acelerada (mm/día^{0.5})

a: Relación año/día $\sqrt{\frac{365}{1}} = 19.1$

b: Factor transformación CO₂ atmósfera natural/ CO₂ acelerado $\sqrt{\frac{CO_2_{atm}}{CO_2_{ac}}} = 0.1$

c: Coeficiente correlación carbonatación natural-acelerada= 1,20

Se estimaron los coeficientes de carbonatación natural según la ecuación 5.4, de acuerdo a la consistencia de los resultados, Tabla 5.2, se observa que los coeficientes de carbonatación acelerada K_{ac} obtenidos para 7 días presentan un buen ajuste, R=0.9608 por correlación lineal con el K_{an} para 1 año. Los coeficientes K_{ac} a 10 y 14 días son muy superiores a los obtenidos en condición natural para 1 año de exposición. El K_{ac} a 14 días resulta aproximadamente el doble respecto al K_{an} para 1 año en algunas series de hormigones.

Tabla 5.2: Coeficientes de carbonatación natural y acelerada a 7, 10 y 14 días

Serie	K _{an} (mm/año ^{0.5})		R ²	K _{ac} (mm/año ^{0.5})			R ²
		7 días		10 días	R ²	14 días	
HN40	1,3	1,38		2,29		2,52	
HNc	3,4	3,12		4,06		4,35	
HN50	3	2,89		3,62		3,87	
HN60	3,8	3,70	0,9608	4,10	0,721	4,35	0,627
HP50	3,2	2,98		4,27		5,29	
HC50	3,1	3,21		4,72		4,96	
HF50	3,4	3,18		3,98		5,59	

A partir del K_{ac} se puede calcular el espesor de recubrimiento mínimo para una cierta vida útil de la estructura; el Reglamento CIRSOC 201 prescribe una vida útil mínima de 50 años y un recubrimiento mínimo de 25 mm, por lo cual el coeficiente K_{ac} no podrá ser

superior a $3 \text{ mm/año}^{0.5}$, en estas experiencias la serie HN60 presenta un coeficiente K_{ac} de $3,8 \text{ mm/año}^{0.5}$ con lo cual a 50 años, empleando la raíz cuadrada del tiempo, el espesor carbonatado llegara a 26,6 mm superando, entonces, el espesor de recubrimiento mínimo prescrito por el CIRSOC 201. Otros reglamentos internacionales como el EHE o el ACI prescriben una vida útil de 100 años para lo cual prescriben un mayor espesor de recubrimiento para lo cual el K_{ac} podría poseer un valor límite $\leq 4 \text{ mm/año}^{0.5}$.

Complementariamente, durante el proyecto de obra, para el cálculo del espesor de recubrimiento mínimo (R_{min}) deberán tenerse en cuenta las condiciones de exposición que atenuarán la velocidad de carbonatación, por ejemplo, en estructuras protegidas o no de lluvia (Ecuación 5.4). En la Tabla 5.3 se presenta el coeficiente de atenuación en función de la resistencia cilíndrica a compresión del hormigón y las condiciones de exposición adaptado de Lagerblad, 2005.

$$R_{min} = \Phi \cdot K_{ac} \cdot t^{0.5} \quad 5.4$$

donde: R_{min} : espesor de recubrimiento mínimo, K_{ac} : coeficiente de carbonatación acelerada expresado en $\text{mm/año}^{0.5}$, t : vida útil de diseño, en años, Φ : factor que considera las condiciones de exposición, tabulado

Tabla 5.3. Factores de corrección del coeficiente de carbonatación (Φ)

Condición de exposición		Clase de hormigón		
		< H25	H25 - H30	> H30
Exterior	Protegido de la lluvia	1,50	1,00	0,80
	No protegido de la lluvia	0,75	0,50	0,40
Sumergido		0,45	0,40	0,30
Enterrado		0,50	0,45	0,35

5.4. Conclusiones

De las experiencias realizadas bajo las condiciones del ensayo de carbonatación acelerada temperatura de 20 ± 2 °C, una humedad relativa de $60 \pm 3\%$ y una concentración de CO₂ gaseoso de $4 \pm 0,1$ % en volumen durante 7, 10 y 14 días y con los materiales empleados surgen las siguientes conclusiones:

- La correlación entre los coeficientes de carbonatación del ensayo acelerado y del ambiente natural protegido de la lluvia permite inferir que resulta más adecuado el ensayo acelerado a 7 días ya que fue el que mejor ajuste presentó para todas las series de hormigones, $R^2=0,9608$. Debe considerarse como importante el acondicionamiento previo de las probetas a fin que el hormigón posea un contenido de humedad homogéneo en toda su masa y este en equilibrio con las condiciones del ensayo.
- A nivel local, acompañando al internacional, la composición de los cementos se modifica continuamente, por lo cual el ensayo de carbonatación acelerada permitiría no solo evaluar el comportamiento del hormigón elaborado con estos cementos, sino que cada nuevo cemento también podría ser calificado frente a la resistencia a la carbonatación. También, es frecuente la incorporación en obra de adiciones al hormigón, para estos casos también serviría el ensayo acelerado para evaluar cual sería el porcentaje máximo de incorporación para que no se vea disminuida sensiblemente la resistencia a la carbonatación.
- El ensayo de carbonatación acelerada puede resultar adecuado como ensayo prestacional ya que permitiría calificar a los hormigones elaborados con materiales locales frente a la resistencia a la carbonatación. Podría resultar de interés incorporar velocidades límites de carbonatación para distintas edades de acuerdo a la función de las estructuras. Podría adoptarse una velocidad límite máxima de $3 \text{ mm/año}^{0.5}$ para estructuras hasta 50 años de servicio y de $4 \text{ mm/año}^{0.5}$ para estructuras con vidas superiores a 75 años.
- La estimación del espesor de recubrimiento propuesta puede servir para diseñar o confirmar si la estructura alcanzará la vida útil de diseño. Si del cálculo surge que el espesor es mayor al prescrito se podrá modificar la dosificación del hormigón, a fin de poder reducir el espesor de recubrimiento o adoptar las

medidas tecnológicas que permitan realizar el recubrimiento que resulte del cálculo sin efectos contraproducentes.

Capítulo 6

CONCLUSIONES

En el presente trabajo de Tesis se han abordado los efectos del CO₂ ambiental sobre la carbonatación de hormigones elaborados con distintos cementos, para lo cual se han evaluado y analizado las propiedades tecnológicas del hormigón y las condiciones del medio de exposición que influyen sobre la resistencia a la carbonatación. Se han estudiado mediante distintas técnicas hormigones elaborados con Cemento Pórtland Normal, Cemento Pórtland Puzolánico, Cemento Pórtland Compuesto y Cemento Pórtland Fillerizado. Además, se evaluaron morteros reemplazando parte del cemento por el máximo de adiciones minerales hasta alcanzar el nivel resistente similar al de un mortero patrón elaborado con Cemento Pórtland Normal. Para la carbonatación natural se realizaron pruebas en ambiente natural, protegido y no protegido del agua de lluvias y en ambiente de laboratorio por un período de 6 años de exposición. También, se realizaron experiencias con un método acelerado de carbonatación para correlacionar los coeficientes obtenidos con el método acelerado y los del ambiente natural.

A continuación, se exponen las conclusiones más relevantes que surgen del trabajo de Tesis realizado:

- Para ambientes que pueden ocasionar la corrosión de la armadura por carbonatación, el CIRSOC 201-2005 prescribe una razón a/mc máxima y resistencia a compresión mínima. De acuerdo a estos resultados puede plantearse que las prescripciones del CIRSOC 201-2005 en cuanto a la razón a/mc y la resistencia pueden considerarse escasas para evaluar el comportamiento del hormigón frente a la resistencia a la carbonatación ya que hormigones de igual resistencia elaborados con cementos de distinto tipo mostraron comportamientos diferenciales respecto al avance del frente carbonatado. La razón a/mc influye en la vida útil del hormigón ya que posee relación directa con el volumen de poros y su interconexión, verificándose experimentalmente que una menor razón a/mc origina una menor profundidad de carbonatación, aunque también resulta limitante el contenido unitario de

cemento, igual razón a/mc y distinto contenido de cemento originan variaciones en la profundidad de carbonatación.

- La porosidad total medida como el volumen de agua absorbido por inmersión en 24 hs respecto al volumen del material, es frecuentemente empleada para calificar cualitativamente la calidad de un hormigón, pero esta propiedad resulta inapropiada para calificarlo frente al proceso de carbonatación. Propiedades como la succión capilar y la porosidad efectiva (capilar) resultan más confiables, ya que se relacionan con el contenido de poros y capilares. Los parámetros de succión y porosidad capilar resultan útiles para un diseño prescriptivo, aunque para el prestacional deberán emplearse otros métodos de evaluación como resistividad eléctrica, difusión de cloruros, resistencia a la carbonatación, etc.
- La composición química del cemento y la razón a/mc determinan la microestructura de la pasta ya que establecen la cantidad y la composición de las fases hidratadas. A estos dos factores debe sumarse fundamentalmente el proceso de curado que modifica la microestructura. El proceso de carbonatación produce primero la difusión del CO₂ a través de poros y capilares y después la reacción con las fases hidratadas. Es lógico pensar que la composición del cemento influye de manera muy significativa en el avance del frente de carbonatación. De acuerdo a las experiencias realizadas surge claramente que la reserva alcalina del hormigón resulta ser la variable más crítica ya que puede apreciarse que a una mayor reserva alcalina es menor la profundidad de carbonatación.
- Con el tipo de cemento varía la profundidad de carbonatación debido a la composición química del clinker y a las reacciones puzolánicas de las adiciones que disminuyen la cantidad de Ca(OH)₂ en los poros a pesar de los efectos conferidos por las adiciones minerales (mayor compacidad y tortuosidad de poros y capilares). En las experiencias realizadas el comportamiento descrito se atribuye a la mayor reserva alcalina aportada por el CPN por lo cual el empleo de adiciones minerales debe ser estudiado con profundidad ya que si bien mejoran propiedades tecnológicas como la porosidad capilar (atenuación de procesos transporte) y/o la resistencia a compresión, disminuyen la resistencia a la carbonatación. Por su parte el reglamento CIRSOC 201 no prescribe coeficientes de carbonación para ningún tipo de cemento con lo cual no estima el comportamiento durable de aquellos hormigones elaborados con la incorporación de adiciones en obra o en fábrica.

- De acuerdo a las experiencias realizadas en esta tesis, las cantidades de Ca(OH)₂ y de agua de gel CSH de la pasta de cemento formadas a los 28 días aportan información comparativa sobre las velocidades de carbonatación de los hormigones. Cementos con menores cantidades formadas de Ca(OH)₂ proveniente de cementos con altos porcentajes de adiciones, dan lugar a mayores velocidades de carbonatación que otros con mayores cantidades de Ca(OH)₂ y de gel CSH, provenientes de cementos sin adiciones. El cálculo de las cantidades de Ca(OH)₂ y de CSH, no aporta, por sí solo, información sustancial para estimar mejor la velocidad de carbonatación del hormigón.
- El ancho de fisura originadas por sollicitación mecánica incide en la difusión del CO₂ ya que el ancho determina la profundidad de carbonatación, a mayor espesor mayor profundidad de la fisura por tanto más próximo quedará el perfil de carbonatación de la armadura, en estas experiencias el espesor de 0,3 mm recomendado por el CEB da origen a una profundidad de 12 mm mientras que el espesor de 0,4 mm origina una profundidad de 21 mm sobrepasando un recubrimiento 20 mm. El perfil de carbonatación determinado en el perímetro de la fisura es constante e igual al determinado en la superficie de la cara expuesta.
- Los efectos del CO₂ ambiental están vinculados fuertemente a la formación de CaCO₃ a partir del Ca(OH)₂ y el CSH. Dependiendo de la razón a/mc y la reserva alcalina, el CO₂ ingresante comenzará a agotar la reserva alcalina, por ello cuanto menor sea su contenido mayor será la profundidad de carbonatación en hormigones con a/mc y resistencia a compresión similares. Es conocido que cuando se forma el CaCO₃ se produce el desprendimiento del agua combinada que puede dar origen a la formación tardía de más Ca(OH)₂ si aún existen partículas de cemento anhidras o CSH por las reacciones puzolánicas.
- El pH varía en función de la penetración del CO₂, la técnica de fenolftaleína es la más empleada para determinar el perfil de pH en el hormigón, pero no indica una zona del pH comprendida entre 9 y 13, zona donde ya el CO₂ ha reaccionado con el Ca(OH)₂ y con el CSH. Resulta conveniente emplear otros indicadores de pH que aporten información complementaria, por ejemplo. la timolftaleina pH 9.3-10.5 ya que permitirá estimar con mayor precisión el cambio de pH inferior a 11 y, por consiguiente, estimar el tiempo del frente carbonatado para llegar a las armaduras.
- De los parámetros ambientales evaluados, la concentración de CO₂ es uno de los factores que influyen de forma significativa en el proceso de carbonatación del hormigón. Es conocido que la evolución de la concentración de CO₂ a nivel

mundial continúa creciendo a pesar del esfuerzo y compromiso por disminuir sus emisiones. En ambiente urbano, sin industrias, las emisiones se deben fundamentalmente al parque automotor público y privado. Por lo cual la durabilidad de las estructuras de hormigón se verá muy afectada si no se diseña adecuadamente en particular si ni se considera el espesor del recubrimiento y su calidad. Desde el punto de vista de la sustentabilidad, las estructuras de hormigón durante el proceso de carbonatación absorben parte del CO₂ emitido fundamentalmente durante la fabricación del cemento y para la elaboración del hormigón, por consiguiente, diseñar estructuras con mayor vida útil como así también la reutilización de hormigones reciclados otorgará un grado de sustentabilidad elevado debido a la fijación continua del CO₂.

