

Estudio del Efecto Sumidero de CO₂ de los Materiales de Base Cemento



Isabel Galán García, IETcc
Carmen Andrade Perdrix, IETcc
Miguel Prieto Rábade, IETcc
Pedro Mora Peris, OFICEMEN
Juan Carlos López Agüí, IECA
Miguel Ángel San Juan Barbudo, IECA

INDICE

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Cambio climático. Efecto invernadero. Emisiones de CO₂

1.2 Sumideros de CO₂

1.3 Vida útil del hormigón armado. Durabilidad

1.4 Corrosión. Carbonatación

1.5 Breve revisión bibliográfica sobre la carbonatación

1.5.1 Modelos de carbonatación

1.5.2 Carbonatación natural y acelerada

1.5.3 Reacción del CO₂ y formación de CaCO₃

1.5.4 Recombinación-fijación de CO₂ por carbonatación. Los materiales de base cemento como sumideros de CO₂

1.6 Técnicas de análisis y caracterización de la carbonatación

1.6.1 Termogravimetría y Análisis Térmico Diferencial

2 OBJETIVOS DEL ESTUDIO

3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Fabricación de probetas. Cementos utilizados. Ambientes de exposición

3.2 Probetas y estructuras antiguas

3.3 Técnicas de caracterización de las muestras

3.3.1 Medida de la profundidad de carbonatación. Fenolftaleína

3.3.2 Termogravimetría y Análisis Térmico Diferencial

3.4 Cálculo de las cantidades de CO₂ reaccionadas por gramo de cemento

3.5 Inventario de superficies susceptibles de carbonatarse

4 RESULTADOS OBTENIDOS DEL ESTUDIO

4.1 Condiciones ambientales

4.2 Profundidades y velocidades de carbonatación

4.2.1 Pastas de cemento fabricadas para el estudio

4.2.2 Hormigones fabricados para el estudio

4.2.3 Hormigones de probetas antiguas

4.2.4 Datos de la bibliografía

4.3 Cantidades de CO₂ combinadas

4.3.1 Pastas de cemento fabricadas para el estudio

4.3.2 Hormigones fabricados para el estudio

4.3.3 Hormigones de probetas y estructuras antiguas

4.3.4 Datos de la bibliografía

4.4 Inventario de superficies susceptibles de carbonatarse en España

5 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

5.1 Parámetros indicadores y técnicas de caracterización de la carbonatación

- 5.1.1 Profundidad de carbonatación
- 5.1.2 Velocidad de carbonatación
- 5.1.3 Cantidad de CO₂ absorbido
- 5.1.4 Idoneidad de las técnicas

5.2 Influencia de las distintas variables en la carbonatación

- 5.2.1 Ambiente de exposición
- 5.2.2 Influencia de los tipos de cemento
- 5.2.3 Tiempo de exposición
- 5.2.4 Tipología de la estructura: composición del hormigón y geometría

5.3 Cálculo del CO₂ absorbido

6 CONCLUSIONES

7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 Introducción

1.1 Cambio climático. Efecto invernadero. Emisiones de CO₂

El fenómeno del cambio climático es un difícil reto al que se enfrenta nuestra sociedad, el cual nos obliga a reflexionar y a replantearnos la forma en que interaccionamos con la vida del planeta. Este reto supone, a su vez, una oportunidad para integrar conocimientos, crear políticas nuevas y actualizadas, introducir nuevas tecnologías, y aplicar nuevos métodos de análisis y evaluación. Se trata, en definitiva, de practicar un desarrollo sostenible que deje a las generaciones futuras lo que nosotros hemos heredado, es decir, un planeta habitable [1].

Uno de los principales problemas relacionados con el cambio climático es el efecto invernadero. Este efecto se produce por la absorción parcial de la radiación infrarroja emitida por la Tierra por parte de los gases denominados 'de efecto invernadero', entre los que se incluyen el dióxido de carbono, el metano, el ozono, el vapor de agua, los óxidos de nitrógeno y los clorofluorocarbonos. Parte de esta radiación absorbida en la atmósfera se reemite a la Tierra, sumándose a la radiación solar y aumentando la temperatura media en la zona cercana a la superficie.

La respuesta internacional ante el reto del cambio climático y, en concreto, ante el efecto invernadero, se ha materializado en dos instrumentos jurídicos claves, por un lado, la Convención Marco de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, adoptada en 1992 y que entró en vigor en 1994, y, por otro, el Protocolo de Kyoto, que desarrolla y dota de contenido concreto las prescripciones genéricas de la Convención.

El Protocolo de Kyoto es un acuerdo internacional firmado en 1997 por 36 países industrializados en la ciudad japonesa de Kyoto cuyo objetivo es proteger el medioambiente. En concreto, esta protección del medioambiente se basa en la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero. Según el compromiso adquirido, las emisiones humanas de gases de efecto invernadero deberán reducirse en el período 2008-2012 en una cantidad no inferior al 5% de las emisiones correspondientes al año 1990.

El Anexo del Protocolo contiene los compromisos cuantificados suscritos por las Partes. Los Estados Miembros de la Unión Europea deberán reducir conjuntamente sus emisiones de gases de efecto invernadero en un 8% entre

los años 2008 y 2012. En España, al terminar ese período, las emisiones no podrán superar la cota de un 24% más de las emisiones del año 1990. Este porcentaje se obtiene sumando el objetivo de limitación del Protocolo de Kyoto (15%) a la estimación de absorción por sumideros (un máximo de un 2%) y a los créditos que se pueden obtener en el mercado internacional (7%).

Para lograr este objetivo se recomiendan una serie de medidas como:

1. Reforzar o establecer políticas nacionales de reducción de las emisiones.
2. Fomentar el desarrollo sostenible.
3. Aplicar y difundir tecnologías y prácticas que reduzcan las emisiones de gases de efecto invernadero.
4. Fomentar la eficiencia energética.
5. Promover la educación y la sensibilización al cambio climático. [2]

En octubre de 2003 entró en vigor la Directiva 2003/87/CE del Parlamento Europeo y del Consejo según la cual se establece un régimen comunitario para el comercio de derechos de emisión de gases de efecto invernadero aplicable a partir del 1 de enero de 2005. Las instalaciones industriales que realizan actividades en el sector de la energía, en la producción y transformación de metales férreos, en las industrias minerales, y en la fabricación de pasta de papel, papel y cartón, están sujetas obligatoriamente a este sistema de comercio de derechos.

La Directiva afecta al 47% de las emisiones de CO₂ de la UE y al 45% de las de España. El resto de las emisiones provienen de sectores no regulados como son el transporte, la agricultura, la alimentación, los servicios o las emisiones residenciales, los cuales tienen mayor capacidad de “actuación” para favorecer la reducción de emisiones.

Las emisiones del sector cementero representan aproximadamente el 7% de las emisiones totales españolas y el 16% de las emisiones de los sectores afectados por la Directiva [2].

Como consecuencia de esta Directiva a nivel comunitario surgió la Decisión 2004/156 CE de 29 de enero con el fin de establecer un seguimiento y una notificación de las emisiones de gases de efecto invernadero de manera completa, coherente, transparente y exacta, de acuerdo con las directrices establecidas en ella.

A lo largo del período 2005-2007 se fabricaron en España 95.640.040 toneladas de clínker, lo que supuso una emisión total de CO₂ de 82.218.952 toneladas netas, es decir, una vez descontado el CO₂ correspondiente al uso de biomasa como combustible. De estas emisiones 50.254.411 correspondieron a la parte de proceso y 31.964.539 a la parte de combustión. Así, la intensidad de las emisiones totales fue de 0,860, la correspondiente al proceso de 0,525, y la correspondiente a la combustión de 0,334.

1.2 Sumideros de CO₂

La Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático de 1992 recoge en su artículo 1 la definición de sumidero: “Por sumidero se entiende cualquier proceso, actividad o mecanismo que absorbe un gas de efecto invernadero, un aerosol o un precursor de un gas de efecto invernadero de la atmósfera.”

Por otro lado, en el artículo 3 del Protocolo de Kyoto se expone: “Las variaciones netas de las emisiones por las fuentes y la absorción por los sumideros de gases de efecto invernadero que se deban a la actividad humana directamente relacionada con el cambio del uso de la tierra y la silvicultura, limitada a la forestación, reforestación y deforestación desde 1990, calculadas como variaciones verificables del carbono almacenado en cada período de compromiso, serán utilizadas a los efectos de cumplir los compromisos de cada Parte incluida en el anexo I dimanantes del presente artículo.”

El objetivo de este trabajo se enmarca en las iniciativas acometidas por la industria del cemento para contribuir a la reducción del efecto invernadero y los estudios realizados para estimar la contribución de los materiales de base cemento en la lucha contra el cambio climático. Para ello se estudia el alcance del efecto sumidero que supone la carbonatación del hormigón. En la figura 1 se representa un esquema de la similitud entre los sumideros vegetales y los sumideros de hormigón.

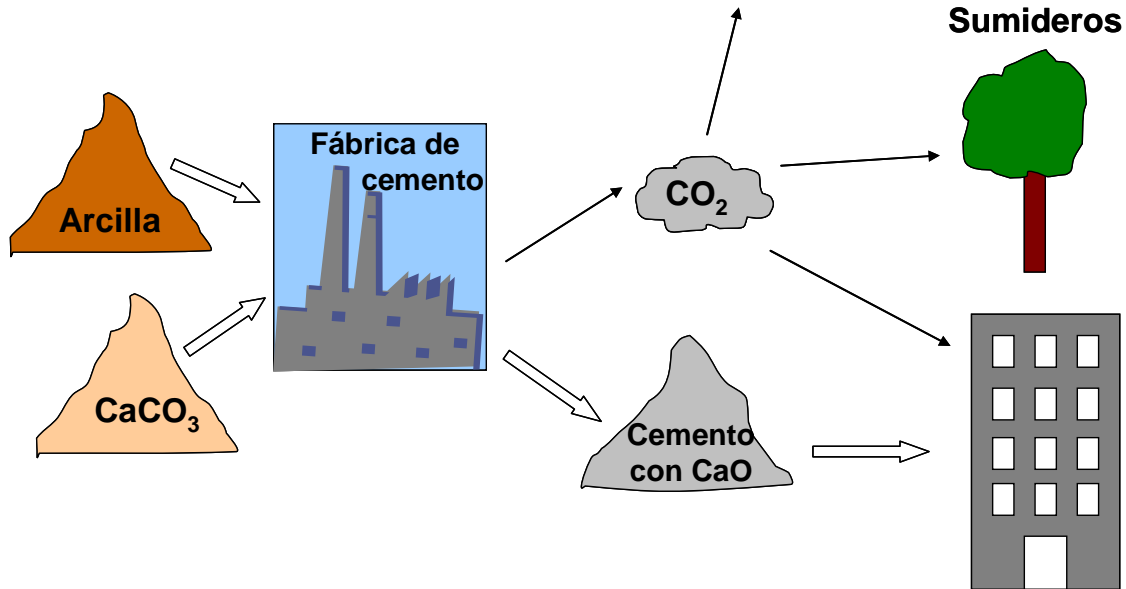


Figura 1. Efecto sumidero de CO₂ de los materiales de base cemento.

Figura inspirada en [3].

Se pretende dar una estimación del balance entre la producción neta de CO₂ que se libera al fabricar el cemento y su contribución real al efecto invernadero teniendo en cuenta que parte del CO₂ es vuelto a fijar por los materiales derivados del cemento en forma de CaCO₃ en una reacción conocida como “carbonatación”, como se explica más adelante.

1.3 Vida útil del hormigón armado. Durabilidad

Según establece la Instrucción de Hormigón Estructural EHE [4] “de conformidad con la normativa vigente, y con el fin de garantizar la seguridad de las personas, los animales y los bienes, el bienestar de la sociedad y la protección del medio ambiente, las estructuras de hormigón deberán ser idóneas para su uso, durante la totalidad del período de vida útil para la que se construye.” Así, en función del tipo de estructura de que se trate, la EHE establece el período de vida útil nominal correspondiente, según aparece en la tabla 1.

Tipo de estructura	Vida útil nominal
Estructuras de carácter temporal ⁽²⁾	Entre 3 y 10 años
Elementos reemplazables que no forman parte de la estructura principal (por ejemplo, barandillas, apoyos de tuberías)	Entre 10 y 25 años
Edificios (o instalaciones) agrícolas o industriales y obras marítimas	Entre 15 y 50 años
Edificios de viviendas u oficinas, puentes u obras de paso de longitud total inferior a 10 metros y estructuras de ingeniería civil (excepto obras marítimas) de repercusión económica baja o media	50 años
Edificios de carácter monumental o de importancia especial	100 años
Puentes de longitud total igual o superior a 10 metros y otras estructuras de ingeniería civil de repercusión económica alta	100 años

Tabla 1. Vida útil nominal de los diferentes tipos de estructura [4].

Para la realización de los cálculos de este estudio se han considerado los períodos de vida útil establecidos por la EHE, es decir, para estructuras de edificación 50 años y para estructuras de obra civil 100 años.

Asimismo, según la EHE “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 vaya a estar sometida la estructura, y de la vida útil de proyecto, la EHE establece los recubrimientos mínimos que garantizan las exigencias de durabilidad de las estructuras, según aparece reflejado en las tablas 2, 3 y 4.

Los asteriscos de las tablas 3 y 4 indican que “estas situaciones obligarían a unos recubrimientos excesivos, desaconsejables desde el punto de vista de la ejecución del elemento” [4].

Clase de exposición	Tipo de cemento	Resistencia característica del hormigón (N/mm ²)	Vida útil del proyecto (t _g), (años)	
			50	100
I	Cualquiera	$f_{ck} \geq 25$	15	25
II a	CEM I	$25 \leq f_{ck} < 40$	15	25
		$f_{ck} \geq 40$	10	20
	Otros tipos de cementos o en el caso de empleo de adiciones al hormigón	$25 \leq f_{ck} < 40$	20	30
		$f_{ck} \geq 40$	15	25
II b	CEM I	$25 \leq f_{ck} < 40$	20	30
		$f_{ck} \geq 40$	15	25
	Otros tipos de cementos o en el caso de empleo de adiciones al hormigón	$25 \leq f_{ck} < 40$	25	35
		$f_{ck} \geq 40$	20	30

Tabla 2. Recubrimientos mínimos (mm) para las clases generales de exposición I y II.

Hormigón	Cemento	Vida útil de proyecto (t _g) (años)	Clase general de exposición			
			III a	III b	III c	IV
Armado	CEM III/A, CEM III/B, CEM IV, CEM II/B-S, B-P, B-V, A-D u hormigón con adición de microsílíce superior al 6% o de cenizas volantes superior al 20%	50	25	30	35	35
		100	30	35	40	40
	Resto de cementos utilizables	50	45	40	*	*
		100	65	*	*	*
Pretensado	CEM II/A-D o bien con adición de humo de sílice superior al 6%	50	30	35	40	40
		100	35	40	45	45
	Resto de cementos utilizables, según el Artículo 26°	50	65	45	*	*
		100	*	*	*	*

Tabla 3. Recubrimientos mínimos (mm) para las clases generales de exposición III y IV.