- En cuanto a la humedad relativa, considerar la misma humedad relativa para ambientes protegidos y expuestos a la lluvia tampoco resulta correcto puesto que la humedad en el interior del hormigón será diferente condicionando así la difusión y la reacción del CO₂. Además, también pueden existir eventos con bajas frecuencias de periodicidad donde la humedad se encuentre en el rango más favorable donde la carbonatación puede resultar máxima y momentos donde resulte menor o mayor al rango más favorable. En este trabajo se determinó que en la ciudad de La Plata la periodicidad del rango más favorable de HR para el proceso de carbonatación es de aproximadamente un 20 % anual.
- La carbonatación natural del hormigón en los tres ambientes de exposición estudiados durante el desarrollo de esta tesis en un período de 6 (seis) años confirma el efecto de las condiciones de exposición. En el ambiente exterior, las profundidades son mayores en los hormigones del ambiente protegido respecto al ambiente no protegido. Era de esperar este comportamiento debido a que el agua de lluvia modifica sensiblemente el estado higrométrico del hormigón en los primeros mm saturando los poros y desacelerando el ingreso del CO₂. En las experiencias desarrolladas el coeficiente de carbonatación del ambiente no protegido es promedio 0,42 respecto a del ambiente protegido. Por su parte, las profundidades en los hormigones del ambiente exterior protegido son menores que las profundidades en ambiente interior, diferencia atribuida a una mayor concentración de CO₂ en el ambiente interno debido a la presencia de personas, varía más que en el exterior, donde permanece prácticamente constante y a la HR casi constante de 50 % por las condiciones de laboratorio.
- El ensayo de carbonatación acelerada, según las experiencias realizadas, puede resultar adecuado como ensayo prestacional, ya que permitiría calificar a los hormigones frente a la resistencia a la carbonatación. Sería de interés incorporar, en nuevos reglamentos o en actualización de los vigentes,

velocidades límites de carbonatación para distinta vida en servicio de acuerdo a las características de las obras. Se recomienda adoptar una velocidad límite máxima de 3 mm/año^{0.5} para estructuras de hasta 50 años de servicio y de 4 mm/año^{0.5} para estructuras con vidas superiores a 75 años.

- La estimación del espesor de recubrimiento propuesta puede resultar útil para diseñar o confirmar si la estructura alcanzará la vida útil de diseño frente al proceso de carbonatación. Si del cálculo surgiera que el espesor es mayor al prescrito se podrá modificar la dosificación del hormigón, a fin de poder reducir el espesor de recubrimiento, o adoptar las medidas tecnológicas que permitan realizar el recubrimiento que resulte del cálculo sin efectos adversos.

Capítulo 7

RECOMENDACIONES DE ESTUDIOS FUTUROS

Los estudios sobre la variación del estado de saturación del hormigón referido al ambiente de exposición y su relación con la carbonatación, son escasos. También, los vinculados a la reacción del CO_2 con los productos de hidratación ya que se desprende agua que también modifica el estado de saturación. Cuantificar y conocer las características higroscópicas de hormigón semisaturado mediante sensores embebidos de monitoreo continuo para cotejar valores con el hormigón no saturado bajo condiciones controladas de ensayo, resultaría de suma significancia.

El empleo de adiciones minerales modifica la estructura y química de la solución de poro. Las adiciones hidráulicamente activas reducen la cantidad de Ca(OH)_2 para formar CSH, reduciendo así la resistencia a la carbonatación. Esta hipótesis debe ser estudiada y cuantificada mediante estudios de la química de la solución de poros y la determinación de la reactividad de la adición mineral a fin determinar el grado de puzolanidad, empleando técnicas analíticas confiables, para establecer el consumo de Ca(OH)_2 y determinar, entonces, el porcentaje óptimo de adiciones.

La influencia de la ITZ en la difusión del CO_2 , es estudiada a partir de la morfología y espesor de la zona. La complejidad en cuanto a la formación y ubicación de los productos de hidratación y de carbonatación de acuerdo a la mineralogía y textura del agregado merece ser evaluada mediante técnicas confiables como el MEB y EDAX. Conocer si existen zonas de nucleación de Ca(OH)_2 permitiría comprender la influencia del tipo de agregado en la difusión y reacción del CO_2 a pesar del rol del espesor de la ITZ.

En los estudios que se presentaron sobre la influencia del espesor y la longitud de fisuras producidas por sollicitación mecánica muestran una influencia potencialmente

significativa en la profundidad de carbonatación. Probablemente se origine una despasivación localizada de armaduras en la zona donde la profundidad de fisura alcance a las barras. La despasivación por carbonatación resulta un tema muy crítico y en este trabajo de Tesis fue abordado de forma muy simplificada. Resultaría de interés determinar el potencial de corrosión en hormigones fisurados y carbonatados para determinar si en las zonas de fisura se genera despasivación localizada o generalizada.

El empleo del ensayo acelerado de carbonatación acelerada presentó resultados aceptables para calificar la resistencia a la carbonatación de hormigones y definir el espesor mínimo de recubrimiento determinado a partir de la dosificación más adecuada de acuerdo a la razón a/mc y el contenido unitario y tipo de cemento. Además, puede ser empleado para determinar el grado de sustentabilidad de distintos hormigones convencionales o especiales (HRF, hormigón reciclado, etc.).

Capítulo 8

REFERENCIAS

- ABREU A.G. (2004) “Estudo da corrosão da armadura induzida por carbonatação em concretos com cinza volante”. Tese Doutorado em Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.
- ACI COMMITTEE 222 (2010) “Corrosion of Metals in Concrete”. American Concrete Institute, Farmington Hills, MI. 47 p.
- ACI COMMITTEE 224R (2001). “Control de la Fisuración en Estructuras de Hormigón”. American Concrete Institute, Farmington Hills, MI.
- ACI COMMITTEE 308R (2016). “Guide to External Curing of Concrete”. American Concrete Institute, Farmington Hills, MI.
- ACI COMMITTEE 318 (2019). “Building Code Requirements for Structural Concrete and Commentary”. American Concrete Institute, Farmington Hills, MI.
- ACI COMMITTEE 365 (2000). “Service life prediction”. American Concrete Institute, Farmington Hills, MI.
- ADEFA (2019). “Estadísticas del crecimiento anual del parque automotor”. Asociación de Fábricas de Automotores. www.adefa.org.ar
- AGRA H.E., KLEIN T., VASL A., SHALOM H., KADAS G., BLAUSTEIN L. (2017). “Sedum-dominated green-roofs in a semi-arid region increase CO₂ concentrations during the dry season”. *Science of the Total Environment*, 584–585, pp 1147–1151.
- AHMAD S. (2003). “Reinforcement corrosion in concrete structures, its monitoring and service life prediction-a review”. *Cement Concrete Composition*, 25 (4-5), pp 459-71.
- AKOPOVA A. (2016) “Análisis Comparativo de Normativas: ACI 318-14 y EHE-08”. Tesis de grado. Universidad da Coruña.
- ALAHMAD S., TOUMI A., VERDIER J., FRANÇOIS R. (2009). “Effect of crack opening on carbon dioxide penetration in cracked mortar samples”. *Materials and Structures*, 42(5), pp 559–566.
- AL-AMOUDI O.S.B., MASLEEHUDDIN M., ASI L.M. (1996). “Performance and correlation of properties of fly ash cement concrete”. *Cement, Concrete, and Aggregates*, 18, pp 71–77.

- ALDERETE N.M., VILLAGRÁN ZACCARDI Y.A., DI MAIO A.A. (2015). "Propiedades de transporte de hormigones con adiciones minerales". *Revista Ciencia y Tecnología de los Materiales*, 5, pp 31-43.
- ALEXANDER M.G. (1993). "Two experimental techniques for studying the effects of the interfacial zone between cement paste and rock". *Cement and Concrete Research*, 23, pp 567-575.
- ALEXANDER M.G, MACKECHNIE J.R., YAM W. (2007). "Carbonation of concrete bridge structures in three South African localities". *Cement and Concrete Composite*, 29 (10), pp 750-759.
- ALEXANDER M. G, ARLIGUIE G., BALLIVY G., BENTUR A., MARCHAND J. (1999), "Propiedades de ingeniería y transporte de la zona de transición interfacial en composiciones cementosas", Informe 20. Publicaciones RILEM SARL.
- AL-GAHTANI A. (2010). "Effect of curing methods on the properties of plain and blended cement concretes". *Construction and Building Materials*, 24 (3), pp 308-314.
- AL-KADHIMI T., BANFILL P., MILLARD S., BUNGEY J. (1996). "An accelerated carbonation procedure for studies on concrete". *Advances in Cement Research*, 8 (30), pp 47-59.
- AL-AMEERI A., RAFIQ M.I., TSILOULOU O. (2018). "Influence of cracks on the carbonation resistance of concrete structures". Sixth International Conference on the Durability of Concrete Structures Paper Number 1199. University of Leeds, Leeds, West Yorkshire, LS2 9JT, United Kingdom.
- ALMUSALLAM A.A. (2001). "Effect of Degree of Corrosion on the Properties of Reinforcing Steel Bars". *Construction and Building Materials*, 15 (8), pp 361-368.
- ALONSO M.C., et al. (1996). "Cover cracking and amount of rebar corrosion: Importance of the current applied in accelerated test". IV^o Congress on concrete in the service mankind, Vol.: Concrete, repair, rehabilitation and protection; Dundee, U.K.
- ANDRADE C., GONZÁLEZ J.A. (1988). "Tendencias actuales en la investigación sobre corrosión de armaduras. Informes de la Construcción, 40 (398), pp 7-14.
- ANDRADE C. (1992). *Manual para diagnóstico de obras deterioradas por corrosão de armaduras*. Trad. De Antonio Carmona e Paulo Helene. São Paulo, Pini.
- ANDRADE C., ALONSO C., MOLINA F.J. (1993). "Cover cracking as a function of bar corrosion: Part I - Experimental test". *Materials and Structures*, 26, pp 453-464.
- ANDRADE C., MERINO P., NOVOA X.R., PEREZ M. C., SOLAR L. (1995). "Passivation of reinforcing steel in concrete". *Materials Science Forum*, 861, pp 192-194.
- ANDRADE C., ALONSO C., SARRIA J. (2002). "Corrosion rate evolution in concrete structures exposed to the atmosphere". *Cement and Concrete Composites*, 24, pp 55-64.
- ANDRADE C., ALONSO M.C. (2004). "Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel analyses". *Environmental Science and Technology*, 42 (14), pp 5329-5334.
- ANDRADE C. (2018). "Design and evaluation of service life through concrete electrical resistivity". *Revista Alconpat*, 8 (3), pp 264-279.
- ANDRADE C. (2018). "Apuntes históricos sobre la investigación en corrosión de armaduras". *Hormigón y Acero*, Vol. 69, Suplemento 1, pp 21-28.

- ANWAR M. (2006). "Concrete Properties of Ternary Cementitious Systems Containing Fly Ash and Silica Fume". *Housing and Building National Research Center Journal*, 2, pp 1-9.
- ASTM E 104-02 (2002). "Standard practice for maintaining constant relative humidity by means of aqueous solutions". Annual book of ASTM standards, Philadelphia.
- ATIŞ, C. D. (2003). Accelerated carbonation and testing of concrete made with fly ash. *Construction and Building Materials*, 17(3), 147–152.
- ASTM C 856 (2017). "Standard practice for petrographic examination of hardened concrete". Annual Books ASTM Standards. ASTM Volume 04.02 Concrete and Aggregates, 15 p.
- AVELDAÑO R.R., ORTEGA N.F. (2011). "Characterization of Concrete Cracking due to Corrosion of Reinforcements in Different Environments". *Construction and Building Materials*, 25, pp 630–637.
- AVELDAÑO R.R., ORTEGA N.F. (2013). "Behavior of concrete elements subjected to corrosion in their compressed or tensed reinforcement". *Construction and Building Materials*, 38, pp 822–828.
- AYUB R., SHAFIQ N., KHAN S.U., NURUDDIN M.F. (2013). "Durability of concrete with different mineral admixtures": A review. *World Academy of Science, Engineering and Technology. International Journal of Civil and Environmental Engineering*, 7 (8), pp 601-612
- AZAD A.K., AHMAD S., AZHER S.A. (2007). "Residual Strength of Corrosion- Damaged Reinforced Concrete Beams". *ACI Materials Journal*, 104 (1), pp 40–47.
- BADRELDIN K.A., ANWAR M. (2015). "Carbonation of ternary cementitious concrete systems containing fly ash and silica fume". *Construction Water Science*, pp 36-44.
- BAHADOR S., JONG H.C. (2006). "Effect of preconditioning of concrete under accelerated test" 31st Conference on Our World in Concrete and Structures. Singapore.
- BAKKER R.F.M. (1988). "Initiation period. In: Schiessl P. ed., *Corrosion of steel in concrete*. London, Chapman and Hall, Cap. 3, pp 22-55.
- BAKKER R.F.M. (1993). "Model to calculate the rate of carbonation resistance of concrete under different climatic conditions", *Rapp. CEMIJ by Lab. ImuidenHoll*.
- BARIS O.M., HULUSI D. (2014). "The influence of initial water curing on the strength development of ordinary Portland and pozzolanic cement concretes". *Cement and Concrete Research*, 34, pp 13-18.
- BARNES B.D., DIAMOND S., DOLCH W.L. (1979). "Micromorphology of the interfacial zone around aggregates in Portland cement mortar". *Journal of the American Ceramic Society*, 62, pp 21–34.
- BAROGHEL BOUNY V. (2002), "Which toolkit for durability evaluation as regards chloride ingress into concrete? Part II: Development of a performance approach based on durability indicators and monitoring parameters". *Proceedings of the 3rd International Workshop "Testing and modelling chloride ingress into concrete" Madrid Spain*. C. Andrade and J. Kroppeditors
- BARY B., SELLIER A. (2004). "Coupled moisture - carbon dioxide - calcium transfer model for carbonation of concrete". *Cement Concrete Research*, 34 (10), pp 1859–1872.

- BASHEER L., BASHEER P.A.M., LONG A.E. (2005). “Influence of coarse aggregate on the permeation, durability and the microstructure characteristics of ordinary Portland cement concrete”. *Construction and Building Materials*, 19, pp 682–690.
- BASHEER M., BARBHUIYA A., (2009) “Different types of cement used in concrete”. *Manual of Construction Materials, Section 3: Concrete*. Ed. M.C. Forde, pp 61–68.
- BAUER, E. (1995) Avaliação comparativa da influência da adição de escória de alto-forno na corrosão das armaduras através de técnicas eletroquímicas. Tese Doutorado em Engenharia – Departamento de Engenharia Civil, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 236p.
- BEEBY A.W. (1983). “Cracking, cover and corrosion of reinforcement”, *Concrete International*, 5 (2), pp 35–40.
- BENTUR A., COHEN M.D. (1987). “Effect of condensed silica fume on the microstructure of the interfacial zone in Portland cement mortars”. *Journal of the American Ceramic Society*, 70, pp 738–743.
- BENTZ D.P., GARBOCZI E.J. (1991a). “Percolation of phases in a three-dimensional cement paste microstructural model”. *Cement and Concrete Research*, 21, pp 325–344.
- BENTZ D.P., GARBOCZI E.J. (1991b). “Simulation studies of the effects of mineral admixtures on the cement paste-aggregate interfacial zone”. *ACI Materials Journal*, 88, pp 518–529.
- BENTZ D.P., (2000) “CEMHYD3D: a three-dimensional hydration and microstructure development modelling package. National institute of Standards and Technology. NISTIR, 242 p.
- BERGERON O., STRACHAN I.B. (2011). “CO₂ sources and sinks in urban and suburban areas of a northern mid-latitude city”. *Atmospheric Environment*, 45 (8), pp 1564–1573
- BERNARD F., KAMALI-BERNARD S. (2015). “Numerical study of ITZ contribution on mechanical behavior and diffusivity of mortars”. *Computational Materials Science*, 102, pp 250–257.
- BERNER R.A., BEERLING D.J. (2007). “Atmospheric carbon dioxide linked with Mesozoic and early Cenozoic climate change”. *Nature Geoscience*, 1, pp 43–48.
- BERRY E.E., HEMMINGS R.T., ZHANG M.H., CORNELIUS B.J., GOLDEN D.M. (1994). “Hydration in high-volume fly ash concrete binder”. *ACI Materials Journal*, 91, pp 382–389.
- BERTOLINI L. (2008). “Steel Corrosion and Service Life of Reinforced Concrete Structures”. *Structure and Infrastructure Engineering*, 4 (2), pp 123–137.
- BIJEN J. (1996). “Benefits of slag and fly ash”. *Construction and Building Materials*, 10, pp 309–314.
- BOB C., AFANA, E. (1993), “On-site assessment of concrete carbonation”, *Proceedings of the International Conference Failure of Concrete Carbonation, RILEM, Bratislava*, pp 84–87.
- BOB C. (1999). “Durability of concrete structures an specification”. *International Congress on Creating with Concrete*. Eds Dhir R.K., Dyer T.D., Jones M.R., pp 311–318.

- BONAVETTI V.L. (1998). “Cementos con Filler Calcáreo - Mecanismo de Interacción y su Influencia sobre las Propiedades Resistentes”. Tesis de Magister en Tecnología y Construcciones de Hormigón, 242 p.
- BONAVETTI V.L., DONZA H. (2005). “Influence of initial curing on the properties of concrete containing limestone blended cement”. *Cement and Concrete Research*, 30, pp. 703-708.
- BONAVETTI V.L., IRASSAR E.F., MENÉNDEZ G., CARRASCO M.F., DONZA H. (2006). “Hormigones Elaborados con Cementos Binarios y Ternarios: Comportamiento Durable”. *Revista de la Construcción*, 5 (2), pp 49-58.
- BORGES P.H.R., COSTA J.O., MILESTONE N.B, LYNSDALE C.J., STREATFIELD R.E. (2010). “Carbonation of CH and CSH in composite cement pastes containing high amounts of BFS”. *Cement Concrete Research*, 40 (2), pp 284–292.
- BOURDETTE B., RINGOT E., OLLIVIER J.P. (1995). “Modelling of the transition zone porosity”. *Cement and Concrete Research*, 25, pp 741–751.
- BROOMFIELD, J.P. (2007), “Corrosion of steel in concrete: understanding, investigation and repair”. 2. Ed. New York, Taylor & Francis, 294 p.
- BS EN 13295 (2004). “Products and Systems for the protection and Repair of concrete structures - Test Methods - Determination of Resistance to Carbonation”, London.
- BUCKLEY L.J., CARTER M.A. WILSON M.A., SCANTLEBURY J.D. (2007). “Methods of obtaining pore solution from cement pastes and mortars for chloride analysis”. *Cement and Concrete Research*, 37, pp 1544–1550.
- CABRERA O.A., ORTEGA N.F., SCHIERLOH M.I., TRAVERSA L.P. (2012). “Influencia del curado sobre la evolución de la corrosión en vigas de hormigón armado con diferentes agregados finos”. *Revista de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción*, 2 (2), pp 74-85.
- CABRERA O.A., ORTEGA N.F., TRAVERSA L.P., DONZA H. (2014). “Carbonatación de Hormigones Elaborados con Arenas Trituradas”, 1º Congresso Brasileiro de Patologia das Construções, Foz do Iguaçu, 16 p.
- CARVAJAL A., SILVA C., VALIENTE J., VENEGAS A. (2007) “Efectos de la Carbonatación Acelerada en Distintos Tipos de Cemento y Hormigones”. *Revista de la Construcción*, Vol. 6, N° 1, pp 88-97.
- CASTELLOTE M., FERNANDEZ L., ANDRADE C., ALONSO C. (2009). “Chemical changes and phase analysis in carbonated OPC paste at different CO₂ concentrations”. *Materials and Structures*, 42, pp 515–525.
- CEB-fib 238 (1997) “New approach to durability design - An example for carbonation induced corrosion”. 152 p.
- CEB-fib (2000). “Bond of Reinforcement in Concrete. State-of-Art Report”, Fédération internationale du béton, Bulletin 10, prepared by Task Group Bond Models, Lausanne, Swetzerland.
- CEB-fib (1990). Fédération internationale du béton. Grupo Español del Hormigón. España.
- CEN (2005). “EN 1992-1-1:2005. Eurocode 2: Design of concrete structures – Part 1-1: General rules and rules for buildings”. European Committee for Standardization, Brussels, Belgium.

- CENGIZ DURAN A. (2003). “Accelerated carbonation and testing of concrete made with fly ash”, *Construction and Building Materials*, 17, pp 147-152.
- CEUKELAIRE L., NIEUWENBURGV. (1993) “Accelerated carbonation of a blast-furnace cement concrete”. *Cement and Concrete Research*, 23, pp 442-452.
- CHAN YAM J. L., SOLÍS CARCAÑO R., MORENO E. I. (2003). “Influencia de los agregados pétreos en las características del concreto” *Ingeniería*, 7 (2), pp. 39-46.
- CHANDRASEKARAI AH T., ANANTHARAM H., KRISHNAMURTHY M., MANJUNATH K.V., HEGDE M.N (2014), “Accelerated testing of deteriorated concrete Structures due to carbonation”. *International Journal of Research in Engineering and Technology*, 3 (6), pp 19-25.
- CHANG C.F., CHEN J.W. (2006). “The experimental investigation of concrete carbonation depth”. *Cement and Concrete Research*, 36 (9), pp 1760-1767.
- CHANG T.M., MONTANARI L., SURANENI P., WEISS W.J. (2018). “Expression of Cementitious Pore Solution and the Analysis of Its Chemical Composition and Resistivity Using X-ray Fluorescence. *Journal of Visualized Experiments*, (139).
- CHI J.M., HUANG R., YANG C.C. (2002). “Effects of carbonation on mechanical properties and durability of concrete using accelerated testing method”. *Journal of Marine Science and Technology*, 10 (1), pp 14-20.
- CHI SUN P., LIK L., YUK LUNG W. (1999). “Effects of fly ash and silica fume on interfacial porosity of concrete”. *Journal of Materials in Civil Engineering*., 11, pp 197-205.
- CHRISTEN A., COOPS N.C., CRAWFORD B.R., KELLETT R., LISS K.N., OLCHOVSKI I., VOOGT J.A. (2011). “Validation of modeled carbon-dioxide emissions from an urban neighborhood with direct eddy-covariance measurements”. *Atmospheric Environment*, 45 (33), pp 6057–6069.
- CHRISTENSEN B.J., MASON T.O., JENNINGS H.M. (1992). “Influence of silica fume on the early hydration of Portland cements using impedance spectroscopy”. *Journal of the American Ceramic Society*, 75, pp 939–945.
- CHURKINA G. (2008). “Modeling the carbon cycle of urban systems”. *Economic Modelling*, 216 (2), pp 107–113.
- CIRSOC 201 (2005a). “Reglamento Argentino de Estructuras de Hormigón”. Centro de Investigación de los Reglamentos Nacionales de Seguridad para Obras Civiles, INTI, Buenos Aires.
- CIZER O., VAN BALEN K., ELSEN J., VAN GEMERT D. (2008). “Crystal Morphology of Precipitated Calcite Crystals from Accelerated Carbonation of Lime Binders”. 2nd International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering. Roma, Italia.
- COELHO M. A. M. et al (2002). “Estudo da carbonatação e retração em concretos de alto desempenho com elevados teores de escória de alto-forno”. In *Congresso Brasileiro do Concreto*, 44., 2002, 14 p.
- COHELO DOS SANTOS G.L. (2018). “Comportamiento de las rocas cuarcíticas de las Sierras Septentrionales de la provincia de Buenos Aires frente a la reacción álcali – sílice (RAS)”. Tesis Doctoral. Universidad Nacional del Sur. 323 p.

- COLLETT G., CRAMMOND N.J., SWAMY R.N., SHARP J.H. (2004). "The role of carbon dioxide in the formation of thaumasite". *Cement and Concrete Research*, 34 (9), pp 1599-1612.
- CONCIATORI D., LAFERRIÈRE F., BRÜHWILER E. (2010). "Comprehensive modelling of chloride ion and water ingress into concrete considering thermal and carbonation state for real climate". *Cement Concrete Research*, 40 (1), pp 109–118.
- COUTTS A.M., BERINGER J., TAPPER N.J. (2007). "Characteristics influencing the variability of urban CO₂ fluxes in Melbourne, Australia". *Atmospheric Environment*, 41 (1), pp 51–62.
- CUNHA A. M. Q., HELENE, P. R. L. (2001). "Despassivação das armaduras de concreto por ação da carbonatação". *Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia de Construção Civil*, 13 p.
- CYR M., RIVARD P., LABRECQUE F., DAIDIÉ A. (2008). "High-pressure device for fluid extraction from porous materials: Application to cement-based materials". *Journal of the American Ceramic Society*, 91, pp 2653-2658.
- DAL MOLIN D.C.C. (1988). "Fissuras em estruturas de concreto armado: análise das manifestações típicas e levantamento de casos ocorridos no Estado do Rio Grande do Sul. 1988". *Teses Magister em Engenharia Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre*.
- DANG V. H., FRANÇOIS R., L'HOSTIS V. (2013). "Effects of pre-cracks on both initiation and propagation of re-bar corrosion in pure carbon dioxide". *EPJ Web of Conferences*, V 56, pp. 1- 11.
- DAY L., MARSH B.K. (1988). "Measurement of porosity in blended cement pastes". *Cement and Concrete Research*, 18, pp 63–73.
- DAY T.A., GOBER P., XIONG F.S., WENTZ E.A. (2002). "Temporal patterns in near-surface CO₂ concentrations over contrasting vegetation types in the Phoenix metropolitan area". *Agricultural and Forest Meteorology*, 110 (3), pp 229–245.
- DE GUILLEN O.A. (1977). "Estudio de los yacimientos calcáreos de las zonas de Aguada Cecilio, Valcheta y Aguda de Guerra, Provincia de Rio Negro, República Argentina, sus relaciones genéticas". *Tesis Doctoral. Departamento Geología. UNS*.
- DELAGRAVE A., BIGAS J. P., OILIVIER J.P., MARCHAND I. J, PIGEO M. (1996). "Influence of the interfacial zone on the chloride diffusivity of mortars" *Advanced Cement Based Materials*, 5 (3-4), pp 86-92.
- DE LEÓN D., HONORATO J.C. (2015). "Tiempo estimado para mantenimiento de un puente de concreto reforzado expuesto a corrosión en el Valle de Toluca aplicando criterios probabilistas". *Concreto. Cemento Investigación y Desarrollo*, 6 (2), pp 80-96.
- DEMIS, S., EFSTATHIOU, M. P., PAPADAKIS, V. G. (2014). Computer-aided modeling of concrete service life. *Cement and Concrete Composites*, 47, pp 9–18.
- DE SCHUTTER G., AUDENAERT K. (2007). "Durability of Self-Compacting Concrete-State-of-the-Art" Report 38 of RILEM Technical Committee 205-DSC. RILEM publications.
- DI MAIO A.A., SOTA J.D., TRAVERSA L.P. (1999). "Patología de estructuras de hormigón. Análisis de algunos casos más relevantes ocurridos en la Argentina en los últimos años".