Clase de exposición	Tipo de cemento	Resistencia característica del hormigón (N/mm ²)	Vida útil de proyecto (t _g), (años)	
			50	100
H	CEM III	$25 \leq f_{ck} < 40$	25	50
		$f_{ck} \geq 40$	15	25
	Otros tipos de cemento	$25 \leq f_{ck} < 40$	20	35
		$f_{ck} \geq 40$	10	20
F	CEM II/A-D	$25 \leq f_{ck} < 40$	25	50
		$f_{ck} \geq 40$	15	35
	CEM III	$25 \leq f_{ck} < 40$	40	75
		$f_{ck} \geq 40$	20	40
	Otros tipos de cementos o en el caso de empleo de adiciones al hormigón	$25 \leq f_{ck} < 40$	20	40
		$f_{ck} \geq 40$	10	20
E ⁽¹⁾	Cualquiera	$25 \leq f_{ck} < 40$	40	80
		$f_{ck} \geq 40$	20	35
Qa	CEM III, CEM IV, CEM II/B-S, B-P, B-V, A-D u hormigón con adición de microsílice superior al 6% o de cenizas volantes superior al 20%	-	40	55
	Resto de cementos utilizables	-	*	*
Qb, Qc	Cualquiera	-	(2)	(2)

Tabla 4. Recubrimientos mínimos (mm) para las clases específicas de exposición.

1.4 Corrosión. Carbonatación

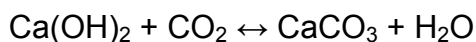
La corrosión electroquímica del acero de las armaduras del hormigón es probablemente la causa de deterioro del hormigón armado más importante, afectando tanto al acero y al hormigón como a la adherencia entre ambos componentes.

Las principales sustancias agresivas que provocan la destrucción de la capa pasiva del acero son el dióxido de carbono y los iones cloruro. El CO₂ reacciona con los componentes alcalinos del hormigón y reduce el pH de su fase acuosa haciendo desaparecer la capa pasivante del acero. Los iones cloruro atacan de forma localizada al acero formando picaduras en la capa pasiva.

La alta alcalinidad del hormigón, la cual promueve la formación de una capa de óxidos pasivantes sobre el acero, es debida principalmente al hidróxido cálcico, portlandita, que se forma durante la hidratación de los compuestos anhidros del cemento, y a los hidróxidos de sodio y potasio presentes. Estas sustancias sitúan el pH de la fase acuosa contenida en los poros del hormigón en valores entre 12,6 y 14, en el extremo más alcalino de la escala de pH.

El descenso de la alcalinidad se produce principalmente por reacción de los compuestos de carácter básico, hidróxidos de sodio, potasio y calcio, de la fase acuosa del hormigón, con los componentes ácidos de la atmósfera, el dióxido de carbono y de azufre, para formar carbonatos, sulfatos y agua. El componente ácido más abundante es el CO₂, por lo que a este proceso de descenso de la alcalinidad se le llama genéricamente 'carbonatación'.

La penetración del CO₂ se realiza a través de los poros capilares del hormigón que no se encuentran totalmente saturados de agua. El CO₂ del aire se disuelve en la fase acuosa contenida en los poros de la pasta de cemento, produciéndose iones CO₃²⁻, que reaccionan con los iones Ca²⁺, para producir CaCO₃, según la siguiente reacción simplificada:



Además de la portlandita, el gel C-S-H (silicato cálcico hidratado) también puede aportar iones Ca²⁺ para la carbonatación, disminuyendo así su relación Calcio/Silicio.

Los principales factores que afectan a la 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.

Las profundidades de carbonatación consideradas a lo largo de la vida útil de las estructuras no comprometen su durabilidad mientras no alcance la armadura, lo cual se garantiza siempre y cuando se cumplan los requisitos mínimos establecidos por la EHE. De hecho la carbonatación puede incluso resultar beneficiosa desde el punto de vista de la resistencia a tracción y a compresión del hormigón y, por supuesto, desde el punto de vista de la capacidad de recombinar CO₂ en la cual se basa este estudio.

1.5 Breve revisión bibliográfica sobre la carbonatación

Las primeras referencias sobre carbonatación del hormigón se remontan a los años 30 [5,6] y versan sobre la reacción del CO_2 con el hidróxido de calcio.

Desde estos primeros estudios de Lea y Steopoe, se han venido realizando investigaciones sobre la carbonatación de hormigones, morteros y pastas de cemento, centradas principalmente en su relación con la corrosión de las armaduras, siendo el objetivo principal la medida y predicción del avance del frente de carbonatación.

La literatura publicada sobre la carbonatación es muy amplia, pero dado que no es el propósito principal de este trabajo realizar un estudio exhaustivo de todos los trabajos hasta ahora publicados, en este documento se mencionan sólo algunas de las publicaciones consideradas más relevantes y más relacionadas con el tema del estudio.

El método más utilizado para la medida de la profundidad de carbonatación es el empleo de un indicador, disolución al 1% de fenolftaleína en alcohol etílico, que se torna incoloro en las zonas carbonatadas y toma un color rojo-púrpura en las zonas no carbonatadas. Numerosos estudios han demostrado que este indicador no delimita perfectamente las zonas carbonatadas y las no carbonatadas, es decir, que existe una zona de transición que no se puede detectar mediante el uso de la fenolftaleína [7]. Sin embargo, para su uso en el estudio de la prevención de la corrosión ha demostrado ser un método muy adecuado.

La incidencia de la carbonatación en la corrosión de las armaduras ha sido estudiada por algunos autores [8,9,10].

Más recientemente, relacionados con la profundidad de carbonatación, se han desarrollado diversos modelos matemáticos teóricos y experimentales con el objeto de predecir la evolución y el avance del frente de carbonatación de determinados hormigones en función de las variables más importantes que pueden afectar al proceso.

1.5.1 Modelos de carbonatación

Para describir el proceso de difusión del CO_2 en el material, la mayoría de los modelos de carbonatación propuestos parten de la ley de Fick, cuya formulación matemática básica puede expresarse como la ecuación de transmisión del calor (Ec.1):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (\text{Ec. 1})$$

siendo C, en este caso, la concentración de CO₂, D el coeficiente de difusión, t el tiempo, y x la profundidad de penetración del CO₂. La solución general de esta ecuación es la siguiente:

$$C_x = C_0 + C_s \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right) \right] \quad (\text{Ec. 2})$$

siendo C_x la concentración de CO₂ a una profundidad x y a un tiempo t, C₀ la concentración inicial de CO₂, C_s la concentración superficial en el hormigón, D el coeficiente de difusión efectivo y erf(x) la función error de Gauss.

El modelo más sencillo propuesto, basado en la raíz cuadrada del tiempo, está definido por la siguiente expresión:

$$x = k \cdot \sqrt{t} \quad (\text{Ec. 3})$$

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 de la clase de exposición, y t es el tiempo (año).

Basados en el coeficiente de difusión del CO₂, Tuutti [11], Bakker [12] y Papadakis [13, 14] han propuesto sus respectivos modelos.

Modelo de Tuutti

El modelo de Tuutti está basado en la difusión de fronteras móviles. El modelo estima 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:

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

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 utiliza la siguiente fórmula:

$$C_x = \frac{C_a \cdot HD \cdot c}{56} \quad (\text{Ec. 5})$$

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 m³ de hormigón (kg/m³) y 56 es el peso molecular del CaO.

Para calcular el grado de hidratación Tutti propone una tabla en la cual relaciona el grado de hidratación con la relación a/c.

Este modelo asume que la difusión tiene lugar en estado no estacionario y que el coeficiente de difusión es constante y varía sólo en función del contenido de humedad del hormigón. Para estimar el coeficiente de difusión Tuutti propone diagramas complementarios para la difusión efectiva del oxígeno en función de la relación a/c y de la humedad relativa.

Modelo de Bakker

El modelo propuesto por Bakker 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:

$$x_n = \sqrt{\frac{2 \cdot D_C}{a} \cdot (c_1 - c_2) \cdot \left[t_{d1} + t_{d2} - \left(\frac{x_1}{B} \right)^2 + t_{d3} - \left(\frac{x_2}{B} \right)^2 + \dots + t_{dn} + \left(\frac{x_{n-1}}{B} \right)^2 \right]} \quad (\text{Ec. 6})$$

donde B se calcula mediante la siguiente expresión:

$$B = \sqrt{(2D_v / b) \cdot (c_3 - c_4)} \quad (\text{Ec. 7})$$

x_n es la profundidad de carbonatación después del ciclo n-ésimo (m), D_C es el coeficiente de difusión del CO₂ para una distribución determinada de humedad en los poros (m²/s), t_{dn} es la duración del período n-ésimo (s), (c₁-c₂) es la diferencia de concentración de CO₂ entre el aire y el frente de carbonatación (kg/m³), y a es la cantidad de sustancia alcalina en el hormigón (kg CaO/m³ hormigón) que puede calcularse mediante la expresión siguiente:

$$a = C_a \cdot HD \cdot c \cdot \frac{M_{CO_2}}{M_{CaO}} \quad (\text{Ec. 8})$$

donde C_a 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 m^3 de hormigón (kg/m^3) y M_{CO_2} y M_{CaO} son las masas moleculares del CO_2 y el CaO respectivamente.

D_v es el coeficiente de difusión efectiva del vapor de agua en una distribución de humedad en los poros determinada (m^2/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/m^3). 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.

(c_3-c_4) es la diferencia de concentración de vapor de agua entre el frente de secado y fuera del hormigón (kg/m^3).

Una simplificación de este modelo, considerando todo el período como seco, es decir, considerando un hormigón seco a una temperatura constante y a una humedad constante, y tomando la concentración de CO_2 en el frente de carbonatación como cero, sería la siguiente:

$$x = \sqrt{\frac{2D \cdot C_s}{a}} \sqrt{t} \quad (\text{Ec. 9})$$

donde x es la profundidad de carbonatación (m), D es el coeficiente de difusión efectiva en el hormigón para una distribución de humedad en los poros determinada (m^2/s), C_s es la concentración superficial de CO_2 , es decir, la concentración en la atmósfera (kg/m^3), t es el tiempo (s) y a es la cantidad de sustancia alcalina en el hormigón (kg/m^3).

Modelo de Papadakis

Papadakis propone un modelo basado en los procesos físico-químicos del fenómeno de la carbonatación. Se trata de un modelo complejo, en el cual se pueden realizar algunas simplificaciones. Las suposiciones implican la formación de un frente de carbonatación y dan lugar a una expresión analítica sencilla para calcular la evolución de este frente con 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 se puede calcular a partir de las cantidades de portlandita, de

gel C-S-H, y de silicatos dicálcico y tricálcico, así como de la concentración de CO_2 y de su coeficiente efectivo de difusión.

La fórmula general para calcular la profundidad de carbonatación es la siguiente:

$$x_c = \sqrt{\frac{2D_{e,CO_2} \cdot [CO_2]}{[CH] + 3[CSH] + 3[C_3S] + 2[C_2S]}} \cdot t \quad (\text{Ec. 10})$$

El coeficiente de difusión efectivo del CO_2 lo calcula Papadakis utilizando la siguiente expresión:

$$D_{e,CO_2} (m^2 / s) = 1,64 \cdot 10^{-6} \cdot \varepsilon_p^{1,8} \cdot \left(1 - \frac{RH}{100}\right)^{2,2} \quad (\text{Ec. 11})$$

donde RH es la humedad relativa y ε_p es la porosidad de la pasta, la cual puede ser calculada a partir de las relaciones agua/cemento y áridos/cemento, sus respectivas densidades ρ , además de la porosidad total del hormigón ε .

$$\varepsilon_p = \varepsilon \cdot \left(1 + \frac{\frac{a \cdot \rho_c}{c \cdot \rho_a}}{1 + \frac{w \cdot \rho_c}{c \cdot \rho_w}}\right) \quad (\text{Ec. 12})$$

Papadakis propone algunas expresiones simplificadas para calcular las concentraciones de los constituyentes carbonatables y la porosidad de la pasta, a partir de las cuales deduce una fórmula simplificada para poder calcular la profundidad de carbonatación:

$$x_c \approx 350 \cdot \left(\frac{\rho_c}{\rho_w}\right) \cdot \frac{\frac{w}{c} - 0,3}{1 + \frac{\rho_c \cdot w}{\rho_w \cdot c}} \cdot \left(1 - \frac{RH}{100}\right) \cdot \left\{ \left(1 + \frac{\rho_c}{\rho_w} \cdot \frac{w}{c} + \frac{\rho_c}{\rho_a} \cdot \frac{a}{c}\right) \cdot y_{CO_2} \cdot t \right\}^{1/2} \quad (\text{Ec. 13})$$

donde y_{CO_2} es la concentración de CO_2 .

Como ya se ha dicho, estos tres modelos, Tuutti, Bakker y Papadakis, están basados en el coeficiente de difusión del CO_2 . Parrott [15] propone un modelo basado en el coeficiente de permeabilidad al aire, determinado para hormigones pre-acondicionados a 60% de humedad relativa.

Modelo de Parrott

La estimación de la carbonatación se realiza a partir de medidas de permeabilidad al oxígeno, ajustándolas al contenido de humedad en el hormigón para cada humedad. La expresión propuesta es la siguiente:

$$x = 64 \cdot \frac{K^{0,4} \cdot t^n}{c^{0,5}} \quad (\text{Ec. 14})$$

donde K es el coeficiente de permeabilidad al oxígeno (m^2/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:

$$c = \frac{C \cdot C_a \cdot HD}{\left(\frac{C}{3.12}\right) \cdot 10^{-3} + (w \cdot 10^{-3})} \quad (\text{Ec. 15})$$

siendo C los kg de cemento por m^3 de hormigón, C_a los kg de CaO por kg de cemento, w los kg de agua por m^3 de hormigón, y HD el grado de hidratación, el cual se puede calcular en función de la humedad relativa.

1.5.2 Carbonatación natural y acelerada

Los procesos de carbonatación natural son generalmente muy lentos a causa del bajo contenido en CO_2 de la atmósfera, del orden de 0,03% en volumen, de forma que en determinados hormigones muy densos el fenómeno de la carbonatación puede aparecer al cabo de varios años o decenios. El porcentaje de CO_2 en la atmósfera es variable en función de las condiciones ambientales, pudiendo llegar hasta el 1% en determinadas zonas. La lentitud del proceso de carbonatación natural ha llevado a numerosos investigadores a realizar estudios mediante carbonatación acelerada, es decir, utilizando cámaras de carbonatación con porcentajes de CO_2 que pueden llegar hasta el 100%.

Los resultados de estos estudios en relación con la profundidad de carbonatación han demostrado no ser siempre coherentes con los obtenidos mediante carbonatación natural, por lo que los mecanismos de carbonatación natural y acelerada parecen ser diferentes [16].

1.5.3 Reacción del CO_2 y formación de CaCO_3

Más cercano al objeto de esta publicación, además de los estudios y modelos referidos anteriormente, también se han estudiado las fases que se forman [17] y se han realizado algunos estudios centrados en la cantidad de carbonato

cálcico formado durante el proceso de carbonatación.

Leber et al [18] utilizaron Análisis Químico para estimar el grado de carbonatación en diferentes morteros y hormigones, suponiendo que todo el CO_2 absorbido reacciona con la cal para formar carbonato cálcico. Aunque se formen otros carbonatos, de sodio, potasio, magnesio y hierro, las cantidades de éstos las considera despreciables comparadas con los constituyentes mayoritarios del cemento, los cuales contienen todos cal. En este estudio Leber indica que la carbonatación no sólo afecta al hidróxido cálcico, sino que también tiene lugar en otros constituyentes del cemento.

Steinour [19] propuso una formula para calcular la cantidad de CO_2 incorporada por carbonatación a partir de la composición del clínker. Basándose en resultados previos Steinour concluye que todo el CaO presente en el cemento Portland excepto el correspondiente al CaSO_4 puede convertirse en CaCO_3 . La fórmula propuesta para calcular la cantidad de CO_2 combinado a presión atmosférica es la siguiente:

$$\% \text{CO}_2 = 0,785 \cdot (\% \text{CaO} - (0,7 \cdot \% \text{SO}_3)) + (0,71 \cdot \% \text{Na}_2\text{O}) + (0,4675 \cdot \% \text{K}_2\text{O}) \quad (\text{Ec. 16})$$

Unas técnicas muy utilizadas para el estudio de la carbonatación son la Termogravimetría (TG) y Análisis Térmico Diferencial (ATD). Son muchos los estudios en los que se utilizan estas técnicas de forma cualitativa, simplemente para detectar la presencia de carbonato cálcico. De forma cuantitativa, Pihlajavaara et al [20] utilizaron la Termogravimetría junto con la Cromatografía de gases para comparar las cantidades de CO_2 combinadas en pastas de cemento aclimatadas en diferentes humedades relativas.