- Proc. III Congreso Iberoamericano de Patología de la Construcción y V Congreso Iberoamericano de Control de Calidad. La Habana, Cuba.
- DIAMOND S. (1981). "Effects of two Danish fly ashes on alkali contents of pore solutions of cement-fly ash pastes," *Cement and Concrete Research*, 11, pp 383-394.
- DOBROWOLSKI J.A. (1998). "Concrete Construction", Handbook, McGraw-Hill, New York.
- DU X., JIN L., MA G. (2014). "A meso-scale numerical method for the simulation of chloride diffusivity in concrete. Finite Elem". *Anal. Des.* 85, pp87–100.
- DURACRETE (2000). "Probabilistic performance-based durability design of concrete structures". The European Union – BriteEuRam III, DuraCrete. Final technical report of duracrete project, document BE95-1347/R17. CUR, Gouda, Nederland.
- DURAR (1998). Manual de Inspección, Evaluación y Diagnóstico de Corrosión en Estructuras de Hormigón Armado, CYTED, Madrid.
- EHE – 08 (2008). Instrucción del Hormigón Estructural. Ministerio de Fomento. España.
- EIA-AGENCIA INTERNACIONAL DE ENERGÍA (2015). www.iea.org
- EKOLU S.O. (2016) "A review on effects of curing, sheltering, and CO₂ concentration up on natural carbonation of concrete". *Construction and Building Materials* 127, pp 306–320.
- EN 13295 (2004). "Products and systems for the protection and repair of concrete structures. Test methods: Determination of resistance to carbonation." European Committee for Standardization (CEN). Brussels, Belgium.
- EPERJESI L., ILORO F.H., TRAVERSA L.P. (2016). "Análisis de la resistencia efectiva a la carbonatación". VII Congreso Internacional - 21ª Reunión Técnica de la AATH, Salta.
- ERCOLANI G., ORTEGA N.F., PRIANO C., SEÑAS L. (2017). "Physic-mechanical behavior of concretes exposed to high temperatures and different cooling systems", *Structural Concrete*, 18 (3), 487-495.
- ERDEM T.K., KIRCA O. (2008). "Use of Binary and Ternary Blends in High Strength Concrete". *Construction and Building Materials*, 22, pp 1477-1483.
- ESCADEILLAS G., MASO J.C. (1991). "In Advances in Cementitious Materials". Mindess S. Ed. American Ceramic Society, pp 169-184.
- EUROCÓDIGOS (2002). "UNE-EN 1990:2002 Bases de cálculo de estructuras", AENOR, Madrid.
- EUROCÓDIGO 2– UNE 1 1992-1-1: (2010). "Proyecto de estructuras de hormigón. Parte 1-1: Reglas generales y reglas para edificación". AENOR, Madrid.
- FALCONE D., BATIC O. (2009). "Experiencias con rocas graníticas de la Provincia de Bs. As. con el fin de evitar la RAS en el hormigón". Congreso SAM/CONAMET, Buenos Aires, Argentina. (Ed. en CD).
- FALCONE D.D. (2013). "Antecedentes y metodología de ensayo para evaluar la reacción álcali-sílice". Tesis de Maestría, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, 128 p.
- FAGERLUND G. (2006). "Porosidad y superficie específica de la pasta de cemento Pórtland: un análisis del trabajo experimental realizado por Åke Grudemo durante los años 1973-1979". Universidad de Lund, Informe TVBM; 3133, 91 p.

- FAGERLUND G. (1982). "On the Capillarity of concrete", Nordic Concrete Research. Oslo, Noruega.
- FAGERLUND G. (1979) "Prediction of the service life of concrete exposed to frost action", Studies on Concrete Technology – Swedish Cement and Concrete Research Institute Stockholm, pp. 249- 276.
- FATTUHI N.I. (1988). "Concrete carbonation as influenced by curing regime". Cement and Concrete Research, 18 (3), pp 426-430.
- FATTUHI N.I. (1986). "Carbonation of concrete as affected by mix constituents and initial water curing period". Materials and Structures, 19 (2), pp 131–136.
- FERNANDEZ I., BAIRÁN J.M., MARÍ A.R. (2015). "Corrosion Effects on the Mechanical Properties of Reinforcing Steel Bars. Fatigue and s–e Behavior." Construction and Building Materials, 101, pp 772–783.
- FERNANDEZ LUCO L. (2001). "La durabilidad del hormigón: su relación con la estructura de poros y los mecanicismos de transporte de fluidos. Durabilidad del Hormigón Estructural: AATH. Ed. Irassar, 306 p.
- FERREIRA R.M. (2006). "Software for probability-based durability analysis of concrete structures". Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting. Taylor & Francis.
- FERREIRA R.M. (2004). "Probability based durability analysis of concrete structures in marine environment". PhD Thesis. University of Minho, School of Engineering, Guimarães, Portugal.
- FIB CEB-FIP (2006). "Bulletin 34. Model code for service life design". Lausanne, Switzerland.
- FIB (2010a). "Bulletin 53. Structural Concrete Textbook on behaviour, design and performance". Lausanne, Switzerland.
- FIB (2010b). "Model Code 2010", Volume 1, International Federation for Structural Concrete, Lausanne, Switzerland.
- FLETCHER B., STUART J. BRETNALL S.J, CLIVE W. ANDERSON C.W., ROBERT A. BERNER R.A., DAVID J. BEERLING D.J. (2008) "El dióxido de carbono atmosférico vinculado con el cambio climático mesozoico y cenozoico temprano". Naturaleza Geociencia. Vol. 1, pp 43 – 48.
- FRANCOIS R., MASO J.C (1988) "Efecto del daño en el hormigón armado sobre la carbonatación o la penetración de cloruros". Cement and Concrete Research, 18 (6), pp 961-970
- FRANÇOIS R., ARLIGUIE G. (1998). "Influence of service cracking on reinforcement steel corrosion", Journal of Materials in Civil Engineering, 10 (1), pp 14-20.
- GALAN I. (2011) "Carbonatación del hormigón: combinación de CO₂ con las fases hidratadas del cemento y frente de cambio de pH" Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Químicas Universidad Complutense de Madrid, 202 p.
- GALÁN I., ANDRADE PERDRIX C., PRIETO RÁBADE M., MORA PERIS P., LÓPEZ AGÜÍ J. C., SAN JUAN BARBUDO M. A. (2010). "Estudio del Efecto Sumidero de CO₂ de los Materiales de Base Cemento ". Revista Cemento-Hormigon, 939, pp 70-83.
- GALAN I. (2007). "Estudio de la evolución de la carbonatación en pasta de cemento mediante técnicas termo-gravimétricas". DEA. Universidad Complutense de Madrid.

- GAO Y., DE SCHUTTER G., YE G., HUANG HL., TAN ZJ., WU K. (2013) “Porosity characterization of ITZ in cementitious composites: Concentric expansion and overflow criterion”. *Construction Building Materials*, 38, pp1051-1057.
- GAO Y., CHENG L., GAO Z., GUO S. (2013). “Effects of different mineral admixtures on carbonation resistance of lightweight aggregate concrete *Construction and Building Materials*, 43, pp 506-510.
- GAO Y., LEE X., LIU S., HU N., WEI X., HU C., YANG Y. (2018). “Spatiotemporal variability of the near-surface CO₂ concentration across an industrial-urban-rural transect, Nanjing, China”. *Science of the Total Environment*, 631, pp 1192–1200.
- GARBOCZI E.J., BENTZ D.P. (1996). “Modelling of the microstructure and transport properties of concrete”. *Construction and Building Material*, 10, pp 293–300.
- GAZTAÑAGA M.T. (1996). “Influencia de la carbonatación en la microestructura de diferentes pastas de cemento hidratadas”. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. España.
- GEHLEN, C., SODEIKAT, C. (2002). Maintenance planning of reinforced concrete structures: redesign in A probabilistic environment in section up date and derived decision making”. 9th International Conference on Durability of Building Materials and Components, Brisbane, Australia
- GENG J., SUN J. (2013). “Characteristics of the carbonation resistance of recycled fine aggregate concrete”, *Construction and Building Materials*, 49, pp 814-820.
- GEOGRAFÍA INFINITA (2020). “El clima de Argentina a través de los mapas”. www.geografiainfinita.com.
- GEORGE K., ZISKA L.H., BUNCE J.A., QUEBEDEAUX B. (2007). “Elevated atmospheric CO₂ concentration and temperature across an urban-rural transect”. *Atmospheric Environment*, 41 (35), pp 7654–7665.
- GEHO – CEB (1993) “Durabilidad de estructuras de hormigón”. Guía de diseño, 164 pág.
- GHRICI M., KENAI S., SAID MANSOUR M. (2007). “Mechanical properties and durability of mortar and concrete containing natural pozzolana and limestone blended cements”. *Cement and Concrete Composites*, 29, pp 542-49.
- GIACCIO G., ZERBINO R. (1998) “Failure mechanism of concrete: combined effects of coarse aggregates and strength level”, *Advanced Cement Evanston Illinois*, Elsevier Ed. USA, Vol. 7, 1, pp. 41-48
- GIOVAMBATTISTA A., TRAVERSA L., DI MAIO A. (1997). “Análisis sobre los métodos acelerados empleados para la evaluación del hormigón y sus materiales constituyentes”. *Ciencia y Tecnología del Hormigón, LEMIT*, N° 4.
- GLAISSE P.A., EL-SAYAD H., SHAABAN I.G., (1999). “Permeability and pore volume of carbonated concrete”. *ACI Materials*, 96 (3), pp 378-381.
- GLASSER F.P., MATSCHEI T. (2007). “Interactions between Portland cement and carbon dioxide” in 12th International Congress on the Chemistry of Cement - ICCC.
- GLAVIND M. (2013). “Sustainability of cement, concrete and cement replacement materials in construction”. Danish Technological Institute, Denmark.
- GONEN T., YAZICIOGLU S. (2007). “The influence of compaction pores on sorptivity and carbonation of concrete”. *Construction Building Material*, 21 (5), pp 1040-1045.

- GREEN L.S., HIME W., DOWDING C. (2007). "Accelerated protocol for measurement of carbonation through a crack surface", *Cement Concrete Research*, 37 (6), pp 916-923.
- GRIMMOND C.S.B., KING T.S., CROPLEY F.D., NOWAK D.J., SOUCH C. (2002). "Local-scale fluxes of carbon dioxide in urban environments: methodological challenges and results from Chicago". *Environmental Pollution*, 116 (1), pp 243-254.
- GROUND S. T., MIDGLEY H.G., NOVELL D.V. (1988). "Carbonation of ettringite by atmospheric carbon dioxide. *Thermochemical Acta*, 135(C), pp 347-352.
- GRUPO ESPAÑOL DEL HORMIGÓN (1992). "Encuesta sobre patología de estructuras de hormigón". *Boletín GEHO*, 10.
- HÄKKINEN T. (1993) "The influence of slag content on the microstructure, permeability and mechanical properties of concrete: Part 2 technical properties and theoretical examinations". *Cement and Concrete Research*, 23 (3), pp 518-530.
- HALVORSEN G.T. (1991) "Troubles hooting concrete cracking during construction," *Aberdeen's Concrete Construction.*, 36(11), pp 811-816.
- HE R.X., JIA H.J. (2011) "Carbonation depth prediction of concrete made with fly ash", *Electronic Journal of Geotechnical Engineering*, 16(F), pp 605-614.
- HELENE P. (1986). "Corrosão em armaduras para concreto armado. Ed. Pini: Instituto de Pesquisas Tecnológicas. San Pablo. 47p.
- HELENE, P. (1993). "Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado". Tesis de libre docencia. Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Construção Civil PCC/USP.
- HEIYANTUDUWA R., ALEXANDER M.G., MACKECHNIE J.R. (2006). "Performance of a penetrating corrosion inhibitor in concrete affected by carbonation induced corrosion". *Material Civil Engineering*, 1 (6), pp 842-850.
- HIEP D.V., FRANÇOIS R., VALÉRIE L. (2013). "Effects of pre-cracks on both initiation and propagation of rebar corrosion in pure carbon dioxide" *The European Physical Journal Conferences*, 46 (6), pp 899-910.
- HILLS T.P., GORDON F., FLORIN N.H., FENNELL P.S. (2015). "Statistical analysis of the carbonation rate of concrete". *Cement and Concrete Research*, 72, pp 98-107.
- HO D.W.S., LEWIS R.K. (1987). "Carbonation of concrete and its prediction", *Cement and Concrete Research*, 17, pp 489-504.
- HONGZHI C., WAICHING T., WEI L., ZHIJUN D., FENG X. (2015), "Experimental study on effects of CO₂ concentrations on concrete carbonation and diffusion mechanisms". *Construction and Building Materials*, 93, pp 522-527.
- HOUST Y.F., WITTMANN F.H. (2002). "Depth profiles of carbonates formed during natural carbonation". *Cement Concrete Research*, 32, pp 1923-1930.
- HUANG X.X., WANG T.J., TALBOT R., XIE M., MAO H.T., LI S., XU R.Y. (2015). "Temporal characteristics of atmospheric CO₂ in urban Nanjing, China". *Atmospheric Research*, 153, pp 437-450.
- HUNT C.M., TOMES L.A. (1962). "Reaction of hardened Portland cement paste with carbon dioxide". *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 66 A (6), pp 473-481.
- HYVERT N. (2009). "Application de l'approche probabiliste à la durabilité des produits préfabriqués en béton. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse. Francia.

- HYVERT N., SELLIER A., DUPRAT A., ROUGEAU P., FRANCISCO P. (2010). “Dependency of CSH carbonation rate on CO₂ pressure to explain transition from accelerated tests to natural carbonation”. *Cement and Concrete Research*, 40 (11), pp 1582–1589.
- IDAE (2019). Instituto para la Diversificación y Ahorro de Energía. Madrid. España. www.idae.gob.es.
- ILORO F.H., EPERJESI L., TRAVERSA L.P. (2016). “Aplicación del modelo DuraCrete para inferir el avance de la carbonatación”. VII Congreso Internacional - 21^a Reunión Técnica de la AATH. Salta.
- ILORO F.H., TRAVERSA L.P., ORTEGA N.F. (2016) “Correlación entre Carbonatación Natural y Acelerada del Hormigón con Distintos Cementos”, VII Congreso Internacional y 21^o Reunión Técnica Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón, Salta.
- ILORO F.H. (2015) “Efectos del CO₂ Ambiental sobre la Carbonatación de hormigones elaborados con distintos cementos”, *Ciencia y Tecnología de los Materiales*, N° 5, pp 15-31.
- ILORO F.H., SOTA J., ORTEGA N. (2013). “Carbonatación acelerada de morteros: influencia de las adiciones minerales y la edad de curado”. IX CINPAR Congreso Internacional sobre Patología y Recuperación de Estructuras. João Pessoa-Brasil.
- ILORO F.H., SOTA J., ORTEGA N. (2012). “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.
- ILORO F.H. (2012) “Sustentabilidad del hormigón armado: Fijación de CO₂ en estructuras en servicio ubicadas en ambientes rurales. *Hormigón*, 52, pp 39-45.
- IN-SEOK Y., OGUZHAN C., KI-BONG P. (2007). “Effect of global climatic change on carbonation progress of concrete”. *Atmospheric Environment*, 41. pp 7274–7285.
- IPCC (2015). “Climate Change 2014”, Synthesis Report. Retrieved from, Geneva, Switzerland.
- IRAM 1569 (1990). “Morteros y Hormigones y sus Componentes. Definiciones”. Instituto de Racionalización de Materiales, Buenos Aires, 19 p.
- IRAM 1622 (2002). “Determinación de resistencias mecánicas Cemento Portland Determinación de la resistencia mecánica”. 13 p
- IRAM 1637 (1992). “Reacción álcali-agregado. Método de la barra de mortero para la determinación de la reactividad alcalina potencial”. Instituto de Racionalización de Materiales. Buenos Aires, 18 p.
- IRAM 1649 (2008). “Agregados para hormigones. Examen petrográfico”. Instituto de Racionalización de Materiales. Buenos Aires, 18 p.
- IRAM 1650 (1968). “Reactividad alcalina potencial en áridos. Método de ensayo químico”. Instituto de Racionalización de Materiales. Buenos Aires, 15 p.
- IRAM 1666 (2020). “Hormigón de cemento pórtland. Hormigón elaborado. Requisitos, inspección y recepción y métodos de ensayo”, 17 p.
- IRAM 1700 (2013) “Agregados determinación del cambio de largo en prismas de hormigón, debido a la reacción álcali agregado”, Instituto Argentino de Normalización y Certificación, 16 p,

- IRAM 50000 (2000). “Cemento, Cemento para uso general. Composición, características, evaluación de la conformidad y condiciones de recepción”. Instituto de Racionalización de Materiales. Buenos Aires, 31 p
- IRAM 1871 (2000). “Hormigón. Método de ensayo para determinar la capacidad y la velocidad de succión capilar de agua del hormigón endurecido”. Instituto de Racionalización de Materiales. Buenos Aires, 12 p.
- IRASSAR E.F., GONZÁLEZ M., RAHHAL V. (2000). “Sulphate resistance of type V cements with limestone filler and natural pozzolana”. *Cement and Concrete Research*, 22, 361–368.
- IRASSAR, E. F., BONAVENTTI, V. L., MENENDEZ, G. (2010) “Cementos con Material Calcáreo: Formación de Thaumasia por Ataque de Sulfatos”. *Revista de la Construcción* [online]. 2010, vol.9, n.1, pp 63-73
- ISAIA G.C.; VAGHETTI M., GASTALDINI A. (2001) “Carbonatação acelerada e natural de concreto com alto teor de pozolanas: um estudo preliminar”. *Congresso Brasileiro do Concreto*, 43. Foz de Iguaçu. Instituto Brasileiro do Concreto. São Paulo.
- ISAIA, G. C. (2001) “Durabilidade do concreto ou das estruturas de concreto? reflexões sobre o tema”. *Workdur - Workshop sobre Durabilidade Das Construções*. Instituto Tecnológico da Aeronáutica, São José dos Campos, São Paulo. pp 5-31.
- ISHIDA T., MAEKAWA K., SOLTANI M. (2004). “Theoretically Identified Strong Coupling of carbonation rate and thermodynamic moisture states in micropores of concrete”. *Journal of advanced concrete technology*, 2 (2), pp 213-222.
- ISO 13823 (2008). “General principles on the design of structures for durability”. 39 p.
- JACOBSON M.Z. (2010). “Enhancement of local air pollution by urban CO₂ domes”. *Environmental Science and Technology*, 44 (7), pp 2497–2502.
- JAKOBSEN U.H. LAUGESEN P., THAULOW N. (2000). “Determination of water-cement ratio in hardened concrete by optical fluorescence microscopy. Water-Cement Ratio and Other Durability Parameters: Techniques for Determination, Report ACI SP-191. American Concrete Institute, pp 27–41.
- JOHN D.A., POOLE A.B., SIMS I. (1998). “Concrete petrography. A handbook of investigative techniques”. (Ed). Arnold, 474 p.
- JIANDE H., WEIQING L., SHUGUANG W., DONGSHENG D., FENG X., WEIWEI L., DE SCHUTTER G. (2016). “Effects of crack and ITZ and aggregate on carbonation penetration based on 3D micro X-ray CT microstructure evolution”. *Construction and Building Materials*, 128, pp 256–271.
- JIANG L., LIN B., CAI Y. (2000). “A model for predicting carbonation of high-volume fly ash concrete”. *Cement Concrete Research*, 3, pp 699–702.
- JIANG L., ZHENQING LIU Z., YE Y. (2004). “Durability of concrete incorporating large volumes of low-quality fly ash
- JIANG Z.L., GU X.L., HUANG Q.H., Zhang W.P. (2019). “Statistical analysis of concrete carbonation depths considering different coarse aggregate shapes”. *Construction and Building Materials*, 229.
- JUNG S.H., KUE LEE M., LO LEE S., HWAN OH B.B. (2010). “Experimental Investigation on Diffusion Coefficient of Carbon Dioxide for Sustainable Construction Materials”.

- Coventry University and the University of Wisconsin Milwaukee Centre for By-products Utilization Second International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies.
- KANDASAMI S., HARRISON T. A., JONES M.R., KHANNA G. (2012) “Benchmarking uK concretes using an accelerated carbonation test” Magazine Concrete Research. 64 (8), pp 697–706,
- KARI O.P., PUTTONEN J., SKANTZ E. (2014) “Reactive transport modelling of long-term carbonation” Cement & Concrete Composites, 52, pp 42–53.
- KAZMIERCZAK, C. S. (1995) “Contribuição para a análise da eficiência de películas aplicadas sobre estruturas de concreto armado como objetivo de proteção contra a carbonatação”. Tese Doutorado em Engenharia, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.
- KHATIB J.M., HIBBERT J.J. (2005). “Selected engineering properties of concrete incorporating slag and metakaolin”. Construction and Building Materials, 19, pp 460-472.
- KHUNTHONGKEAW J., TANGTERMSIRIKUL S., LEELAWAT T.A. (2006). “Study on carbonation depth prediction for fly ash concrete”. Construction Building Material, 20 (9), pp 744–753.
- KIRCHHEIM P., RHEINHEIMER V., DAL MOLIN D.C.C. (2015). “Comparative study of white and ordinary concretes with respect of carbonation and water absorption”. Construction and Building Materials, 84, pp 320–330.
- KIRCHHEIM A.P. (2003) “Hormigón de cemento Pórtland blanco estructural: evaluación de la carbonatación y absorción capilar”. Maestría en Ingeniería. Escuela de Ingeniería Civil, Universidad Federal de Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- KJELSEN K., GUIMARAES M., NILSSON A. (2005) “The CO₂ Balance of Concrete in a Life Cycle perspective”. Nordic Innovation Center, Oslo.
- KOBAYASHI K., SUZUKI K., UNO Y. (1994). “Carbonation of concrete structures and decomposition of CSH”. Cement and Concrete Research, 24 (1), pp 55-61.
- KOBUKU M., NAGATAKI S. (1989) “Carbonation of concrete with fly ash and corrosion of reinforcement in 20 years test. In: International Conference on fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in concrete, 3rd. (ed.) Malhotra, V. M Proceedings. American Concrete Institute, 2 (1), pp 315-329.
- KOCH G.H., BRONGERS M.P.H., THOMPSON N.G., VIRMANI Y.P., PAYER J.H. (2002). “Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States”. U.S. Federal Highway Administration Report.
- KORDOWSKI K., KUTTLER W. (2010). “Carbon dioxide fluxes over an urban park area”. Atmospheric Environment, 44 (23), pp 2722–2730.
- KWON S.J., SONG H.W. (2010). Analysis of carbonation behavior in concrete using neural network algorithm and carbonation modeling. Cement and Concrete Research, 40(1), 119–127.
- KUBO J. (2007). “Methods of remedial treatment for carbonation-induced corrosion of reinforced concrete”. University of Leeds.
- KULAKOWSKI M.P. (2002). “Contribution to carbonation study in concretes and mortars with silica fume”. Tesis Doctoral. Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brazil.

- KUMAR M.K., NAGENDRA S.M.S. (2015). "Characteristics of ground level CO₂ concentrations over contrasting land uses in a tropical urban environment". *Atmospheric Environment*, 115, pp 286–294.
- KUZEL H.J., PÖLLMANN H. (1991). "Hydration of C₃A in the presence of Ca(OH)₂, CaSO₄·2H₂O and CaCO₃". *Cement and Concrete Research*, 5, pp 885-895.
- KWON S.J., SONG H.W. (2010). "Analysis of carbonation behavior in concrete using neural network algorithm and carbonation modelling". *Cement Concrete Research*, 40, pp 119–27.
- LAGERBLAD B. (2005). "Carbon dioxide uptake during concrete life cycle - State of the art". Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, 47 pp.
- LANGE D.A., JENNINGS H.M., SHAH S.P. (1984). "Image analysis techniques for characterization of pore structure of cement-based materials". *Cement Concrete Research*, 24 (5), pp 841–853.
- LARBI J.A. (1993). "Microstructure of the interfacial zone around aggregate particles in concrete". *Heron*, 38 (1), pp 1–69.
- LE QUERE C., RAUPACH M.R., CANADELL J.G., MARLAND G., BOPP L., CIAIS P., WOODWARD F.I. (2009). "Trends in the sources and sinks of carbon dioxide". *Nature Geoscience*, 2 (12), pp 831–836.
- LEBER I. BLAKEY F.A. (1956). "Some effects of carbon dioxide on mortars and concrete". *Journal of the American Concrete Institute*, 53, pp 295-308.
- LIANG M.T., QU W.J., LIAO Y.S. (2000). "A study on carbonation in concrete structures at existing cracks". *Journal of the Chinese Institute of Engineers*, 23 (2), pp 143–153.
- LIANG M.T., RAN HUANG R., FANG S.A. (2013). "Carbonation service life prediction of existing concrete viaduct/bridge using time-dependent reliability analysis". *Journal of Marine Science and Technology*, 21 (1), pp. 94-104.
- LINDVALL A. (2003). "Environmental actions on concrete exposed to marine and road environments and its response". Thesis. Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden.
- LIU X, NIU D, LI X, LV Y, FU Q. (2018). "Pore solution ph for the corrosion initiation of rebars embedded in concrete under a long-term natural carbonation reaction". *Applied Sciences*, 8, pp 128-142.
- LIU M., ZHU X.Y., PAN C., CHEN L., ZHANG H., JIA W.X., XIANG W.N. (2016). "Spatial variation of near-surface CO₂ concentration during spring in Shanghai". *Atmospheric Pollution Research*, 7 (1), pp 31–39.
- LIUA Z., GENGA B.Y., XUEA B. (2011). "Inventorying Energy-related CO₂ for City: Shanghai Study". *Energy Procedia*, 5, pp 2303-2307.
- LNEC E-465 (2007). "Concrete: methodology for estimating the concrete performance properties allowing to comply with the design working life of the reinforced or prestressed concrete structures under the environmental exposures XC and XS". National Laboratory of Civil Engineering. Lisbon.
- LOO Y.H., CHIN M.S., TAM C.T., ONG K. C.G. (1994) "A carbonation prediction model for accelerated carbonation testing of concrete". *Magazine of Concrete Research*. Vol 46 Issue 168, pp. 191-200