En cuanto a estudios comparativos de la variación de pH y de la cantidad de carbonato cálcico formado, una de las primeras referencias que encontramos es la de Parrott et al. [21], los cuales compararon la carbonatación de una estructura expuesta en interior y en exterior mediante Termogravimetría, complementando el estudio con medidas de profundidad de carbonatación mediante el uso de fenolftaleína. En este estudio se concluye que la carbonatación no siempre muestra un frente abrupto de reacción.

Rahman et al. [22] utilizaron también la Termogravimetría, comparando los resultados obtenidos mediante la fenolftaleína, para determinar las profundidades de carbonatación de hormigones expuestos a dos temperaturas diferentes.

Poco tiempo después Papadakis et al. [14], mediante el uso de fenolftaleína y del Análisis Termogravimétrico, encontraron la existencia de un frente marcado de carbonatación para humedades relativas por encima del 50%, pero no para humedades por debajo del 50%.

En un estudio posterior, Parrott [23] utilizó de nuevo la Termogravimetría de forma cuantitativa, además de otras técnicas, para determinar gráficamente las pérdidas de peso debidas al carbonato cálcico y a la portlandita a partir de los escalones producidos por las descomposiciones de ambos a temperaturas alrededor de 450°C y 650°C, respectivamente.

Gaztañaga [24] compara en su tesis doctoral las cantidades de CO₂ absorbidas en pastas de cemento fabricadas con dos cementos sin adiciones, uno de ellos resistente a sulfatos, y con un cemento de aluminato de calcio. Para el estudio utiliza también TG-ATD, observando que a medida que aumenta el tiempo de carbonatación el pico correspondiente a la transformación del carbonato cálcico se desplaza hacia temperaturas mayores.

Por otro lado, Houst et al. [25] analizaron las cantidades de carbonato formado en función de la profundidad mediante un analizador especial formado por un horno de inducción en el que tiene lugar la descomposición térmica de carbonatos, y un analizador de Infrarrojo para el CO₂, llegando a la conclusión de 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.

Recientemente, Cheng-Feng Chang et al. [26] han probado, mediante varias técnicas analíticas, 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 nada carbonatada con pH superior a 11,5, mostrando que la profundidad de carbonatación determinada mediante la fenolftaleína está aproximadamente en la mitad de la profundidad del frente real de carbonatación. En este trabajo utilizan, además de los datos obtenidos mediante ATD y TG, la derivada de la curva de TG, DTG, para mejor delimitar el rango de temperatura de la transformación del carbonato cálcico, indicando que este rango se encuentra entre 550 y 950°C.

Además de delimitar mejor la profundidad de la carbonatación, los estudios basados en el cálculo de la cantidad de carbonato cálcico formado han aportado información sobre las cantidades de CO₂ combinadas.

1.5.4 Recombinación-fijación de CO₂ por carbonatación. Los materiales de base cemento como sumideros de CO₂

Como ya se ha comentado, la mayoría de los estudios de la carbonatación del hormigón y de los productos en base cemento se centran en su relación con la corrosión de las armaduras de acero. Además existen investigaciones basadas en la mejora de determinadas propiedades del hormigón debidas a la carbonatación como es el aumento de la resistencia. Sobre el estudio de la carbonatación como proceso de reabsorción de las emisiones de CO₂ de estos materiales de base cemento se han encontrado muy pocas referencias en la bibliografía.

En el año 2000 Gajda et al. [27] publicaron un trabajo en el cual estimaron la cantidad de CO₂ absorbido por construcciones de hormigón típicas de Estados Unidos. En el estudio calculan que un año de construcción en hormigón supone unas 200.000 toneladas de CO₂ absorbidas, y después de 100 años estas construcciones realizadas en un año podrán llegar a absorber hasta 2,1 millones de toneladas de CO₂. En las conclusiones del estudio explican que para suplir la falta de datos y simplificar las estimaciones tuvieron que hacer numerosas suposiciones.

Un año después Gajda publicó otro trabajo [28] complementario al anterior, en el cual se explica el trabajo de laboratorio llevado a cabo para verificar las suposiciones realizadas en [27] y refinar los datos de las cantidades de CO₂ absorbido.

Recientemente el Danish Technological Institute ha llevado a cabo un estudio sobre la capacidad de absorción de CO₂ de los productos de base cemento a lo largo de su vida útil y después de un proceso de demolición y reciclado, en Dinamarca, Suecia, Noruega e Islandia [3,29-33]. Además de los modelos teóricos y estimaciones, el estudio se basa en ensayos de carbonatación acelerada en el laboratorio y en datos tomados de trabajos de la bibliografía.

El estudio está dividido en varias partes. Por un lado, para el cálculo de la profundidad de carbonatación utilizan la ecuación $x = V_{CO_2} \cdot \sqrt{t}$. Los valores de V_{CO_2} tomados de la bibliografía los corrigen mediante diferentes constantes que tienen en cuenta factores como el tipo de cemento, la resistencia, el recubrimiento, la exposición, y que van desde 0,5 mm/año^{1/2} hasta 15 mm/año^{1/2}. A partir de las V_{CO_2} calculan las profundidades x para un tiempo determinado. Por otro lado, en función del tipo de elemento constructivo de que

se trate, calculan la superficie expuesta por volumen de hormigón, y con estos dos valores calculan el volumen carbonatado.

En cuanto a las cantidades de CO₂ que se combinan, el estudio asume que el 100% del CaO presente en la portlandita y en las fases AFt y AFm, así como el 50% del CaO presente en el gel C-S-H, puede transformarse en carbonato cálcico, lo cual significa que el 75% de todo el CaO presente en el clínker original puede carbonatarse, de forma que la cantidad de CO₂ absorbido la calculan mediante la fórmula:

$$CO_{2abs} = 0,75 \cdot C \cdot CaO \cdot \frac{M_{CO_2}}{M_{CaO}} \quad (\text{Ec.17})$$

siendo C la cantidad de cemento en el hormigón, CaO la cantidad de CaO en el cemento y M las masas moleculares.

Para llegar a esta estimación realizaron ensayos en el laboratorio de carbonatación acelerada en muestras molidas a diferentes tamaños de grano, siempre inferiores a 16 mm. El hecho de utilizar muestras molidas se fundamenta en el propósito del estudio de determinar la cantidad de CO₂ que absorben las estructuras de hormigón a lo largo de toda su vida, incluyendo la demolición, ya que consideran una vida de 100 años, de los cuales 70 son de vida en servicio y 30 de vida secundaria.

El estudio concluye que las estructuras de hormigón construidas en un año en Dinamarca, Noruega, Suecia e Islandia absorberán en los 100 años de su vida 0,34, 0,22, 0,24 y 0,021 millones de toneladas de CO₂, respectivamente. Esto significa que se puede reabsorber hasta el 30% de las emisiones totales de CO₂ derivadas de la producción de cemento o, dicho de otro modo, hasta el 57% de las emisiones derivadas del proceso de calcinación, si el cemento fabricado se utiliza en construcciones de hormigón en los países nórdicos.

Se trata de un estudio enfocado a países donde el volumen de hormigón reciclado representa un alto porcentaje del total, como es el caso de Dinamarca, donde el 90% del hormigón demolido se recicla, ya que, según el estudio, la mayor parte del CO₂ se reabsorbe en la vida secundaria del elemento de hormigón, después de su demolición.

Además de estos trabajos, algunos autores han realizado estudios menos exhaustivos relacionados también con la absorción de CO₂. Fernandez Bertos et al. [34] proponen el uso de la tecnología de la carbonatación acelerada como método para el 'secuestro' de CO₂, calculando la máxima capacidad de absorción de CO₂ de forma teórica en función de la composición química del

material a partir de la fórmula propuesta por Steinour en 1959 [19]. También Shao et al. [35] proponen la carbonatación acelerada como método para la absorción de CO₂ así como para aumentar la resistencia de los materiales, pero en este caso se trata de realizar la carbonatación acelerada durante el curado de los materiales, es decir, nada más ser fabricados.

1.6 Técnicas de análisis y caracterización de la carbonatación

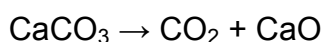
Además del uso de la fenolftaleína y de la Termogravimetría y el Análisis Térmico Diferencial ya mencionados, las principales técnicas para el estudio de la carbonatación son:

la difracción de rayos X,
la espectroscopia de Infrarrojo mediante transformada de Fourier,
la medida del pH de la fase acuosa de los poros,
el análisis cuantitativo de difracción de rayos X QXDA,
la microscopía electrónica de barrido SEM,
el análisis de rayos X mediante energías dispersadas EDAX,
y la microscopía de Backscattering BSE.

1.6.1 Termogravimetría y Análisis Térmico Diferencial

Como ya se ha comentado, el uso conjunto de las técnicas de Termogravimetría (TG) y de Análisis Térmico Diferencial (ATD) permite el estudio de la carbonatación de muestras de materiales basados en cemento mediante el análisis de la descomposición del carbonato cálcico. El ATD permite determinar el rango de temperatura en el cual ocurre la transformación y a partir de los datos de la TG se puede calcular la pérdida de peso sufrida por la muestra durante la transformación.

La descomposición del carbonato cálcico ocurre según la siguiente reacción endotérmica:



La pérdida de peso corresponde al CO₂ que se desprende en forma de gas. A partir de estos valores se puede calcular la cantidad de CaCO₃ presente en la muestra. Además de las curvas obtenidas mediante el ATD y la TG, las derivadas de ambas curvas permiten delimitar mejor el rango de temperaturas en el cual ocurre la reacción.

Este rango de temperatura en el cual ocurre la transformación está influenciado por factores instrumentales, dependientes de la termobalanza, como son la velocidad de calentamiento de la muestra o la atmósfera en la que se realiza el análisis, así como por factores dependientes de la muestra, como son la cantidad y la naturaleza de la muestra o el tamaño de partícula [36].

En este estudio se ha optado por utilizar los mismos rangos de temperatura para todas las muestras ya que todas fueron ensayadas en las mismas condiciones y en el mismo equipo. Para la descomposición del carbonato cálcico se utiliza el rango propuesto por Rahman et al. [22] de 650 a 800°C.

2 Objetivos

El objetivo principal de este estudio es la estimación de las cantidades de CO₂ que se reabsorben en los productos derivados del cemento debido al fenómeno de la carbonatación, en función de la composición de los cementos y de los ambientes a los que están expuestos los materiales. Con ello se pretende calcular cuánto del CO₂ emitido en la fabricación del cemento es fijado después por sus materiales derivados.

Para llevar a cabo el estudio se han recopilado los datos más relevantes del trabajo llevado a cabo en el Instituto Eduardo Torroja dentro del proyecto de investigación 'Cálculo del efecto sumidero de CO₂ de los productos de base cemento', financiado por la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT) así como del trabajo realizado para la obtención del Diploma de Estudios Avanzados titulado 'Estudio de la evolución de la carbonatación en pastas de cemento mediante técnicas termogravimétricas' presentado en la Universidad Complutense de Madrid, financiado con una beca de OFICEMEN y otra del CSIC.

Además de los datos obtenidos de las probetas fabricadas expresamente para el estudio, se utilizan datos de estructuras antiguas, así como datos de la bibliografía. Las principales técnicas que se usan para el estudio son la Termogravimetría y el Análisis Térmico Diferencial, así como la coloración por fenolftaleína.

3 Desarrollo experimental

El trabajo desarrollado para la elaboración de este estudio ha consistido en dos partes complementarias. Por un lado, se han realizado ensayos experimentales y cálculos para determinar las cantidades de CO₂ absorbidas por gramo de cemento en probetas fabricadas para el estudio, así como en muestras antiguas. Por otro lado, para poder relacionar estos resultados con la capacidad de absorción de CO₂ de las estructuras reales construidas y puestas en servicio en España, se han recopilado y estimado datos de producción y consumo de cemento y hormigón y, relacionándolos con los espesores de los principales elementos constructivos, se ha hecho un inventario de las superficies de estos elementos susceptibles de carbonatarse.

Con el objeto de complementar los datos del estudio se ha realizado una revisión bibliográfica exhaustiva de los trabajos publicados relacionados con la medida de la cantidad de CO₂ combinado o de CaCO₃ formado en materiales fabricados con cemento, la mayoría de los cuales ya han sido mencionados en la introducción. En algunos casos, para poder expresar los valores en las mismas unidades, se han hecho cálculos a partir de los datos de alguna de las publicaciones. En estos casos, cuando los resultados presentados son producto de algún cálculo y no han sido tomados directamente de una publicación, se explica detalladamente cómo se obtuvieron los valores.

3.1 Fabricación de probetas. Cementos utilizados. Ambientes de exposición

Para la fabricación de las probetas se seleccionaron 15 tipos de cementos españoles teniendo en cuenta tanto su procedencia geográfica como el tipo de cemento y de sus adiciones. En la tabla 5 están indicadas las denominaciones de los cementos escogidos, sus adiciones, nombre del fabricante y lugar de procedencia.

Ref.	CEMENTO	% CLINKER	ADICIONES	FABRICANTE	PROVINCIA
1	CEM I 42,5R	95-100	Sin adiciones	Lafarge-Asland	Toledo
2	I 42,5R/ SR	95-100	Sin adiciones	Uniland	Barcelona
14	CEM II/A-L 42,5R	80-94	Caliza	Cosmos	Huelva
3	CEM II/B-LL 32,5N	65-79	Caliza	Cemex	Alicante
4	CEM II/A-M (V-L) 42,5R	80-94	Ceniza , Caliza	Portland-Valderrivas	Madrid
5	CEM II/B-M (S-V) 42,5N	65-79	Escoria, Ceniza	Holcim	Almería
6	CEM II/A-P 42,5R	80-94	Puzolana	CEISA	Las Palmas
7	CEM II/B-P 32,5N	65-79	Puzolana	Cemex	Toledo
9	CEM II/A-V 42,5R	80-94	Ceniza volante	Lemona	Vizcaya
10	CEM II/B-V 32,5R	65-79	Ceniza volante	Cosmos	Córdoba
13	CEM IV/B (V) 32,5N	45-64	Ceniza volante	Alfa	Santander
8	CEM II/A-S 52,5N	80-94	Escoria	Tudela Veguín	León
15	III/A 42,5N/SR	35-64	Escoria	Tudela Veguín	Oviedo
11	III/B 32,5N/SR	20-34	Escoria	Alfa	Santander
12	III/C 32,5N/SR/BC	5-19	Escoria	Cemex	Tarragona

Tabla 5. Cementos seleccionados para los ensayos.

En la tabla 6 se encuentra el análisis químico de los cementos utilizados.

Ref.	CALIDAD	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	% CaO	% SO ₃	% MgO	% Na ₂ O	% K ₂ O	% Cl
1	CEM I 42,5R	20,18	4,49	2,64	63,83	3,45	2,28		0,95	0,01
2	I 42,5R/SR	20		3,34	61,15	3,05	1,35	0,1	0,57	0,001
14	CEM II/A-L 42,5R	18,33	4,81	3,22	62,01	3,15	0,83	0,18	0,69	0,01
3	CEM II/B-LL 32,5N	16,83	4,3	2,2	55,96	3,06	2,4	0,24	0,86	0,035
4	CEM II/A-M 42,5R	22,02	10,04	2,39	57,15	7,16	2,56	0,47	1,16	0,001
5	CEM II/B-M 42,5N	25	8,7	2,5	54,2	2,76	2,72	0,45	0,52	0,05
6	CEM II/A-P 42,5R	31,45	6,26	3,36	52,64	2,6	0,2	-	-	0,03
7	CEM II/B-P 32,5N	26,24	8,58	6,62	49,23	3,4	6,21	1,36	1,07	0,006
9	CEM II/A-V 42,5R	21,63	5,81	3,97	56,31	3,48	1,94	0,71	0,96	0,03
10	CEM II/B-V 32,5R	28,76	9,33	1,3	48,22	2,87	4,36	0,2	0,67	0,001
13	CEM IV/B 32,5N	32,23	12,32	4,2	41,05	2,64	2,14	0,41	1,59	0,003
8	CEM II/A-S	21,72	7,53	2,81	60,22	3,01	2	0,43	0,83	0,002
15	III/A 42,5N/SR	26,6	8,5	2,5	55,6	2,1	4,8	-	0,7	-
11	III/B 32,5N/SR	25,65	11,91	3,66	41,72	2,61	1,43	0,3	0,66	0,002
12	III/C 32,5N/SR/BC	30,04	10,12	1,16	46,82	3,8	5,8	0,06	0,37	0,075

Tabla 6. Composición química de los cementos utilizados.

Con cada uno de los tipos de cementos indicados se fabricaron probetas de pasta prismáticas de 10mmx10mmx60mm (Fig. 2) del tipo de las utilizadas para el ensayo de Koch-Steinegger [37]. El hecho de haber elegido este tipo de probetas se debe a la facilidad de manejo y a su rápida carbonatación, dadas sus dimensiones. Se utilizaron dos relaciones agua/cemento (a/c) para las mezclas: 0,6 y 0,45. Para fabricar las probetas con relación a/c 0,6 se utilizaron los cementos numerados del 1 al 12; para las probetas con relación a/c 0,45 se utilizaron los 15 tipos de cemento.

Con el objeto de reproducir condiciones lo más reales posibles, el período de curado de las probetas se fijó en 48 horas, 24 antes de desmoldarlas y 24 una vez desmoldadas.

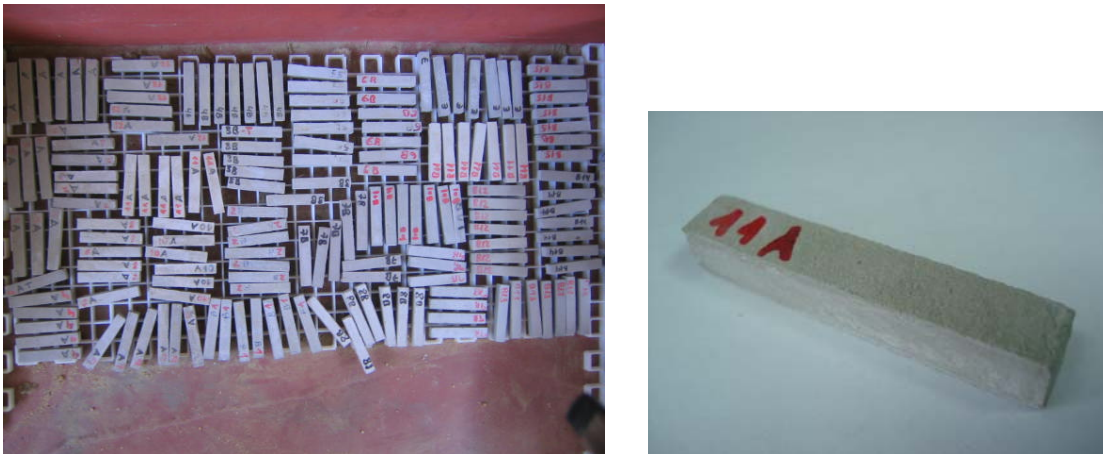


Figura 2. Probetas de pasta fabricadas de dimensiones 10mm x 10mm x 60mm.



Figura 3. Probetas de hormigón fabricadas de dimensiones 75mm x 150mm.

Se fabricaron también probetas de hormigón cilíndricas de 75mmx150mm (Fig. 3) con los mismos cementos y con dos dosificaciones diferentes, las cuales aparecen en la tabla 7.

Dosificación A		Dosificación B	
Cemento	300 kg	Cemento	400 kg
Grava 6-12 mm	1144 kg	Grava 6-16 mm	949 kg
Arena 0-2 mm	820 kg	Arena 0-2,5 mm	297 kg
Agua	180 kg	Arena 0-5 mm	614 kg
a/c	0,6	Agua	180 kg
		a/c	0,45

Tabla 7. Dosificaciones de los hormigones fabricados

Para fabricar las probetas con la dosificación A se utilizaron áridos gruesos redondeados; para la dosificación B se usaron áridos gruesos de machaqueo. La arena utilizada en la dosificación B fue completamente silíceas, mientras que la de la dosificación A tenía una pequeña parte caliza.

La dosificación A se considera representativa de hormigones usados para construcción de edificación, y la dosificación B de hormigones para construcción civil. Las relaciones agua/cemento utilizadas para las probetas de hormigón fueron las mismas que para las de pasta. Se fabricaron probetas con la dosificación A con los cementos numerados del 1 al 12 y con la dosificación B con los 15 tipos de cemento.

En el amasado de los hormigones de la dosificación B se utilizó el aditivo Superfluidificante Melcret 222 para conseguir hormigones de consistencias aceptables. En la tabla 8 se encuentran las cantidades de aditivo utilizadas así como los centímetros de asiento medidos mediante el ensayo de asentamiento [38] y las correspondientes consistencias, según la clasificación de la Instrucción Española de Hormigón Estructural EHE 2008 [4].

Ref.	Asiento (cm)	Consistencia	Aditivo (ml)
1	18	Líquida	64
2	20	Líquida	64
3	8	Blanda	64
4	8	Blanda	64
5	6	Blanda	50
6	5,5	Plástica-Blanda	64
7	5	Plástica	45
8	6	Blanda	65
9	4,5	Plástica	45
10	17,5	Líquida	65
11	4	Plástica	64
12	13,5	Fluida	56,5
13	12	Fluida	50
14	12	Fluida	65
15	5	Plástica	50

Tabla 8. Consistencia de los hormigones fabricados con la dosificación B.

El tiempo de curado de estas probetas también fue de 48 horas.

Las probetas de pasta y hormigón se sometieron a tres condiciones ambientales diferentes:

- exterior expuesto a la lluvia (exterior) (Fig. 4),
- exterior no expuesto a la lluvia (exterior protegido) (Fig. 5), y
- interior (laboratorio) (Fig. 6).

Las tres condiciones ambientales se localizaron en el Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja de Madrid, en el distrito de Chamartín.



Figura 4. Ambiente exterior expuesto a la lluvia.



Figura 5. Ambiente exterior protegido de la lluvia.



Figura 6. Ambiente interior, laboratorio.

3.2 Probetas y estructuras antiguas

Además de las probetas fabricadas expresamente para el estudio, se tomaron y analizaron muestras de probetas y estructuras antiguas para poder evaluar la evolución con el tiempo de la carbonatación y de las cantidades de CO_2 reaccionadas.

De la mayoría de las estructuras de hormigón armado construidas en España antes de los años 70 no se conoce con precisión la dosificación utilizada ni se tienen caracterizaciones de los materiales empleados, de forma que el análisis de la cantidad de CO_2 reaccionado resulta muy complicado y precisa de numerosas suposiciones. Para este estudio se eligieron dos estructuras emblemáticas de hormigón armado diseñadas por Eduardo Torroja. La primera de las estructuras es el voladizo de la cubierta del Hipódromo de la Zarzuela construido en 1935 (Fig. 7), y la segunda es una 'Costilla' de las construidas en 1951 en los jardines del Instituto Eduardo Torroja (Fig. 8). Para realizar los cálculos se supuso en ambos casos que la relación agua/cemento del hormigón fue de 0,5 y que el hormigón fabricado contenía 300 kg de cemento sin adiciones por m^3 de hormigón. Estas suposiciones se realizaron a partir de la documentación encontrada de la época y de los comentarios y sugerencias de personas especializadas [39,40].



Figura 7. Hipódromo de la Zarzuela de Eduardo Torroja.

Las Costillas fueron pintadas aproximadamente seis años después de su construcción. En el año 1993 fueron reparadas con varios métodos. En particular la Costilla elegida para el estudio fue reparada con mortero tradicional.

De la cubierta del hipódromo, aprovechando una reforma reciente, se tomaron muestras tanto de la parte superior como de la inferior. La parte superior del hormigón está cubierta por una lámina asfáltica que fue colocada con posterioridad a la construcción de la estructura.



Figura 8. Paseo de las Costillas del Instituto Eduardo Torroja.

En cuanto a las probetas antiguas se eligieron tres series fabricadas en 1991, 1999 y 2001 respectivamente. Las características, dosificaciones, dimensiones y tipos de exposición de estas probetas se encuentran en las tablas 9 a, b y c. Las probetas fabricadas en 1991 y 1999 son de dosificaciones conocidas ya que fueron fabricadas en el Instituto Eduardo Torroja con fines de estudio y se documentó bien todo el proceso de fabricación y exposición. Las probetas fabricadas en 2001 corresponden a un hormigón fabricado para la construcción de una vivienda. De este último hormigón se sabe que su dosificación cumplía la norma para ambientes IIB clasificados según la EHE [4]. A partir de este dato se dedujo una dosificación estándar.

Año de fabricación 1991						
Probetas de hormigón prismáticas de 7cm x 7cm x 28cm						
Exposición: exterior protegido de la lluvia						
Cantidades (kg/m ³)	1991-1	1991-2	1991-3	1991-4	1991-5	1991-6
Cemento CEM I 42,5R	296	395	300	356	296	296
Humo de sílice				40		40
Ceniza volante alto CaO	99					
Ceniza volante bajo CaO					99	59
Arena	885	885	910	885	885	885
Grava	1010	1010	1060	1010	1010	1010
Agua	130	130	130	130	130	130
Plastificante	1,276	1,276	1,276	1,276	1,276	1,276
Superplastificante	7,9	7,9	7,9	7,9	7,9	7,9

Tabla 9 a. Dosificaciones y dimensiones probetas fabricadas en 1991 [41]

Año de fabricación 1999	
Probetas de hormigón cilíndricas de 7,5cm x 15cm	
Exposición: interior	
Cantidades (kg/m ³)	1999-1
Cemento I 42,5R/SR	224
Microsílice	36
Ceniza Volante	140
Arena 0-2,5mm	297
Arena 0-5mm	614
Grava 6-16mm	949
Agua	125,44
Superfluidificante Melcret 222	4,8 l

Tabla 9 b. Dosificaciones y dimensiones probetas fabricadas en 1999.

Año de fabricación 2001	
Probetas de hormigón cilíndricas de 15cm x 30cm	
Exposición: exterior no protegido de la lluvia/protegido	
Cantidades (kg/m ³)	2001-1
Cemento CEM I	350
Arena	900
Grava	950
Agua	175

Tabla 9 c. Dosificaciones y dimensiones probetas fabricadas en 2001.

3.3 Técnicas de caracterización de las muestras

Las muestras de las probetas fabricadas así como las muestras tomadas de probetas y estructuras antiguas se caracterizaron mediante ensayos de Termogravimetría, TG, y Análisis Térmico Diferencial, ATD.

A las edades de ensayo se midió la profundidad de carbonatación mediante la coloración por fenolftaleína en todas las probetas y estructuras donde fue posible.

Además de las técnicas mencionadas, las muestras fueron caracterizadas mediante:

- Difracción de rayos X, DRX,
- Porosimetría de Intrusión de Mercurio, PIM,
- Medidas de Resistividad,
- Microscopía Electrónica de Barrido SEM,
- Análisis de Rayos X por Energías Dispersadas EDAX, y
- Microscopía mediante Backscattering BSE.

Dado que los resultados obtenidos de estas técnicas complementarias no son relevantes para el objetivo principal del trabajo aquí planteado, no se describen ni las técnicas ni los resultados obtenidos de ellas. Únicamente se representan en la discusión de los resultados los valores de porosidad medidos mediante PIM en las probetas fabricadas para el estudio relacionándolos con los valores de profundidad de carbonatación y de CO₂ absorbido.

En cuanto a los parámetros característicos de las condiciones ambientales, es decir, la temperatura, la humedad relativa, las precipitaciones y la concentración de CO₂, se midieron periódicamente tanto en el interior del laboratorio como en el exterior en la atmósfera.

Los datos de humedad relativa, temperatura y precipitaciones del exterior, así como de horas de insolación y frecuencias del viento, fueron suministrados por el Instituto Meteorológico de Madrid, a partir de las medidas tomadas en la estación del Parque de El Retiro de Madrid. Los valores de humedad relativa y temperatura del interior fueron registrados mediante un medidor HOBO de Onset Computer Corporation. Las concentraciones de CO₂ en el exterior y en el interior fueron medidas mediante un medidor VAISALA Carbon Dioxide Transmitter GMT 222.

3.3.1 Medida de la profundidad de carbonatación. Fenolftaleína

La medida de la profundidad de carbonatación mediante la coloración por fenolftaleína se realizó fracturando las probetas en dos, según la norma UNE 112-011-94 [42]. En las probetas de pasta la rotura se realizó en la mitad de la probeta de forma que quedasen dos superficies de 1cmx1cm para evaluar la profundidad. En las de hormigón se realizó una rotura de tracción indirecta [43], dejando dos superficies rectangulares de 7,5cmx15cm para realizar el ensayo. Nada más romper las probetas, se retiró el polvo superficial con un pincel e inmediatamente a continuación se aplicó la disolución de fenolftaleína (disolución al 1% de fenolftaleína en alcohol etílico) mediante un pulverizador. En pocos minutos se produce la coloración de la zona no carbonatada y mediante un calibre se puede medir la profundidad.

Se realizaron varias medidas, en función de la geometría, en las dos caras de las probetas.

La fenolftaleína se torna incolora a pH por debajo de 8 y adquiere un color rojo-púrpura intenso a pH por encima de 9,5. En la zona intermedia, a valores de pH entre 8 y 9,5, toma un color rosa suave.

En las figuras 9 a, b y c se aprecian estos 3 tipos de tonalidad.



Figura 9. Tonalidades de la fenolftaleína. a) incolora: $\text{pH} < 8$. b) rojo púrpura intenso: $\text{pH} > 9,5$. c) rosa suave: $8 < \text{pH} < 9,5$.

3.3.2 Termogravimetría y Análisis Térmico Diferencial

Para los ensayos de Termogravimetría y Análisis Térmico Diferencial se utilizaron 75 miligramos de cada muestra molida en polvo (de tamaño menor de $90 \mu\text{m}$). En el caso de las probetas hormigón las muestras se tomaron retirando los áridos gruesos, es decir, cogiendo el 'mortero' del hormigón. De esta forma se obtienen muestras representativas y homogéneas, evitando que la presencia de áridos gruesos en determinadas zonas de la capa carbonatada distorsione la composición media de la misma.

La velocidad de calentamiento de las muestras fue de $4^\circ\text{C}/\text{minuto}$, empezando a una temperatura de 20°C y hasta una temperatura final de 1000°C . Los ensayos se realizaron en atmósfera de nitrógeno. El analizador utilizado fue un Simultaneous Thermal Analyzer STA 409 NETZSCH (Figura 10).