- LÓPEZ M., CASTRO J.T. (2010). “Efecto de las puzolanas naturales en la porosidad y conectividad de poros del hormigón con el tiempo”. *Revista Ingeniería de Construcción*, 25 (3), pp 1-13.
- LU C.Y., LIN J.M., CHEN Y.Y., CHEN Y.C. (2015). “Building-related symptoms among office employees associated with indoor carbon dioxide and total volatile organic compounds”. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 12 (6), pp 5833–5845.
- LUO D., NIU D., DONG Z. (2014), “Application of neural network for concrete carbonation depth prediction” 4th International Conference on the Durability of Concrete Structures, Purdue University, West Lafayette, IN, USA
- MADSEN L., MARFIL S., LOCATI F., ROCCO C. (2017). “Determinación del grado de fisuración en prismas de hormigón utilizando microscopía UV”. *Revista Hormigón*, 57, pp 7-14.
- MALHOTRA V. (1993). “Fly ash, slag, silica fume and risk-husk ash in concrete: a review”. *Concrete Internacional*, pp.23-28.
- MARCHAND J., SAMSONE. (2009). “Predicting the service-life of concrete structures – Limitations of simplified models”. *Cement and Concrete Composites*, volume 31, Issue 8, pp 515-521
- MASO J.C. (1980). “The bond between aggregates and hydrated cement paste”. *Proceedings of seventh international congress on the chemistry of cement*, vol. 1, Paris, pp 3-15.
- MATSCHEI T., LOTHENBACH H., GLASSER F.P. (2007). “The AFm phase in Portland cement”. *Cement and Concrete Research*, 37 (2), pp 118-130.
- MCPOLIN P.A., BASHEER M., LONG A.E. (2009) “Carbonatación y pH en morteros fabricados con materiales cementosos suplementarios”. *Materiales en Ingeniería Civil* 21 (5), pp 217-225
- MEHTA P. K. (1991). “Concrete in the Marine Environment” Ed. Elsevier Publishing, London, 92 p.
- MEHTA P.K., MONTERIO P.J.M. (1993). “Concrete structure, properties and materials”, 2, Prentice Hall, New Jersey, 548 p.
- MEHTA P. K., BURROWS R. W. (2001). “Building Durable Structures in the 21st Century,” *Concrete International*, V. 23, No. 3, pp. 57-63.
- MEHTA P.K., MONTEIRO P.J.M. (2008). “Concreto: estruturas, propriedades y materiales”. IBRACON. San Pablo, 674 pp.
- MEIRA G. R.; PADARATZ, I. J. (2002) “Custos de recuperação e prevenção em estruturas de concreto armado: um a análise comparativa. In: Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído, IX, Foz do Iguaçu. Anais.p. 1425-1432.
- MEJÍA R., RODRÍGUEZ P. (1999). “Durabilidad y Corrosión en Materiales Cementicios”, CYTED, Costa Rica.
- MENÉNDEZ G., BONAVETTI V.L., IRASSAR E. F. (2003). “Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast-furnace slag”. *Cement and Concrete Composites*, 25 (1), pp. 61-67.

- MENÉNDEZ G., BONAVENTTI V. L., IRASSAR, E.F. (2007), “Hormigones con cementos compuestos ternarios. Parte II: Mecanismos de transporte”, *Materiales de Construcción*, V.57, No. 285, pp. 31-43.
- MENESES R., MORO J.M., ORTEGA N.F. (2017). Chapter 4: “Limitation of Deflections on Reinforced Concrete Elements to Improve Durability”. *Concrete and Concrete Structures. A Review and Directions for Research*; Dorian T. and Pascual V. Ed., Nova Publishers, pp 121-150.
- MEREMA, B., DELWATI, M., SOURBRON, M., BREESCH, H. (2018). “Demand controlled ventilation (DCV) in school and office buildings: lessons learnt from case studies”. *Energy and Buildings*, 172, pp 349–360.
- MEYER A. (1969) “Investigation on the carbonation of concrete”. *International Symposium on the Chemistry of Cement, Part III, Tokyo v. II/4*, pp 394-401.
- MINDESS S., YOUNG J, F. (1981) “Concrete”. *Pretice-Hall Inc.Englewood. New Jersey Estados Unidos*. 671 p
- MINDESS S. (1988) “Interfaces in concrete, *Material science of concrete*”. *Journal of the American Ceramic Society*, 114, pp 89–95.
- MIN-HONG Z., GJØRV O.E. (1990). “Microstructure of the interfacial zone between lightweight aggregate and cement paste”. *Cement and Concrete Research*, 20 (4), 610-618.
- MOBIN RAJ T., MUTHUPRIYA D.P. (2016). “Determination of Concrete Carbonation Depth by Experimental Investigation”. *Cement and Concrete Research*, 30, pp 291–299.
- MODEL CODE FOR SERVICE LIFE DESIGN (2006). *Fib. Lausanne, Switzerland*.
- MODEL CODE (2010). “*Model Code for Concrete Structures*”. *Fib. Lausanne, Switzerland*.
- MONTEIRO P.J.M., GJØRV O.E., MEHTA P.K. (1985). “Microstructure of the steel - cement paste interface in the presence of chloride”. *Cement and Concrete Research*, 15, pp 781–784.
- MONTEIRO P.J.M., MEHTA P.K. (1986). “The transition zone between aggregate and type K expansive cement”, *Cement and Concrete Research*, 16, pp 111-114.
- MONTEIRO I., BRANCO FA, BRITO J., NEVES R. (2012) Statistical analysis of the carbonation coefficient in open air concrete structures, *Revista de Materiales de Construcción*, pp 263-269
- MORENO E.I. (1999). “Carbonation of blended-cement concretes”. *Ph.D. thesis, Univ. of South Florida*, 130 p.
- MORENO E.I., DOMÍNGUEZ LARA G.G., ENRIQUE J., COB SARABIA E.J., DUARTE GÓMEZ F. (2004). “Efecto de la relación agua/cemento en la velocidad de carbonatación del concreto utilizando una cámara de aceleración”, *Revista Ingeniería*, 8 (2), pp 117-130.
- MORENO E. I., SOLIS R. G., LOPEZ-SALAZAR L. R. (2005) “Carbonation Induced Corrosion in Urban Concrete Structures” *Conferencia CORROSION 2005*. Ed. NACE International
- MORO F., HUNKELER F., NYGAARD P., CUCHET S. (2014) “Carbonation resistance: accelerated determination and limit values based on Swiss standard method”, *Proceeding of the RILEM International workshop on performance-based specification and control of concrete durability*, pp 85-92.

- MC POLIN D.O., BASHEER P.A., LONG A.E. (2009). “Carbonation and pH in mortars manufactured with supplementary cementitious materials”. *The Journal of Materials in Civil Engineering*, 21, pp 217–225.
- MUSCATELLO N., MCCARTHY A., KIELB C., HSU W.H., HWANG S.A., LIN S. (2015). “Classroom conditions and CO₂ concentrations and teacher health symptom reporting in 10 New York State Schools”. *Indoor air-international journal of indoor air quality and climate*, 25 (2), pp 157–167.
- NACE International (2000) - NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS. “Corrosion costs and preventive strategies in the United States” <http://www.nace.org/nace/content/publicaffairs/cocorrindex.asp>.
- NAGATAKI S., OHGA H., KIM E.K. (1986). “Effect of Curing Conditions on the Carbonation of Concrete with Fly Ash and the Corrosion of Reinforcement in Long-Term Tests”. *Fly ash silica fume, slag and natural pozzolanas in concrete*, ACI, Vol. 1, pp 521-544.
- NEPOMUCENO A.A. (2005) “Mecanismos de transporte de fluidos no concreto. In: *Concreto: ensino, pesquisa e realizações*”. 2v. ed. Geraldo C. Isaia. São Paulo: IBRACON, pp923-951.
- NEPOMUCENO A.A. (1992). “Comportamiento de los morteros de reparación frente la carbonatación y a la penetración de cloruros en estructuras de hormigón armado dañadas por corrosión de armaduras. Estudio mediante la técnica de resistencia de polarización. Tesis Doctoral. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid-España-
- NEVES B.R, BRANCO F.A., DE BRITO A.C. (2012). “A method for the use of accelerated carbonation tests in durability design”. *Construction and Building Materials*, 36, pp 585–591.
- NEVILLE A.M. (1997). “Propiedades del concreto”. Ed. PINI, 828 pp.
- NEVILLE A.M. (2001). “Consideration of durability of concrete structures: Past, present, and future”, *Materials and Structures*, 34 (2), pp 114-118.
- NEVILLE, A.M., Brooks, J.J., (1987) *Concrete Technology*. Longman Scientific & Technical, England
- NGALA V., PAGE C. (1997). “Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes”. *Cement Concrete Research*, 7 (7), pp 995–1007.
- NIELSEN T.R., DRIVSHOLM C. (2010). “Energy efficient demand controlled ventilation in single family houses”. *Energy and Buildings*, 42, pp 1995-1998.
- NISCHER P. (1984). “Influence of environment and concrete quality on carbonation”. *Betonwerk und Fertigteil-Technik*, 50, pp 752–757.
- NISHI T (1962) “Proc. RILEM symp,” Testing of concrete. pp485-489.
- NIU J.L., ZHANG L.Z., ZUO H.G. (2002). “Energy savings potential of chilled-ceiling combined with desiccant cooling in hot and humid climates”. *Energy and Buildings*, 34 (5), pp 487–495.
- NOAA (2020), National Oceanic and Atmospheric Administration, U.S. Department of Commerce, www.noaa.gov.

- NORDBO A., JARVI L., HAAPANALA S., WOOD C.R., VESALA T. (2012). "Fraction of natural area as main predictor of net CO₂ emissions from cities". *Geophysical Research Letters*, 39 (20).
- OLLIVIER J.P., MASSAT M. (1996). "The effect of the transition zone on transfer properties of concrete". *Interfacial transition zone in concrete*, RILEM Rep. 11, Ed. Maso J.C., E & FN, London, pp 117-131.
- ORTEGA N.F., RIVAS E.I., AVELDAÑO R.R., PERALTA M.H. (2011). "Beams Affected by Corrosion. Influence of Reinforcement Placement in the Cracking", *Structural Engineering and Mechanics, an International Journal*, 37 (2), pp 72-81.
- ORTEGA N.F., ROBLES S.I. (2016). "Predictive Model of the Residual Life of Reinforced Concrete Structures Affected by Corrosion". *Housing and Building National Research Center Journal*, 12, pp 114-122.
- ORTEGA N.F., AVELDAÑO R.R. (2017). Chapter 7: "Relation Between the Corrosion Cracking and Reinforcement Distribution". *Concrete and Concrete Structures. A Review and Directions for Research*, Nova Publishers; Ed. Dorian T. and Pascual V., pp 207-230.
- OTIENO M.B., ALEXANDER M.G., BEUSHAUSEN H.D (2009) "Corrosion propagation in cracked and uncracked concrete", 2nd International Conference on Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting, ICCRRR-2, Cape Town, South Africa, pp. 339-344.
- OTSUKI, N., NISHIDA, T., YI, C., NAGATA, T., OHARA, H., (2014). Effect of blast furnace slag powder and fly ash on durability of concrete mixed with seawater. *Conference Durability Concrete Structure*.
- OTSUKI N., GALLARDO R. S., ANNAKA T., TAKAKI S., NISHIDA T. (2012) "Field survey for carbonation depth of reinforced concrete buildings in the Philippines" 37th Conference on Our World in Concrete & Structures. Singapore.
- OZYLDIRIM C., HALSTEAD, W.J. (1994). "Improved concrete quality with combinations of fly ash and silica fume". *ACI Materials Journal*, 91, pp 587-594.
- PADE, C., GUIMARAES, M. (2007). "The CO₂ uptake of concrete in a 100 year perspective", *Cement and Concrete Research*, N° 37, pp. 1384-1356.
- PAPADAKIS V. G. (1989). "A reaction engineering approach to the problem of concrete carbonation". *AICHE Journal*, 35 (10), pp 1639-1650.
- PAPADAKIS V. G., VAYENAS C.G., FARDIS M.N. (1991). "Experimental Investigation and mathematical modeling of the concrete carbonation problem". *Chemical Engineering Science*, 46, pp 1333-1338.
- PAPADAKIS, V.G., FARDIS, M.N. AND VAYENAS, C.G. (1996), "Physicochemical processes and mathematical modelling of concrete chlorination", *Chemical Engineering Science*, 51(4), pp 505-513.
- PAPADAKIS V.G. (2000). "Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress". *Cement Concrete Research*, 30, pp 291-299.
- PAPADAKIS V.G., EFSTATHIOU M.P. (2005). "EUCON: a software package for estimation of concrete service life".

- PAPADAKIS, V.G., EFSTATHIOU, M.P., APOSTOLOPOULOS, C.A. (2007), 'Computer-Aided Approach of Parameters Influencing Concrete Service Life and Field Validation', *Computers & Concrete*, 4 (1), pp 1- 18.
- PARK D.C. (2008). "Carbonation of concrete in relation to CO₂ permeability and degradation of coatings". *Construction Building Materials*, 22 (11), pp 2260–2268.
- PARROTT L.J. (1987). "A review of carbonation in reinforced concrete". Cement and Concrete Association report, Wexham Spring, Buckinghamshire.
- PARROTT L.J., KILLOH D. (1989). "Carbonation in a 36-year-old, in situ concrete". *Cement and Concrete Research*, 19 (4), pp 649-656.
- PARROTT L.J. (1991). "Carbonation, moisture and empty pores". *Advances in Cement Research*, 4 (15), pp 111-118.
- PARROT L.J. (1992). "Water absorption on cover concrete". *Materials and Structures*, 25, 149, pp 284-292.
- PARROTT L.J. (1994)a. "A Study of Carbonation-Induced Corrosion". *Magazine of Concrete Research*, 46 (3), pp 23-28.
- PARROTT L.J. (1994)b. "Design for avoiding damage due to carbonation-induced corrosion". *ACI Special Publication*, 145, pp 283–298.
- PAULETTI C. (2004). "Análise comparativa de procedimentos para ensaios acelerados de carbonatação". *Dissertação Mestrado em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. Brasil.* 176 pp.
- PAULETTI C., POSSAN E., DAL MAOLIN D.C.C. (2007). "Carbonatação acelerada: estado da arte das pesquisas no Brasil". *Ambiente Construído*, 7 (4), pp 7-20.
- PAULETTI C. (2009). "Estimativa da carbonatacao natural de materiais cimenticios a partir de ensaios acelerados e de modelos de predicao" *Tese Doctoral en Ingenieria. Escola de Engenharia, Programa de PosGraduacao em Engenharia Civil UFRGS, Porto Alegre Brasil e Ecole Doctoral e Mecanique, Energetique, Genie Civil en Procedeis, Institut National des Sciences Appliquees, Toulouse, Francia.*
- PÉREZ I.A., SÁNCHEZ M.L., GARCÍA M.Á., PARDO N. (2015). "An experimental relationship between airflow and carbon dioxide concentrations at a rural site". *Science of The Total Environment*, 533, pp 432–438.
- PIHLAJAVAARA S.E. (1968). "Some results of the effect of carbonation on the porosity and pore size distribution of cement paste". *Materials and Structures*, 1 (6), pp 521-527.
- PIHLAJAVAARA S.E., PIHLMAN E. (1974). "Effect of carbonation on microstructural properties of cement stone". *Cement and Concrete Research*, 4 (2), pp 149-154
- PLUSQUELLEC G., GEIKER M.R., LINDGÅRD J., DUCHESNE J., FOURNIER B., DEWEERDT K. (2017) "Determination of the pH and the free alkali metal content in the pore solution of concrete: Review and experimental comparison". *Cement Concrete Research*, 96: 13–26
- RKAYYALI O.A. (1987). "Porosity of concrete in relation to the nature of the paste-aggregate interface". *Materials and Structures*, 20, pp 19–26.
- POOLE A.B, SIMS I. (2016). "Concrete petrography: A handbook of investigative techniques". Second Edition. CRC Press. 816 p.