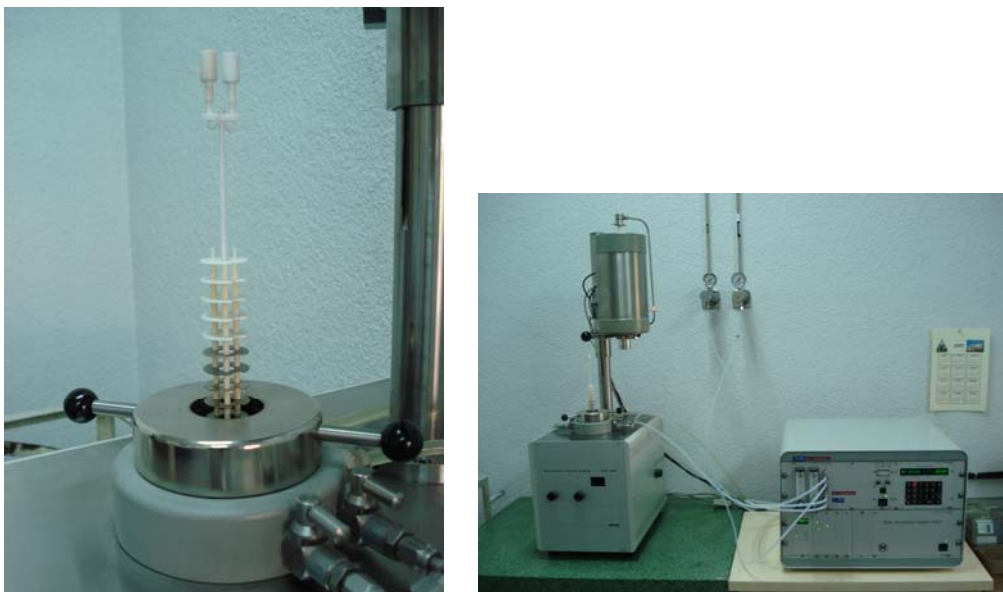


Figura 10. Equipo de Termogravimetría y Análisis Térmico Diferencial.

A partir de los datos de los ensayos se representaron las gráficas correspondientes, tanto de pérdida de peso en función de la temperatura, a partir del TG, y de diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia en función de la temperatura, a partir del ATD, como sus respectivas derivadas.

En estos cuatro tipos de gráficas se puede identificar el rango de temperaturas en el cual ocurre la transformación $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$, alrededor de 700°C .

Una vez identificadas las temperaturas inicial y final del proceso, a partir de los datos de TG se puede determinar la pérdida de peso de la muestra. Esa pérdida de peso corresponde al CO_2 que se desprende. A partir de este valor se puede calcular la cantidad de CaCO_3 presente en la muestra.

Dado que los cementos pueden tener un pequeño porcentaje de carbonato cálcico como adición, filler, los valores obtenidos a los 28 días se tomaron de referencia para calcular las cantidades de CO_2 absorbidas a las edades de ensayo.

El rango de temperatura en el cual ocurre la transformación del carbonato cálcico varía en cada muestra, como ya se ha descrito en la Introducción, en función de varios factores. En un estudio previo [44] se realizaron los cálculos tomando los rangos de temperatura de 3 formas diferentes: a partir de las curvas TG y DTG, a partir de las gráficas de ATD y DATD, y tomando en todas las muestras el mismo rango, de 650 a 800°C [22]. Una vez analizados los datos y dado que este estudio no pretende profundizar en los aspectos científico-técnicos de la caracterización por Termogravimetría se ha considerado adecuado para este estudio tomar el rango de temperaturas entre 650 y 800°C para todas las muestras.

Además de la transformación del CaCO_3 , en las gráficas de TG y ATD también se identifica la transformación de la portlandita: $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$, alrededor de 400°C . Delimitando las temperaturas inicial y final de la transformación, a partir de los datos de TG, se puede determinar la pérdida de peso de la muestra correspondiente al agua, y a partir de ese valor se puede calcular la cantidad de portlandita presente en la muestra.

Método gráfico

En la figura 11 se encuentran representadas las gráficas de ATD y TG de una muestra parcialmente carbonatada. El método gráfico para el cálculo de la pérdida de peso se muestra en la figura: la pérdida de agua del hidróxido de calcio W1, y la pérdida de dióxido de carbono del carbonato cálcico W2.

En las figuras 12 y 13 se representan las curvas de TG y ATD junto a sus respectivas derivadas.

Es importante indicar que en estas gráficas de los ensayos de ATD (Figs. 11 y 13) los picos correspondientes a las transformaciones del carbonato cálcico y de la portlandita se representan hacia arriba, lo cual no quiere decir que se trate de reacciones exotérmicas. Para estas representaciones se ha invertido la orientación de los picos, de forma que las transformaciones endotérmicas están representadas mediante picos hacia arriba, es decir, se ha representado la diferencia de temperaturas entre la muestra y la referencia y no al revés, como convencionalmente se suele hacer.

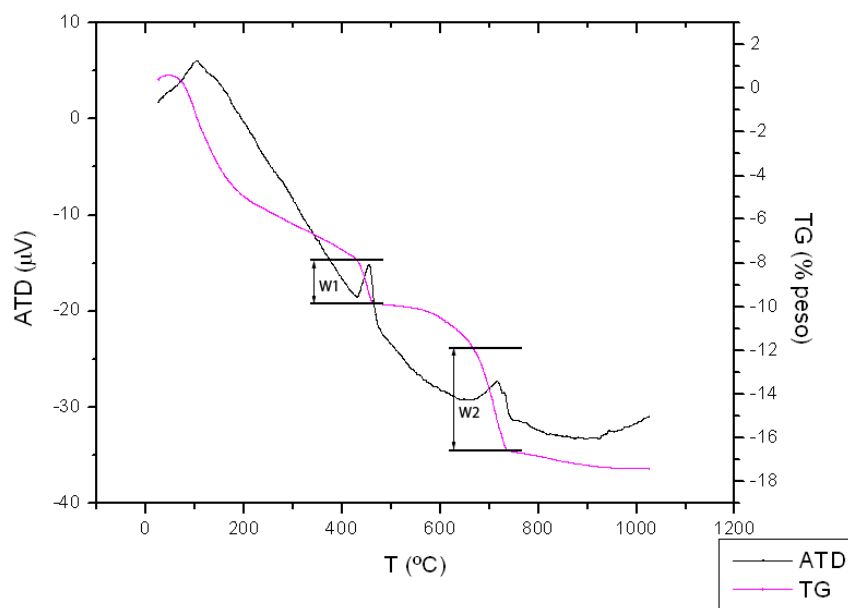


Figura 11. Gráficas de ATD y TG de una muestra parcialmente carbonatada.

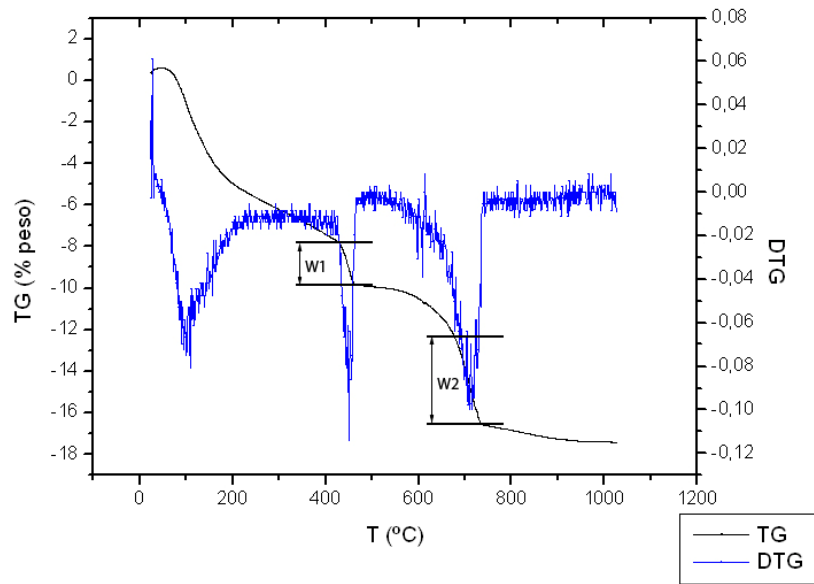


Figura 12. Curvas TG y DTG de una muestra parcialmente carbonatada.

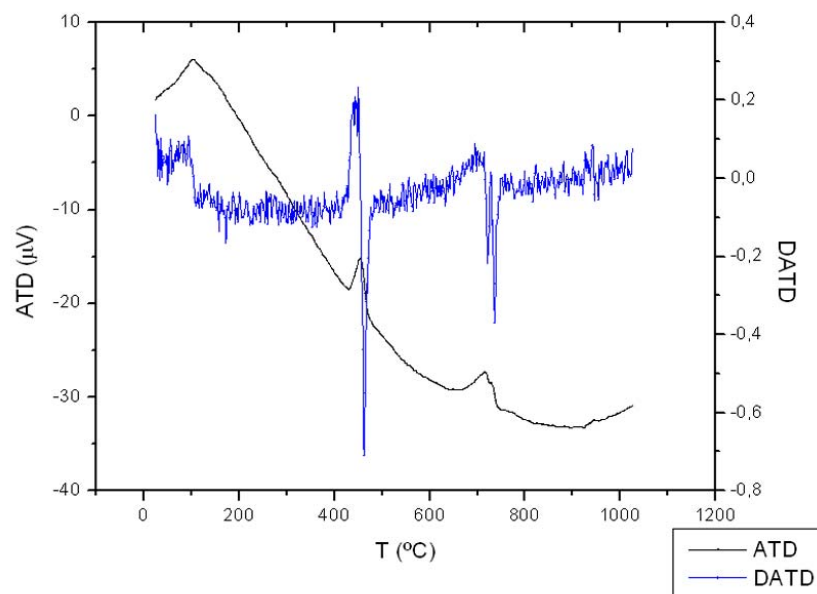


Figura 13. Curvas ATD y DATD de una muestra parcialmente carbonatada.

Los ensayos de ATD-TG se realizaron a 28 días tomando como muestras las probetas de pasta enteras. A las demás edades de ensayo sólo se tomó la parte carbonatada de las probetas, es decir, la parte que permanecía incolora después del ensayo de coloración con fenolftaleína.

Los valores obtenidos del ensayo están expresados en gramos de CO_2 por cada 100 gramos de muestra, es decir, de pasta en el caso de las probetas de

pasta, y de mortero en las probetas de hormigón, y en ambos casos de la parte carbonatada. Para poder expresar los resultados por gramos de cemento es necesario realizar algunos cálculos.

3.4 Cálculo de las cantidades de CO_2 reaccionadas por gramo de cemento

Para poder pasar los valores obtenidos a gramos de CO_2 reaccionado por 100 gramos de cemento es preciso conocer cuántos gramos de cemento hay en esa muestra, y cuánto del CO_2 medido es reaccionado, ya que una parte corresponde a la caliza presente en el cemento y en los áridos.

Probetas de pasta

En las figuras 14 y 15 están representadas esquemáticamente una probeta de pasta a 28 días sin carbonatar y una probeta a 1 año carbonatada, respectivamente.

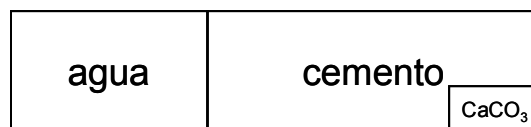


Fig. 14. Probeta de pasta a 28 días sin carbonatar.

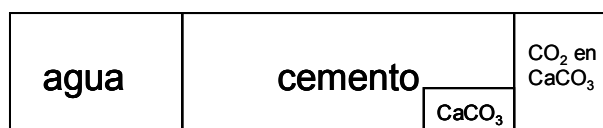


Fig. 15. Probeta de pasta a 1 año carbonatada.

Las cantidades de cemento y de carbonato cálcico iniciales permanecen constantes con el tiempo. Los dos parámetros que varían con la carbonatación son la cantidad de agua, que disminuye, y la cantidad de CO_2 absorbido que da lugar a la formación de CaCO_3 . Ambos parámetros pueden ser medidos mediante el ensayo de Termogravimetría. En la figura 16 está representada la gráfica de un ensayo termogravimétrico, en la cual se indican las pérdidas de peso que sufre la muestra durante el ensayo. Entre 0°C y 650°C las pérdidas de peso corresponden al agua presente en la muestra. A partir de 650°C , como ya se ha explicado anteriormente, la pérdida de peso corresponde al CO_2 desprendido.

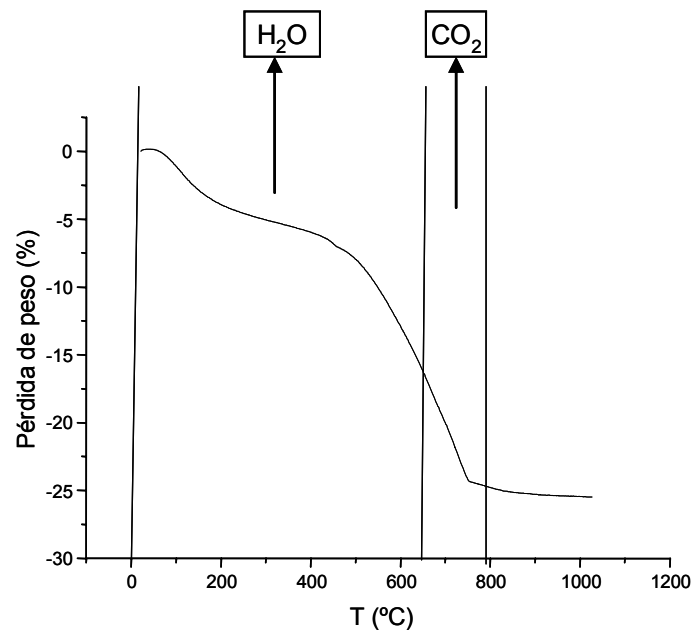


Fig. 16. Gráfica de ensayo termogravimétrico: pérdidas de H₂O y de CO₂.

A los 28 días se puede determinar la cantidad de CO₂ correspondiente al carbonato inicial (CO_{2,c}):

$$CO_{2,c} = (\text{pérdida_peso_CO}_2) \quad (\text{Ec. 18})$$

así como la cantidad de cemento sin el CO₂ de ese carbonato inicial (c):

$$c = 100 - (\text{pérdida_peso_agua}) - (\text{pérdida_peso_CO}_2) \quad (\text{Ec. 19})$$

La relación entre estos dos valores, CO_{2,c}/c, se tiene que mantener invariable con el tiempo.

Por otro lado, la cantidad de cemento total de esa muestra (C), incluyendo el CO₂ del carbonato cálcico inicial, es igual a la suma de ambos valores:

$$c + CO_{2,c} = C \quad (\text{Ec. 20})$$

Al año la cantidad de cemento sin CO₂ se calcula igual que a 28 días:

$$c = 100 - (\text{pérdida_peso_agua}) - (\text{pérdida_peso_CO}_2) \quad (\text{Ec. 21})$$

Ahora, sin embargo, la pérdida de peso debida al desprendimiento de CO_2 es igual a la suma del CO_2 inicial del carbonato ($\text{CO}_{2,c}$) más el reaccionado ($\text{CO}_{2,\text{reacc}}$).

$$\boxed{(\text{pérdida_peso_CO}_2) = \text{CO}_{2,c} + \text{CO}_{2,\text{reacc}}} \quad (\text{Ec. 22})$$

Con la relación de 28 días $\text{CO}_{2,c}/c$ se calcula cuánto del CO_2 corresponde al CO_2 reaccionado y cuánto al inicial. Y a partir de ese valor de $\text{CO}_{2,c}$ se calculan los gramos de cemento total de la muestra (C).

$$\boxed{C = c + \text{CO}_{2,c}} \quad (\text{Ec. 23})$$

Con este valor ya se pueden expresar los gramos de $\text{CO}_{2,\text{reacc}}$ por gramos de cemento de la muestra.

Probetas de hormigón

En las probetas de hormigón los cálculos son similares, pero teniendo en cuenta la arena, que también puede tener una parte de caliza.

En la figura 17 está representada esquemáticamente una muestra tomada de una probeta de hormigón carbonatada que, como ya se ha dicho anteriormente, excluye los áridos gruesos.

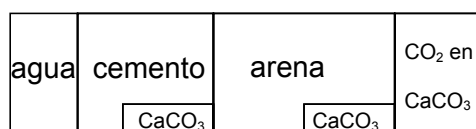


Fig. 17. Muestra de probeta de hormigón a 1 año carbonatada.

La relación entre la cantidad de CO_2 correspondiente al carbonato inicial del cemento y la cantidad de cemento sin el CO_2 de ese carbonato inicial tiene que ser la misma que la calculada para las probetas de pasta a 28 días, de forma que para este estudio se ha tomado el valor calculado para las probetas de pasta ($\text{CO}_{2,c}/c$).

La otra relación que se mantiene invariable en el tiempo en estas probetas es la que existe entre la cantidad de CO_2 correspondiente al carbonato presente en la arena ($\text{CO}_{2,\text{ar}}$) y la cantidad de arena sin el CO_2 de ese carbonato (ar).

Estos valores se obtienen realizando un ensayo de Termogravimetría de la arena.

A partir de la dosificación de las probetas de hormigón se calcula la relación entre la cantidad de cemento (C) y la cantidad de arena (AR), que también se mantiene constante en las muestras.

A 1 año la cantidad de cemento más arena, ambos sin el CO₂ de su propio carbonato es:

$$c + ar = 100 - (\text{pérdida_peso_agua}) - (\text{pérdida_peso_CO}_2) \quad (\text{Ec. 24})$$

La pérdida de peso de CO₂ en este caso es la suma de tres componentes:

$$(\text{pérdida_peso_CO}_2) = CO_{2,c} + CO_{2,ar} + CO_{2,react} \quad (\text{Ec. 25})$$

Con las tres relaciones que se mantienen invariables con el tiempo se pueden calcular la cantidades de CO₂ correspondientes al cemento y a la arena, y de ahí deducir cuánto CO₂ ha reaccionado.

A partir de la cantidad de cemento más arena y de la relación cemento/arena C/AR se calculan los gramos de cemento, y con este valor ya se pueden expresar los gramos de CO₂ reaccionado por gramos de cemento.

Muestras antiguas

En las muestras de probetas y estructuras antiguas los cálculos serían los mismos que para las probetas de hormigón, sin embargo, en estos casos no se dispone de la referencia a 28 días de carbonato inicial en el cemento. Esta cantidad es necesaria, por un lado, para calcular los gramos de cemento, y por otro, para restar al valor que se obtiene de CO₂ a la edad de ensayo de las probetas, los valores iniciales de 28 días.

A partir de los demás datos obtenidos se ha estimado esta cantidad de CO₂ inicial, correspondiente al carbonato cálcico en el cemento, en un 5%. Asimismo se ha supuesto que la arena utilizada para fabricar estas probetas no contiene nada de caliza, que es lo más usual en la mayoría de los hormigones.

3.5 Inventario de superficies susceptibles de carbonatarse

Por último, se realizó un estudio de las superficies de los elementos constructivos susceptibles de carbonatarse.

En general, los elementos de las estructuras reales se pueden dividir en tres grupos: lineales (aquellos con una de las tres dimensiones mucho mayor que las otras dos), superficiales (aquellos con dos de las dimensiones mucho mayores que la tercera) y volumétricos o macizos. Dado que la mayoría de los elementos de hormigón son elementos superficiales, para simplificar los cálculos, en este estudio se ha utilizado el **modelo de losa equivalente**, considerando todos los elementos de hormigón como losas, con dos de sus superficies de dimensiones mucho mayores que las demás superficies, y con un cierto espesor equivalente.

De esta forma, a partir del espesor medio equivalente de cada elemento y del porcentaje de volumen sobre el total de la producción del hormigón para el sector de obra civil y de edificación, se pueden calcular las superficies expuestas en cada uno de los elementos considerados mediante la fórmula de la ecuación 26.

$$Superficie_expuesta = 2 \cdot \frac{Volumen_hormigón(m^3)}{espesor(m)} \quad (Ec. 26)$$

Los datos que se presentan han sido analizados por personas expertas en la materia tanto de IECA (Instituto Español del Cemento y sus Aplicaciones) y OFICEMEN (Agrupación de Fabricantes de Cemento de España) como del IETcc (Instituto Eduardo Torroja de Ciencias de la Construcción). Es importante remarcar que los datos sobre usos y aplicaciones habituales del cemento son evolutivos. Para este estudio, sin embargo, se ha considerado adecuado utilizar los datos basados en la tecnología actual del sector de la construcción, es decir, teniendo en cuenta los usos y aplicaciones habituales del cemento de hoy en día.

4 Resultados obtenidos del estudio

A continuación se muestran los resultados más relevantes obtenidos del estudio.

4.1 Condiciones ambientales

Los datos de de humedad relativa (HR), temperatura, precipitaciones y concentración de CO₂ ambiental medidos en el período de ensayos de las probetas fabricadas para el estudio se encuentran en los siguientes rangos:

- **Laboratorio:**

Temperatura: 13-25 °C,

HR: 24-68%,

[CO₂]: 500-850 ppm. (0,05-0,085% en volumen)

- **Exterior:**

Temperatura: 0-31 °C,

HR: 27-97%,

[CO₂]: 500 ppm (0,05% en volumen),

Precipitación diaria: 0-39,6 mm.

En las gráficas siguientes (Fig. 18 y 19) se muestran las variaciones de humedad relativa y temperatura a las que estuvieron sometidas las probetas en el exterior a lo largo del primer año de exposición. Dado que las probetas con relación a/c 0,45 se fabricaron seis meses después de ser fabricadas las probetas con relación a/c 0,6, las condiciones ambientales a lo largo de un año a las que estuvieron sometidas ambos bloques de probetas fueron opuestas, como puede observarse en las figuras.

Asimismo las precipitaciones a las que estuvieron sometidas los dos bloques de probetas en el exterior no protegido de la lluvia se encuentran desfasadas seis meses (Figuras 20 y 21).

Las variaciones de humedad y temperatura en el interior del laboratorio no se muestran ya que no presentan cambios tan apreciables ni tan representativos como las del exterior.

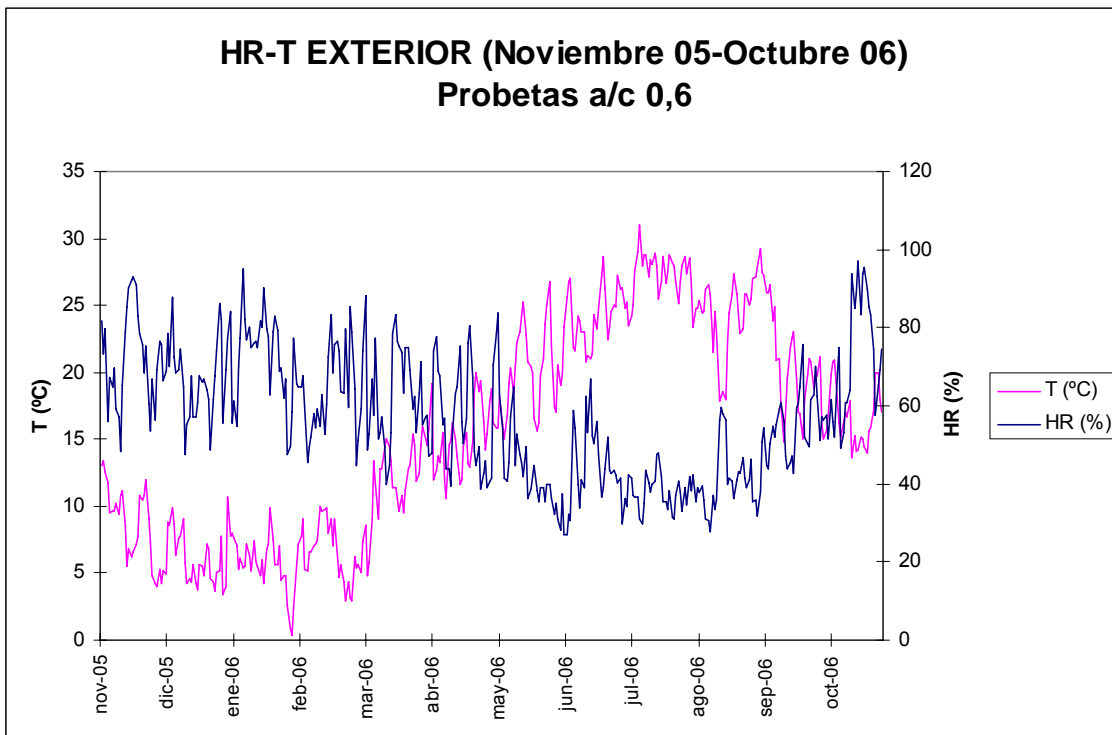


Figura 18. HR-T exterior noviembre 2005-octubre 2006.

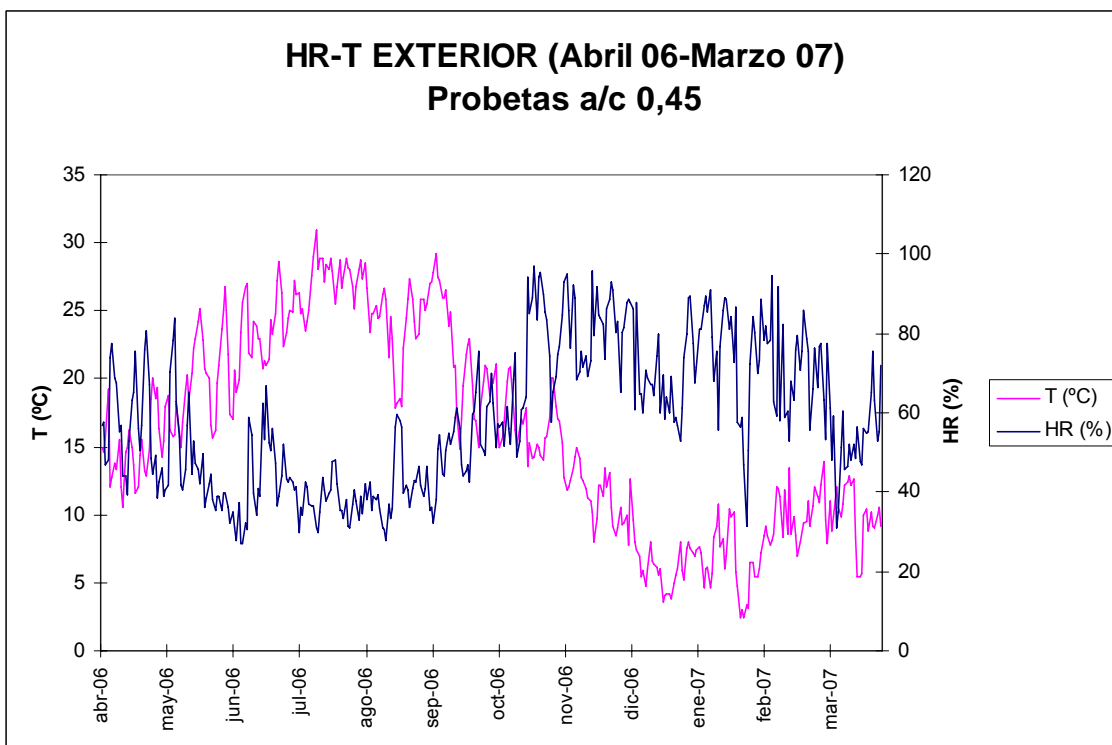


Figura 19. HR-T exterior abril 2006-marzo 2007.

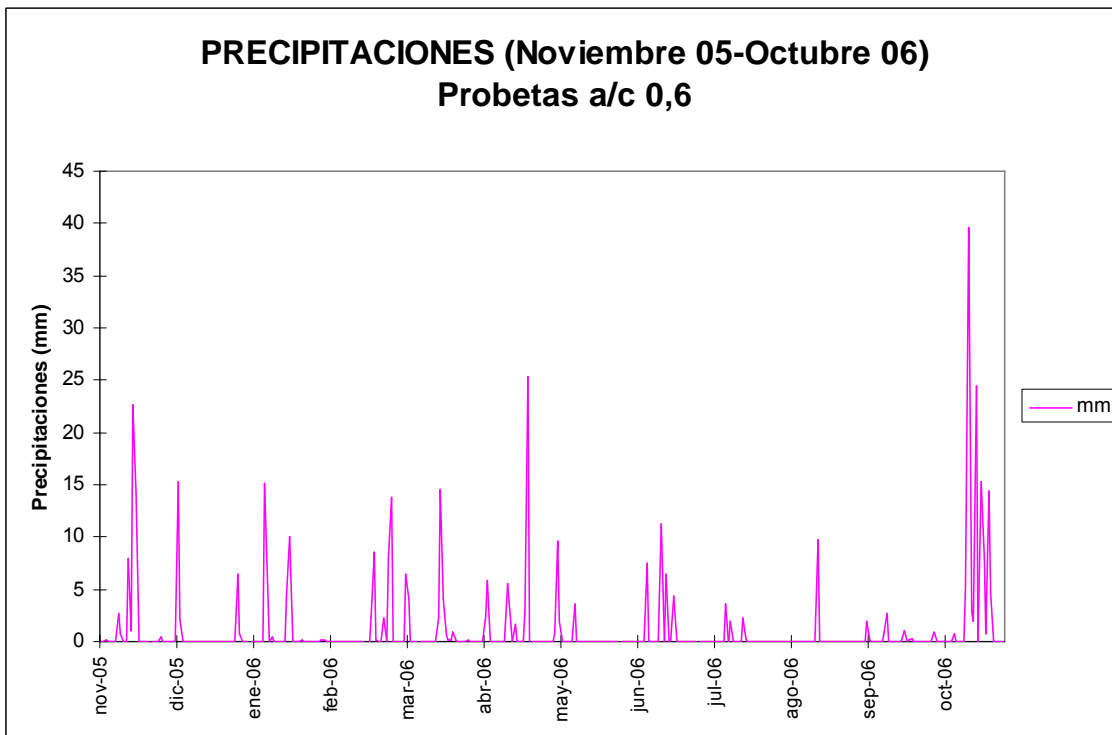


Figura 20. Precipitaciones noviembre 2005-octubre 2006.

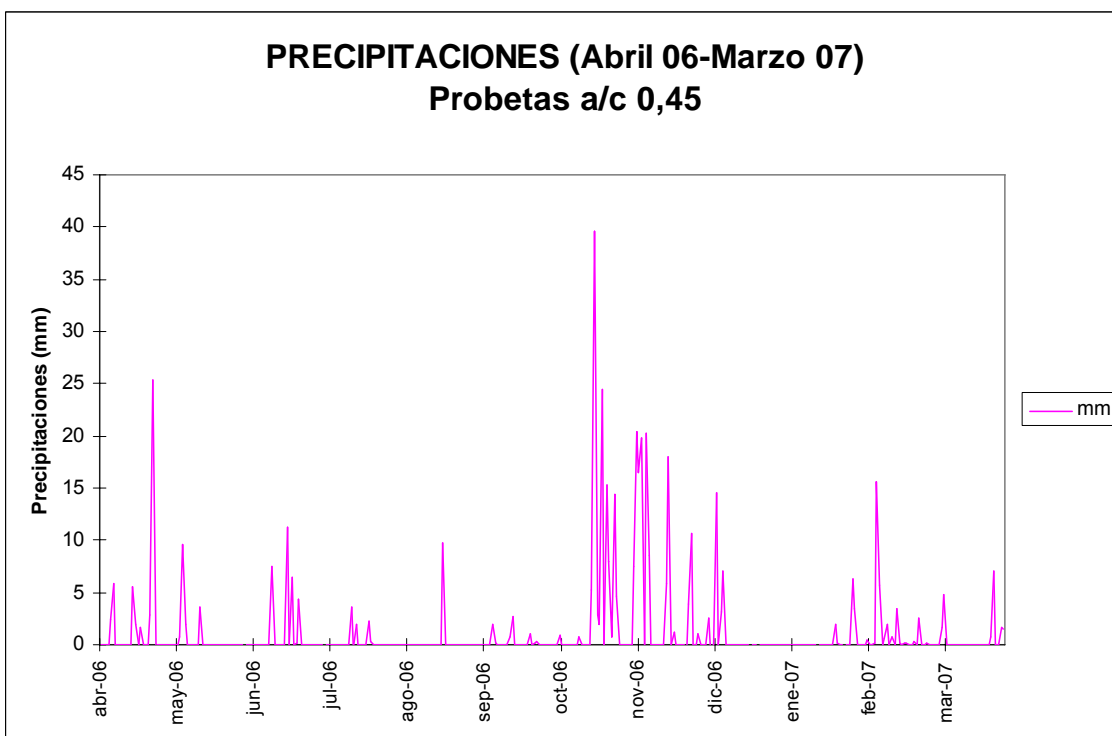


Figura 21. Precipitaciones abril 2006-marzo 2007.