- POON C.S, LAM L., WONG Y.L. (1999). “Effects of Fly Ash and Silica Fume on Interfacial Porosity of Concrete”. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 11, pp 197-205.
- POSSAN E. (2004). “Contribuição ao estudo da carbonatação do concreto com adição de sílica ativa em ambiente natural e acelerado”. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 146 p.
- POSSAN E. (2010). “Modelagem da carbonatação e previsão de vida útil de estruturas de concreto em ambiente urbano”. Teses Doutoral. Escola d’ Engenharia Universidad e Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. Brasil.
- POWERS T.C. (1949). “The non-evaporable water content of hardened Portland – cement paste. Its significance for concrete research and its method of determination”. *ASTM Bulletin*, pp 68-75.
- PRAEH (1964) “Proyecto de Reglamento Argentino de Estructuras de Hormigón”. Tomo 1, Ed. INTI.
- QIZHEN S., GANGHUA P., HUAGANG Z. (2017). “Effect of interfacial transition zone on the carbonation of cement-based materials”. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 29 (7), pp 1-11
- RABEHI M., BOUZIDI MEZGHICHE B., GUETTALA S. (2013). “Correlation between initial absorption of the cover concrete, the compressive strength and carbonation depth”, *Construction and Building Materials*, 45, pp 123-129.
- RAHMAN A.A., GLASSER F.P. (1989). “Comparative studies of the carbonation of hydrated cements”. *Advances in Cement Research*, 2 (6), pp 49-54.
- RÄSÄNEN V., PENTTALA V. (2004). “The pH measurement of concrete and smoothing mortar using a concrete powder suspension”. *Cement Concrete Research*, 34, pp 813–820.
- RIBEIRO A.B., MACHADO A., GONÇALVES A., SALTA M.A. (2003). “Contribution to the development of performance-related design methods”. *RILEM proceedings*, 29, pp 223–235. Paris.
- RICHARDSON M.G. (1988). “Carbonation of reinforced concrete: Its causes and management”. *Cites*, New York, 205 pp.
- RIGO DA SILVA C.A., PEDROSA REIS R.J., SOARES LAMEIRAS F., LUIZ VASCONCELOS L. (2002). “Cambios microestructurales relacionados con la carbonación en concreto de larga durabilidad”. *Ingeniería de Construcción*. 17 (3), pp. 144-150.
- RILEM RECOMMENDATION CPC-18 (1988). “Measurement of hardened concrete carbonation depth”. *Materials Structures*, 21 (6), pp 453–455.
- RILEM TECHNICAL COMMITTEE TC 116-PCD (1995). “Performance Criteria for Concrete Durability”, Kropp J. and Hilsdorf H.K. Ed., E&FN Spon, London.
- RILEM (1996). “Durability Design of Concrete Structures”, Eds. A. Sarja, and E. Vesikari RILEM REPORT 14, E & FN Spon, UK, 165 p.
- RODRÍGUEZ J., ORTEGA L.M., CASAL J., ARENAS J.M. (1998) “Estudio experimental sobre la capacidad portante de soportes de hormigón con armaduras corroídas”. *Hormigón y Acero*, 208, pp 49- 61.
- ROSTAM S. (2000). “Vida útil de las estructuras de hormigón. Cómo satisfacer los requerimientos del nuevo milenio”. *Hormigón*, N° 36, pp. 11-44.

- ROUGEAU P. (1997). "Les résultats d'essais croisés AFREM: Essai de carbonatation accélérée". In: Comptes- Rendu des Journées Techniques - AFPC-AFREM DURABILITE DES BETONS, Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité, Toulouse, pp 87-103.
- ROY S.K, POH K.B, NORTHWOOD D.O. (1999). "Durability of concrete-accelerated carbonation and weathering studies". Building and Environment, 34 (5), pp 597-606.
- RUSSELL, D.; BASHEER, P. A. M.; RANKIN, G. I. B.; LONG, A. E. (2001). "Effect of relative humidity and air permeability on prediction of the rate of carbonation of concrete. Structures & Buildings, 146, (3), pp 319 - 326.
- SINGH S., KENNEDY C. (2015). "Estimating future energy use and CO₂ emissions of the world's cities". Environmental Pollution, 203, pp 271-278.
- SÆTHER I. (2010). "Structural Behaviour of Deteriorated and Retrofitted Concrete Structures". Ph.D. Thesis, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway.
- SAETTA A., SCHREFLER B.A., VITALIANI R.V. (1993). "The carbonation of concrete and the mechanism of moisture, heat and carbon dioxide flow through porous materials". Cement and Concrete Research, 23, pp 761-772.
- SAETTA A., SCHREFLER B.A., VITALIANI R.V. (1995). "Model for carbonation and moisture/heat flow in porous materials". Cement and Concrete Research, 25 (8), pp 1703-1712.
- SAETTAA A., VITALIANI R, V. (2005). "Experimental investigation and numerical modeling of carbonation process in reinforced concrete structures Part II Practical applications" Cement and Concrete Research 35m p.p. 958 – 967.
- SAETTA A., VITALIANI R. (2004). "Experimental investigation and numerical modeling of carbonation process in reinforced concrete structures. Part I: Theoretical formulation". Cement Concrete Research, 34, pp 571-579.
- SAGÜÉS A. A., MORENOE. I., ANDRADE C. (1997) "Evolution of pH during in-situ leaching in small concrete cavities," Cement and Concrete Research, Vol. 27, pp. 1747-1759
- SAGÜÉS A. A. (2003), Modeling the Effects of Corrosion on the Lifetime of Extended Reinforced Concrete Structures, Corrosion, October, pp. 854-866.
- SALMOND J.A., WILLIAMS D.E., LAING G., KINGHAM S., DIRKS K., LONGLEY I., HENSHAW G.S. (2013). "The influence of vegetation on the horizontal and vertical distribution of pollutants in a street canyon". Science of The Total Environment, 443, pp 287-298.
- SALVOLDI B.G, BEUSHAUSEN H., ALEXANDER M.G. (2015). "Oxygen permeability of concrete and its relation to carbonation", Construction and Building Materials, 85, pp 30-37.
- SAMOUH H., ROZIÈRE E., WISNIEWSKI V., LOUKILI A. (2017). "Consequences of longer sealed curing on drying shrinkage, cracking and carbonation of concrete". Cement and Concrete Research, 95, pp 117-131.
- SANJUÁN M.A., ANDRADE C., CHEYREZY M. (2003). "Concrete carbonation tests in natural and accelerated conditions". Advances in Cement Research, 15 (4), pp. 171-180.

- SANJUÁN M. A., DEL OLMO C. (2001) “Carbonation resistance of one industrial mortar used as a concrete coating”. *Building and Environment*, v. 36, n. 8, p.p. 949-953.
- SANTAGUIDA R., DE NILE F., LAURIA L., DE LUCA G., PROIETTI A., CARBONI G. (2005). “CO₂ measurements at the sites of the Italian observing network”. 13th WMO/IAEA meeting of experts on carbon dioxide concentration and related tracers measurement techniques, Boulder, pp 156–160.
- SCHIEßL P., RAUPACH M. (1997). “Laboratory Studies and Calculations on the Influence of Crack Width on Chloride-Induced Corrosion of Steel in Concrete”, *ACI Materials Journal*, 94 (1), pp 56–62.
- SCHIESSL, P. (2005) “New approach to service life design of concrete structure. *Asian journal of civil engineering*”. *Building and Housing*, v. 6, n. 5, pp 393-407.
- SCHUTTER G.D. (1999). “Quantification of the influence of cracks in concrete structures on carbonation and chloride penetration”. *Magazine of Concrete Research*, 51 (6), pp 427–435.
- SCOTESE C.R. (2001) “Atlas de la historia de la Tierra” Volumen 1, Paleogeografía. Editor: Proyecto PALEOMAP, Arlington, TX, 58 p.
- SCRIVENER K.L., CRUMBIE A.K., PRATT P.L. (1988). “A study of the interfacial region between cement paste and aggregate in concrete, bonding in cementitious composites”. *Materials Research Society Symposium*, 114, pp 87–9.
- SCRIVENER K.L., PRATT P.L. (1994). “State of the Art Report”. RILEM TC 108. Chapman & Hall, New York.
- SCRIVENER K.L., NEMATI K.M. (1996). “The percolation of pore space in the cement paste/aggregate interfacial zone of concrete”. *Cement Concrete Research*, 26 (1) pp 35–40.
- SCRIVENER K.L., CRUMBIE A.K., LAUGESEN P. (2004). “The Interfacial Transition Zone (ITZ) Between Cement Paste and Aggregate in Concrete”. *Interface Science*, 12 (4), pp 411–421.
- SEPPANEN O.A., FISK W.J., MENDELL M.J. (1999). “Association of ventilation rates and CO₂ concentrations with health and other responses in commercial and institutional buildings”. *Indoor air-international journal of indoor air quality and climate*, 9 (4), pp 226–252.
- SHAH V., BISHNOI S. (2018). “Carbonation resistance of cements containing supplementary cementitious materials and its relation to various parameters of concrete”. *Construction and Building Materials*, 178, pp 219–232.
- SHEN Q. PAN G., ZHAN H. (2017). “Effect of Interfacial Transition Zone on the Carbonation of Cement-Based Materials”. *Materials in Civil Engineering*. Vol 29 (7), pp 1-9.
- SHETTY M.S. (2012), “Concrete technology Theory and Practice”, S. Chand & Company Ltd. 644 p.
- SCHIESSL P., RAUPACH M. (1997) “Laboratory studies and calculations on the influence of crack width on chloride-induced corrosion of Steel in concrete”. *ACI Materials Journal*, 94 (1), pp 56-62.
- SILVA A.F., NEVES R., DE BRITO J. (2014). “Statistical modelling of carbonation in reinforced concrete”. *Cement and Concrete Composites*, 50. pp 73-81.

- SILVA R.V., NEVES R., DE BRITO J., DHIR R.K. (2015), “Carbonation behaviour of recycled aggregate concrete”. *Cement and Concrete Composites*, 62, pp. 22-32.
- SILVA, V. M. (2002) “Contribuição ao estudo da carbonatação em concretos e argamasas executados com e sem adição de sílica ativa”. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 185p.
- SISOMPHON K., FRANKE L. (2007). “Carbonation rates of concretes containing high volume of pozzolanic materials”. *Cement Concrete Research*, 37, pp 1647–1653.
- SMOLCZYK M. (1969). “The International Symposium on the Chemistry of Cement” *Proceedings, Part III, V II/4*, pp. 369 -384.
- SN 505 262/1-2013 (2013). “Concrete Structures — Supplementary specifications”. *Remplace la norme SIA 262/1*. 52 p.
- SNYDER K.A., WINSLOW D.N., BENTZ D.P., GARBOCZI E.J. (1992). “Effect of interfacial zone percolation on cement-based composite transport properties”. *Advanced cementitious systems: Mechanisms and properties*, Material Research Society, 245, pp 265–270.
- SOEGAARD H., MØLLER-JENSEN L. (2003). “Towards a spatial CO₂ budget of a metropolitan region based on textural image classification and flux measurements”. *Remote Sensing of Environment*, 87 (2–3), pp 283–294.
- SPERB J.E.K., GASTALDINI A.L.G., ISAIA G.C., GOMES N. S. (2003) “Resistência à compressão, carbonatação e absorção capilar de concretos com adições minerais e ativadores químicos”. *Congresso Brasileiro do Concreto*, 45.
- STEFFENS A., DINKLER D., AHRENS H. (2002). “Modeling carbonation for corrosion risk prediction of concrete structures”. *Cement and Concrete Research*, 32 (6), pp. 935-941.
- STEHLIK M., NOVAK J. (2011). “Verification of the effect of concrete surface protection on the permeability of acid gases using accelerated carbonation depth test in an atmosphere of 98% CO₂”. *Ceramics–Silikáty*, 55 (1), pp 79–84.
- STEHLÍK M. (2011) “Accelerated carbonation depth test in an atmosphere of 98% CO₂”. *KonstrukcijosirTechnologijos*, 3 (2), pp 51–55.
- STEINOUR, H.H. (1959) “Some effects of carbon dioxide on mortars and concrete discussion”. *Journal of the American Concrete Institute*, 30, pp 905-907.
- STEVULA L., MADEJ J., KOZANKOVA J., MADEJOVA J. (1994). “Hydration products at the blast furnace slag aggregate - cement paste interface”. *Cement and Concrete Research*, 24 (3), pp 413-423.
- STEWART M.G. ROSOWSKY D.V. (1998) “Structural safety and service ability of concrete bridges subject to corrosion”. *Journal of Infrastructure Systems*, ASCE,4(4), pp 146-155.
- STRUBLE L., SKALNY J., MINDESS S. (1980). “A review of the cement-aggregate bond”. *Cement and Concrete Research*, 10(3), pp 277–286.
- TALUKDAR R.K., BANTHIA N., GRACE J.R. (2012). “Carbonation in concrete infrastructure in the context of global climate change - Part 1 Experimental results and model development”. *Cement and Concrete Composites*, 34, pp 924-930.
- TALUKDAR S., BANTHIA N., BINDIGANAVILE V. (2015). “How do accelerated carbonation tests affect the natural morphology and transport characteristics of concrete?”.