4.2 Profundidades y velocidades de carbonatación

A continuación se muestran los resultados de las medidas de profundidad de carbonatación obtenidos mediante el método de coloración por fenolftaleína, tanto de las probetas fabricadas para el estudio como de las antiguas, así como algunos de los resultados encontrados en la bibliografía.

4.2.1 Pastas de cemento fabricadas para el estudio

En las figuras 22 y 24 se encuentran representadas las profundidades de carbonatación medidas al cabo de un año mediante el método de coloración de la fenolftaleína de las probetas de pasta de relación a/c 0,6 y 0,45 respectivamente en los 3 ambientes de exposición. Las probetas se encuentran agrupadas por familias según el tipo de adiciones, con los números de referencia que aparecen en la tabla 5 del apartado 3.1 del Desarrollo Experimental. El ambiente exterior no protegido de la lluvia se expresa como 'Exterior', y el ambiente exterior protegido de la lluvia se denomina 'Exterior protegido'.

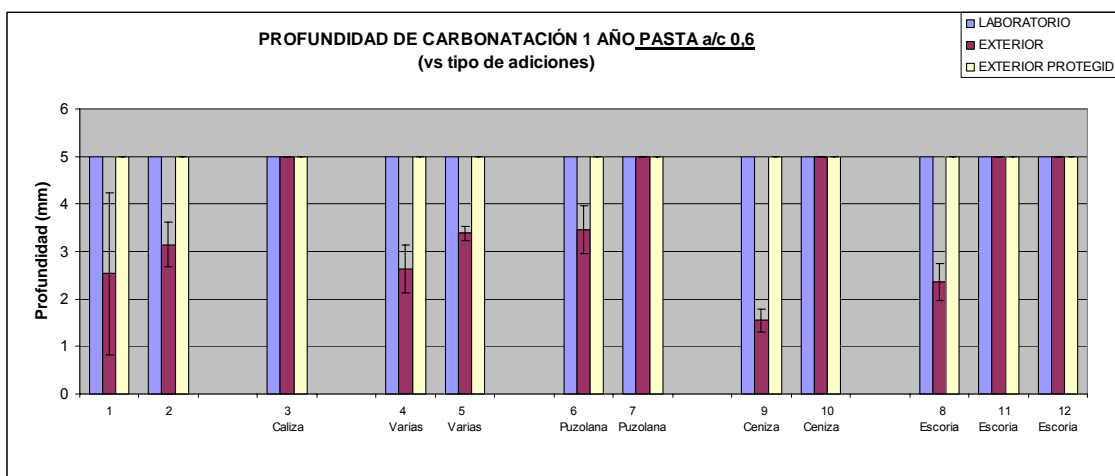


Figura 22. Profundidad de carbonatación a 1 año probetas de pasta a/c 0,6 en función del tipo de adiciones.

Dado que la superficie sobre la que se midió la profundidad de carbonatación es de 1x1 cm, como ya se ha explicado en el apartado 2.3 del Desarrollo Experimental, la profundidad máxima de carbonatación es de 5 mm.

Hay que remarcar que, aunque en la gráfica de la figura 22 se representa una carbonatación total en todas las probetas de a/c 0,6 que han estado en el laboratorio, las únicas probetas que presentaban una superficie totalmente incolora fueron las probetas denominadas 11 y 12 con adición de escoria. El resto de las probetas presentaban una cierta coloración rosada, muy débil y prácticamente inapreciable en las fotografías de las figuras 23 a, pero indicativa de que el pH ha descendido, aunque no por debajo de 8.

En las probetas de a/c 0,6 del exterior, aproximadamente la mitad presentan una profundidad de carbonatación total y la otra mitad una profundidad de alrededor de 2,5 mm, es decir, del 50%. En los casos donde la profundidad es total, la fenolftaleína aparece incolora.

Las probetas de a/c 0,6 del exterior protegido de la lluvia presentan todas máxima profundidad de carbonatación al año, manteniéndose la fenolftaleína incolora en las superficies, es decir, indicando que en estas 12 probetas el pH ha bajado por debajo de 8.

LABORATORIO:

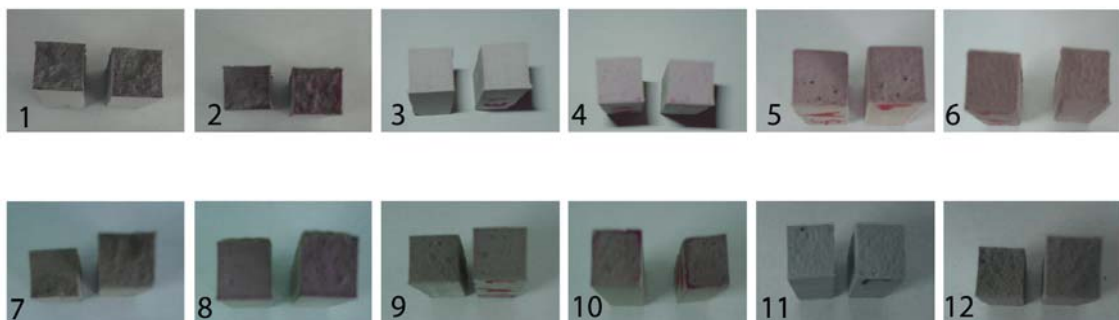


Figura 23 a. Fotografías de las probetas de pasta a/c 0,6 del laboratorio sometidas al ensayo de coloración por fenolftaleína al año.

EXTERIOR NO PROTEGIDO:

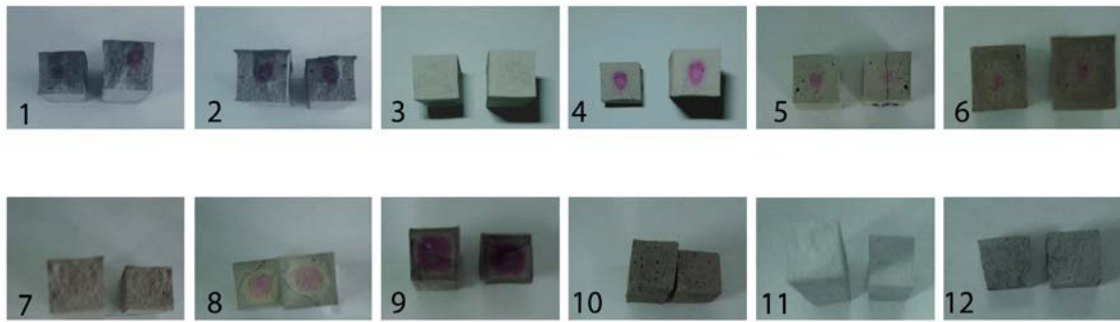


Figura 23 b. Fotografías de las probetas de pasta a/c 0,6 del exterior sometidas al ensayo de coloración por fenolftaleína al año.

EXTERIOR PROTEGIDO DE LA LLUVIA:

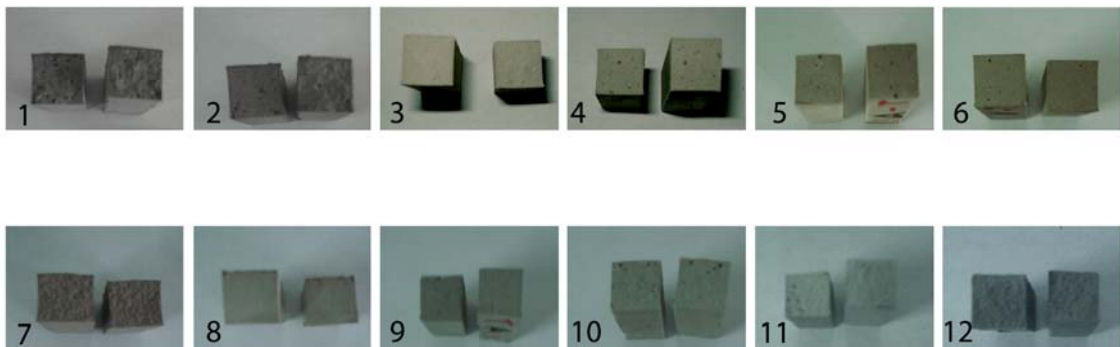


Figura 23 c. Fotografías de las probetas de pasta a/c 0,6 del exterior protegido de la lluvia sometidas al ensayo de coloración por fenolftaleína al año.

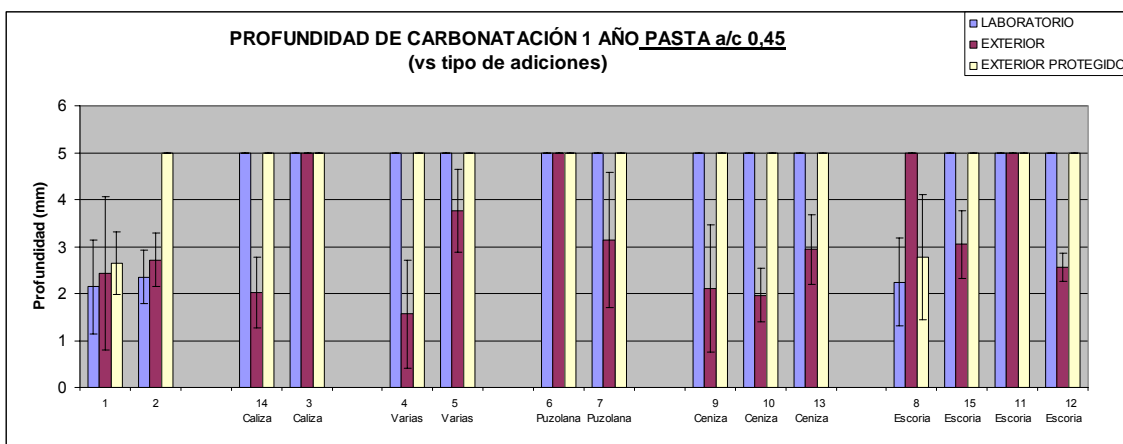


Figura 24. Profundidad de carbonatación a 1 año probetas de pasta a/c 0,45 en función del tipo de adiciones.

En cuanto a las probetas de pasta de relación a/c 0,45 (Figura 24), la probeta 1 fabricada sin adiciones es la única que presenta carbonatación parcial en los tres ambientes, es decir, presenta una zona exterior carbonatada y una zona interior no carbonatada, en ninguno de los tres ambientes se alcanza la profundidad máxima de 5 mm. Por el contrario, la probeta 3 con caliza, la 6 con puzolana, y la 11 con escoria, son las únicas que presentan carbonatación total en los tres ambientes, es decir, en ninguno de los tres ambientes queda en las probetas una zona sin carbonatar, en la cual la fenolftaleína tome alguna coloración rosada o roja.

El resto de las probetas presentan en la mayoría de los casos carbonatación total en el laboratorio y en el exterior protegido de la lluvia, y carbonatación parcial en el exterior no protegido, conservando un núcleo sin carbonatar.

Algunas de las probetas, como se puede apreciar en las fotografías de las figuras 25, presentan una zona exterior incolora y una zona interior muy ligeramente rosada. En estos casos se ha considerado una profundidad total de carbonatación ya que, aunque en la zona interior el pH no haya descendido por debajo de 8, también está carbonatada.

LABORATORIO:

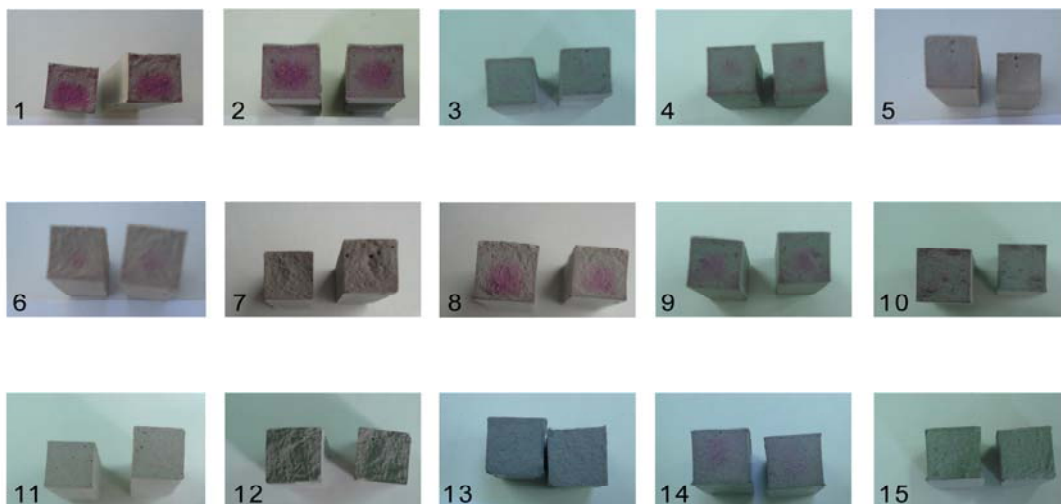


Figura 25 a. Fotografías de las probetas de pasta a/c 0,45 del laboratorio sometidas al ensayo de coloración por fenolftaleína al año.

EXTERIOR NO PROTEGIDO:

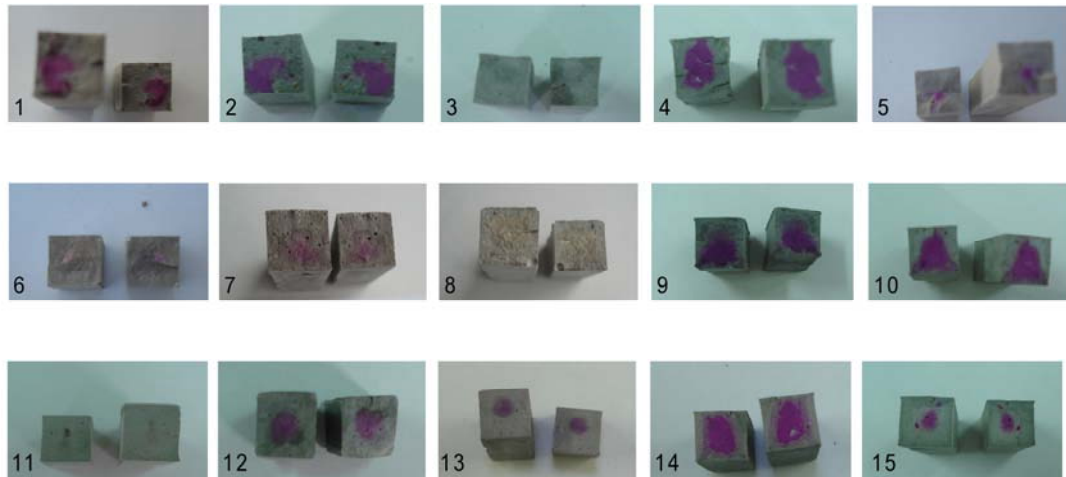


Figura 25 b. Fotografías de las probetas de pasta a/c 0,45 del exterior sometidas al ensayo de coloración por fenolftaleína al año.