- Proceedings of The Fifth International Conference on Construction Materials, Whistler, BC, Canada.
- TANG L., UTGENANNT P., LINDVALL A., BOUBITSAS D. (2010). "Validation of models and test methods for assessment of durability of concrete structures in the road environment" CBI BetongInstitutet. Stockholm
- TAREK UDDIN M., NOBUAKI O., MAKOTO H., TSUNENORI S. (2001). "Effect of crack width and bar types on corrosion of steel in concrete". Journal of Materials in Civil Engineering. May/June.
- TAUS V.L. (2010). "Análisis de la succión capilar en hormigones. Influencia de los distintos parámetros de ensayo". Tesis de Magister. Departamento de Ingeniería Civil, Facultad de Ingeniería, UNCPBA, 170 p.
- TAYLOR H.F.W. (1997). "Studies on the chemistry and microstructure of cement pastes". Cement chemistry. Second edition. Thomas Telford, London.
- THIERY M., DANGLA P., VILLAIN G. (2004). "Modelling of the atmospheric carbonation of cementitious materials". Bulletin des Laboratoires des PontsetChaussées, 252-253, pp 153-187.
- THIERY M., VILLAIN G., DANGLA P., PLATRET G. (2007). "Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: Effects of the chemical kinetics". Cement and Concrete Research, 37 (7), pp 1047-1058.
- TORRENT R.J., ARMAGHANI J., TAIBI Y. (2014). "Evaluation of Port of Miami tunnel segments: carbonation and service life assesemnt made using air permeability test data". Concrete Beton, Journal of The Concrete Society of Southern Africa, No. 136, p.p.10-16
- TRAVERSA L.P. (2001). "Corrosión de Armaduras en Atmósferas Rurales, Urbanas, Marinas e Industriales". Durabilidad del Hormigón Estructural. Capítulo 5. Irassar F.F. ed., pp 217-257.
- TRAVERSA L.P., LONGONI R., ALFANO A. (2000). "Patología y restauración de las pérgolas curvas de la plaza principal de Coronel Pringles, Prov. de Buenos Aires". Proc. IV Jornadas de Actualización, Rehabilitación y Mantenimiento del Entorno Construido, Buenos Aires, Argentina.
- TRAVERSA L.P., ILOORO F.H., MÁRQUEZ S.O. (2011). "Corrosión de armaduras en el hormigón armado: una problemática del patrimonio moderno". 2º Congreso Iberoamericano de Restauración y Conservación del Patrimonio y XI Jornada Técnica de Restauración y Conservación Del Patrimonio" 2º COIBRECOPA. La Plata.
- TRAVERSA L.P., ORTEGA N., ILOORO F.H. (2014). "Método Acelerado de Carbonatación para Evaluar la Durabilidad del Hormigón Armado". VI Congreso Internacional de Tecnología del Hormigón y 20º Reunión Técnica de la Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón, Concordia.
- TUUTTI, K. (1982), "Corrosion of steel in concrete", Swedish Cement and Concrete Institute (CBI) nº 4-82. Stockholm
- ULLER L., TROCÓNIS O., HELENE P. (1998). "Manual de inspección, evaluación y diagnóstico de corrosión en estructuras de hormigón armado". Red Iberoamericana DURAR, CYTED, 43 p.
- UNE-EN 206 (2013) "Hormigón. Especificaciones, prestaciones, producción y conformidad.

- UNE 112011 (2011). “Corrosión en armaduras. Determinación de la profundidad de carbonatación en hormigones endurecidos y puestos en servicio”. AENOR, Madrid.
- UNE 83993-1 (2009). “Durabilidad del hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de la velocidad de penetración de la carbonatación en el hormigón endurecido”. AENOR, Madrid.
- UNE 83982 (2008). “Durabilidad del hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de la absorción de agua por capilaridad del hormigón endurecido. Método Fagerlund”. AENOR, Madrid.
- UNE-EN 14630 (2007). “Productos y sistemas para la protección y reparación de estructuras de hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de la profundidad de carbonatación en un hormigón endurecido por el método de la fenolftaleína”.
- UOMOTO, T.; TAKADA, Y. (1993) “Factors affecting concrete carbonation rate”. 6th Anais Durability of Building Materials and Components. Ed. Nagataki, T. and F. Tomosawa,
- VAGHETTI, M.A. (2005) “Estudo da corrosao de aço, inducida por carbonatação, em concretos com adições minerais”. Tesis Doctoral, Curso de Pos-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiales, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil.
- VAL D.V., TRAPPER P.A. (2008). “Probabilistic evaluation of initiation time of chloride induced corrosion”. Reliability Engineering and System Safety, 93, pp 364–372.
- VALENTA, O. (1969), “General Analysis of the methods of testing the durability of concrete”, Rilem Symposium of Durability of Concrete, Paper A-3, Vol. 1.
- VAN DEN HEEDE P., DE BELIE N. (2015). “Durability base life cycle assessment of concrete with supplementary cementitious materials exposed to carbonation” International Conference on Sustainable Structural Concrete, La Plata.
- VAN GERVEN T., VAN BAELEN D., DUTRÉ V., VANDECASTEELEA C. (2004) “Influence of carbonation and carbonation methods on leaching of metals from mortars” Cement and Concrete Research, 34, 1, pp. 149-156
- VAN-LOC T.A., BONNET S., TRISTAN SENG T., KIESSE A.C., VENTURA A. (2016) “A new meta-model to calculate carbonation front depth within concrete structures”. Construction and Building Materials, 129, pp 172–181.
- VEHVILAINEN T., LINDHOLM H., RINTAMAKI H., PAAKKONEN R., HIRVONEN A., NIEMI O., VINHA J. (2016). “High indoor CO₂ concentrations in an office environment increases the transcutaneous CO₂ level and sleepiness during cognitive work”. Journal of Occupational and Environmental Hygiene, 13 (1), pp 19–29.
- VENUAT M. (1997). “Relation entre la carbonatation du beton et les phenomenes de corrosion des armatures du beton, in Rencontres”. CEFRACOR 77, Paris, France.
- VERBECK G.J. (1958). “Carbonation of hydrated Portland cement”. ASTM Special Technical Publication, 205, pp 17-36.
- VERBECK G.J. (1982). “Pore structure significance of tests and properties of concrete and concrete making materials”. ASTM special technical publication. 169A, pp 211–219.
- VESIKARI E. (1988). “Service life prediction of concrete structures with regard to corrosion of reinfor cement”. Technical Research Centre of Finland, report N° 553, 53 p.

- VIEIRA, R. M., MEIRA, G. R., MARQUES, V. M., PADILHA, JR. M. (2006), “Carbonatação natural e acelerada concretos - influência dos fatores ambientais e do material”. 51° Congresso Brasileiro do Concreto, Curitiba, Ibracon, São Paulo.
- VILLAGRÁN ZACCARDI Y. (2012). “Estimaciones del ingreso de cloruro en hormigón y de la despasivación localizada de armaduras”, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, Argentina.
- VILLAIN G., THIERY M., PLATRET G. (2007). “Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gamma densimetry”. *Cement and Concrete Research*, 37, pp 1182–1192.
- VOLLPRACHT, A.; LOTHENBACH, B.; SNELLINGS, R.; HAUFE, J. The pore solution of blended cements: A review. *Materials and Structures* 2016, 49, 3341–3367.
- WALKER H.N., LANE D.S., STUTZMAN P.E. 2006. Petrographic methods of examining hardened concrete: A petrographic manual. Report FHWA-HRT-04-150, US Department of Transportation and Federal Highway Administration. 33 p.
- WANG Y., MUNGER J.W., XU S., MCELROY M.B., HAO J., NIELSEN C.P., MA H. (2010). “CO₂ and its correlation with CO at a rural site near Beijing: implications for combustion efficiency in China”. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10 (18), pp 8881–8897.
- WANG X., STEWART M.G., NGUYEN M. (2012). “Impact of climate change on corrosion and damage to concrete infrastructure in Australia”. *Climatic Change*, 110, pp 941-957.
- WANG X. Y., LEE H. S. (2009) “A model for predicting the carbonation depth of concrete containing low-calcium fly ash”. *Constr. Build. Mater.* 23 (2), pp 725–733.
- WILLIAM J.F., USHA S., MENDELL M.J., HOTCHI T., SULLIVAN D. (2013b). “Is CO₂ an Indoor Pollutant? Higher Levels of CO₂ May Diminish Decision Making Performance”. Retrieved from Lawrence Berkeley National Laboratory.
- XIGUANG L., DITAO N., XINGCHEN L., YAO L. (2018a). “Effects of Ca(OH)₂ – CaCO₃ concentration distribution on the pH and pore structure in natural carbonated cover concrete: A case study”. *Construction and Building Materials*, 186, pp 1276–1285.
- XIGUANG L., DITAO N., XINGCHEN L., YAO L., QIANG F. (2018b). “Pore Solution pH for the Corrosion Initiation of Rebars Embedded in Concrete under a Long-Term Natural Carbonation Reaction”. *Applied Sciences*, 8, pp 128-142.
- YANG K.H., SEO E.A., TAE S.H. (2014). “Carbonation and CO₂ uptake of concrete”. *Environmental Impact Assessment Review*, 46, pp 43-52.
- YING-YU L., QUI-DONG W. (1987). “The mechanism of carbonation of mortars and the dependence of carbonation on pore structure, ACI-SP 100, Concrete Durability, 2, pp 1915–1943.
- YUAN C.Z., GUO W.J. (1987). “Bond between marble and cement paste”, *Cement and Concrete Research*, 17 (4), pp 544-52.
- YUNOVICH M., YUNOVICH N.G., BALVANYOS T., LAVE L. (2001). “Corrosion Cost and Preventive Strategies in the United States - Appendix D: Highway Bridges”. Federal Highway Administration.

- ZANDI HANJARI K., CORONELLI D., LUNDGREN K. (2011). "Bond Capacity of Severely Corroded Bars with Corroded Stirrups". Magazine of Concrete Research, 63 (12), pp 953-968.
- ZERBINO, R. (1998) a "Adherencia matriz-agregado, mecanismos de deformación y rotura en hormigón", 1er Congreso Internacional de Tecnología del Hormigón, AATH, Buenos Aires, Argentina, pp. 135-148.
- ZERBINO, R. (1998) b "Rol de la adherencia matriz - agregado en el comportamiento del hormigón", Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería, UNLP.
- ZHANG X., GROVES G.W., RODGER S.A. (1988). "The microstructure of cement aggregate interfaces, Bonding in cementitious composites". Materials Research Society Symposium, 11, pp 89-95.
- ZHANG M.H., GJØRV O.E. (1990). "Microstructure of the interfacial zone between light weight aggregate and cement paste". Cement and Concrete Research, 20, pp 610-618.
- ZHANG L. M. AND JIANG W. H. (1990) "A study on carbonation of concrete in natural condition and its correlation with artificial accelerated carbonation," Inst. of Metall. & Cons. Eng., 22(3), pp 207-214.
- ZHANG J., HARVEY J. (2005). "Effect of cement type and curing conditions on flexural strength of concrete or pavement slabs". Proceedings of the International Conference on Concrete for Transportation Infrastructure, pp 103-110.
- ZHANG X., NAKAZAWA T., ISHIZAWA M., AOKI S., NAKAOKA S.I., SUGAWARA S., HAYASAKA T. (2007). "Temporal variations of atmospheric carbon dioxide in the southern most part of Japan". Tellus Series B, Chemical and Physics Meteorological, 59 (4), pp 654-663.
- ZHANG X., ZHOU ZHOU X., H., GAO K., WANG Z. (2013) Studies on forecasting of carbonation depth of slag high performance concrete considering gas permeability, Appl. Clay Sci. 79, pp 36-40.
- ZHOU Q., GLASSER F.P. (2000). "Kinetics and mechanism of the carbonation of ettringite". Advances in Cement Research, 12 (3), pp 131-136.
- ZHU W., FRANÇOIS R. (2016). "Prediction of the Residual Load-Bearing Capacity of Naturally Corroded Beams Using the Variability of Tension Behaviour of Corroded Steel Bars". Structure and Infrastructure Engineering, 12 (2), pp 143-158.
- ZHU A. M. (1992) "concrete carbonation and durability of reinforced concrete," Concrete, 6, pp 18-21.
- ZORNOZA GÓMEZ E.M. (2008). "El papel del catalizador usado de craqueo catalítico (FCC) como material puzolánico en el progreso de la corrosión de armaduras de hormigón", Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, España.