EXTERIOR PROTEGIDO:

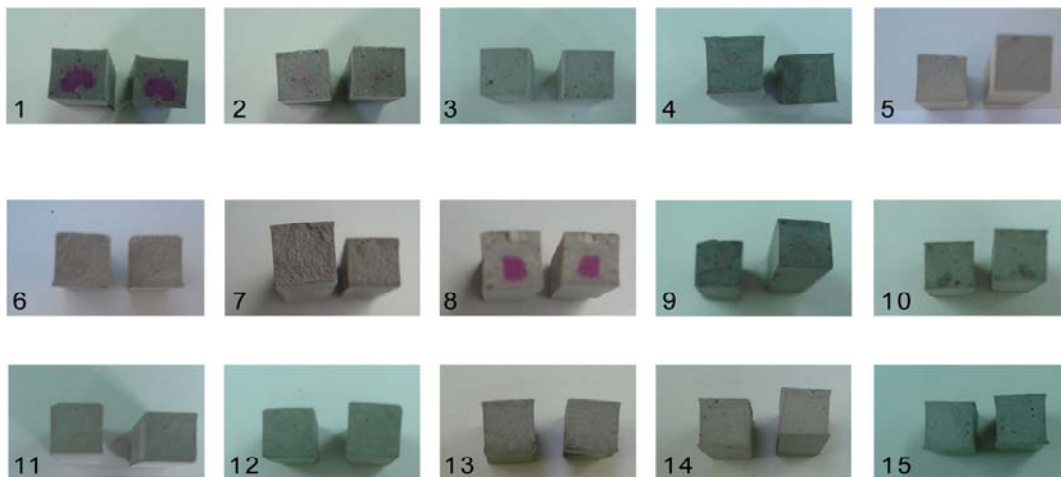


Figura 25 c. Fotografías de las probetas de pasta a/c 0,6 del exterior protegido sometidas al ensayo de coloración por fenolftaleína al año.

Otro aspecto remarcable de la coloración de las probetas es la mayor o menor homogeneidad de las zonas carbonatada y no carbonatada en los diferentes ambientes. Este aspecto se puede apreciar bien en las fotografías de la figura 25 b de las probetas a/c 0,45 del exterior no protegido. Como puede observarse, en las probetas 1, 2, 4, 9 y 10 la zona coloreada tiene una forma irregular y no está centrada, lo cual indica que la carbonatación no se produjo

uniformemente a lo largo de toda la superficie de la probeta. Sin embargo, las probetas 12, 13, 14 y 15 sí presentan una zona regular centrada. Estas diferencias en la homogeneidad de las distribuciones de las zonas carbonatadas y no carbonatadas es apreciable prácticamente sólo en las probetas que han permanecido en el exterior no protegidas de la lluvia, es decir, parece ser un efecto directo o indirecto de las precipitaciones y la consecuente saturación de los poros de determinadas zonas de la probeta y de determinados cementos, en función de la orientación de la lluvia.

En las figuras 26 y 27 se representan las profundidades de carbonatación al año, divididas por grupos en función de la cantidad de adiciones del cemento con el que se fabricaron las probetas. Hay que tener en cuenta, para valorar los resultados, que el mantener la relación a/c y variar la proporción de adición supone modificar la relación agua/clínker. Al aumentar el porcentaje de adiciones disminuye la proporción de clínker, y por tanto, se aumenta la relación agua/clínker.

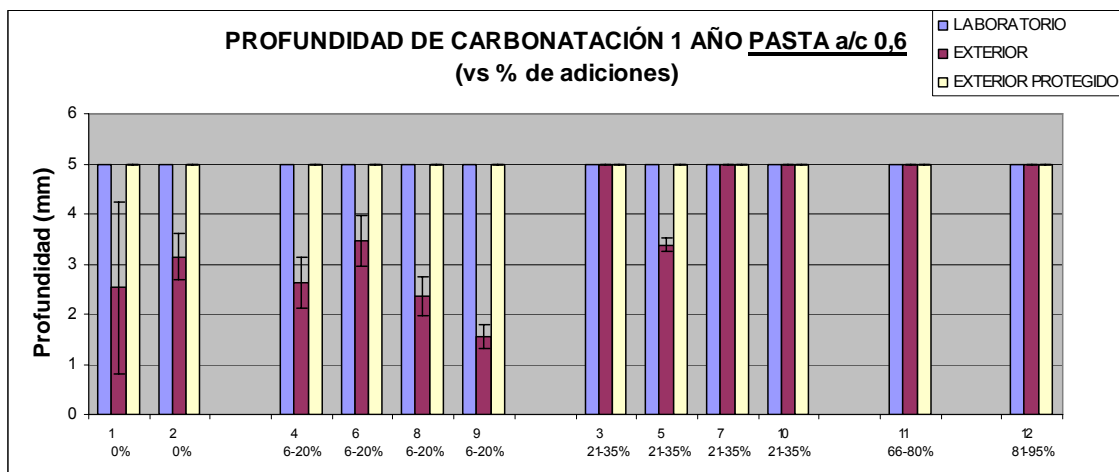


Figura 26. Profundidad de carbonatación a 1 año probetas de pasta a/c 0,6 en función de los porcentajes de adiciones.

En las probetas de relación a/c 0,6 se aprecia un aumento de la profundidad con el porcentaje de adiciones. A partir de 21-35% de adiciones todas las probetas presentan profundidad de carbonatación total en los tres ambientes, excepto la probeta 5, que en el exterior presenta profundidad de carbonatación parcial. Por debajo de ese porcentaje de adiciones todas las probetas presentan carbonatación parcial en el exterior.

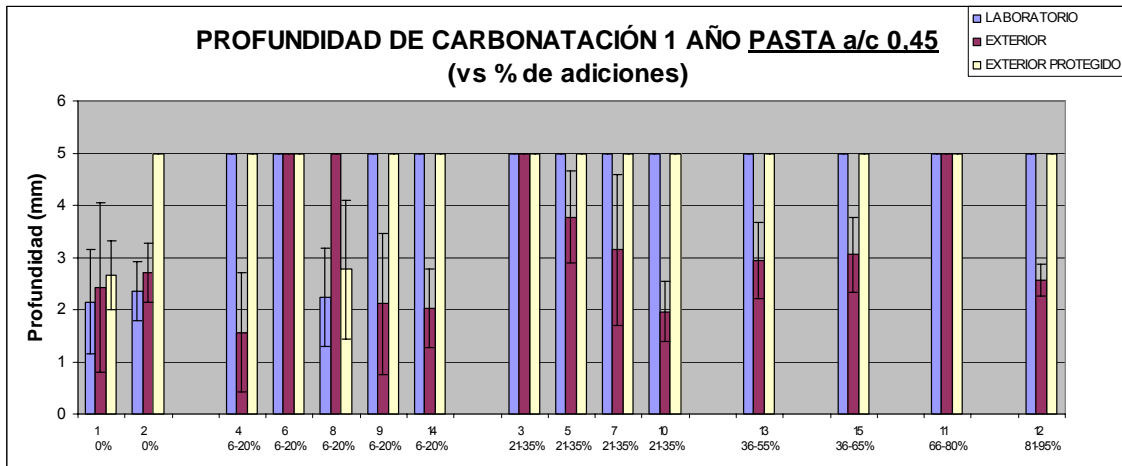


Figura 27. Profundidad de carbonatación a 1 año probetas de pasta a/c 0,45 en función de los porcentajes de adiciones.

En el caso de las probetas con a/c 0,45 la relación de la profundidad de carbonatación con el porcentaje de adiciones no es tan clara. La probeta 12, con el mayor porcentaje de adiciones, presenta carbonatación parcial en el exterior, al igual que la mayoría de las probetas con cantidades de adiciones entre 21% y 65%. En cuanto a las probetas con 6-20% de adiciones, dos de ellas presentan carbonatación total en el exterior y otras tres parcial.

La velocidad de carbonatación k se calculó mediante la fórmula $x = k \cdot \sqrt{t}$, siendo x la profundidad de carbonatación medida en un tiempo t . En las figuras 28 y 29 se encuentran representados los valores calculados.

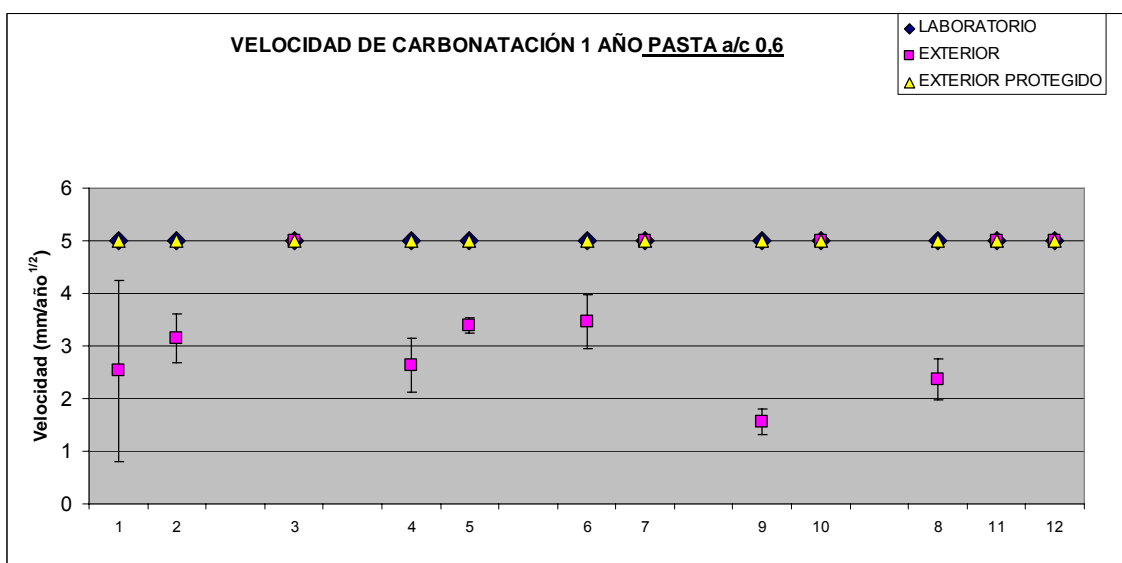


Fig. 28. Velocidad de carbonatación probetas de pasta a/c 0,6.

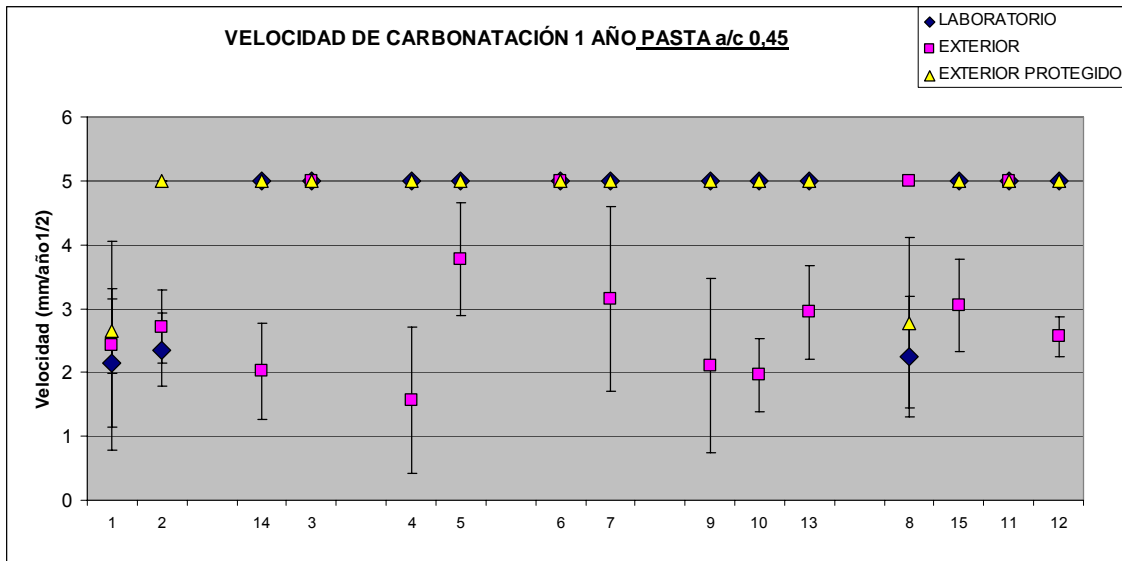


Fig. 29. Velocidad de carbonatación probetas de pasta a/c 0,45.

Los valores de profundidad de carbonatación total dan lugar a valores por defecto de velocidad, ya que la profundidad de carbonatación podría haber sido mayor si la probeta hubiera sido de mayor espesor, es decir, estos valores indican que como mínimo la velocidad alcanza ese valor.

La gráfica representada en la figura 28, de las probetas con relación a/c 0,6, sólo da información de la velocidad de carbonatación de algunas de las probetas que permanecieron en el exterior no protegidas de la lluvia. En estos casos, la velocidad se encuentra entre 1,5 mm/año^{1/2} y 3,5 mm/año^{1/2}. En cuanto a las probetas de a/c 0,45 (Fig. 29), las velocidades de carbonatación de las probetas que permanecieron en el exterior no protegidas de la lluvia y que no presentan profundidad de carbonatación total, se encuentran entre 1,5 mm/año^{1/2} y 3,8 mm/año^{1/2}. También en esta gráfica se encuentran representados algunos valores de velocidad de carbonatación de probetas que permanecieron en el exterior protegidas de la lluvia y en el laboratorio, los cuales se encuentran entre 2 mm/año^{1/2} y 3 mm/año^{1/2}.

4.2.2 Hormigones fabricados para el estudio

En las figuras 30 y 31 se encuentran representadas las profundidades de carbonatación al cabo de un año de las probetas de hormigón fabricadas con relación a/c 0,6 y 0,45, respectivamente.

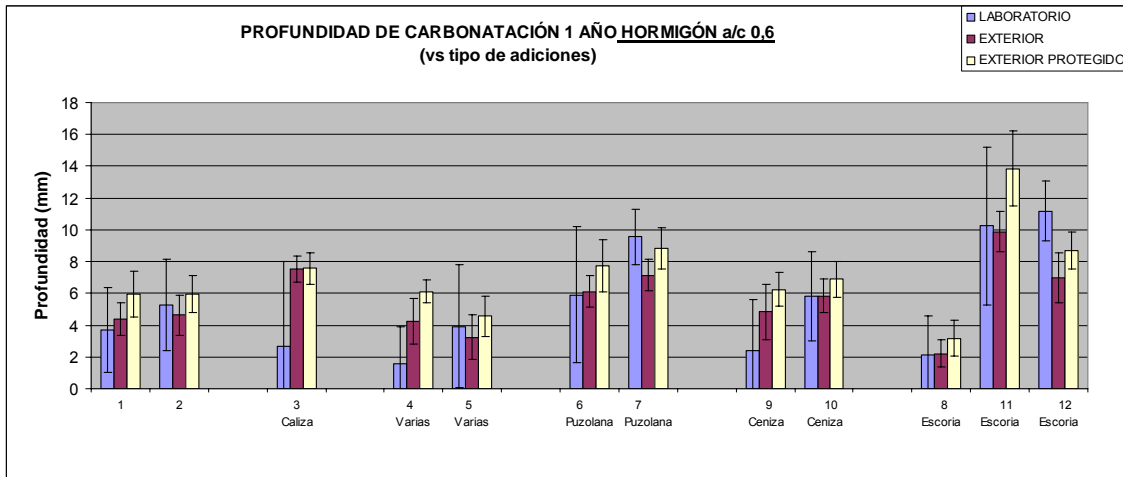


Figura 30. Profundidad de carbonatación a 1 año probetas de hormigón a/c 0,6 en función del tipo de adiciones.

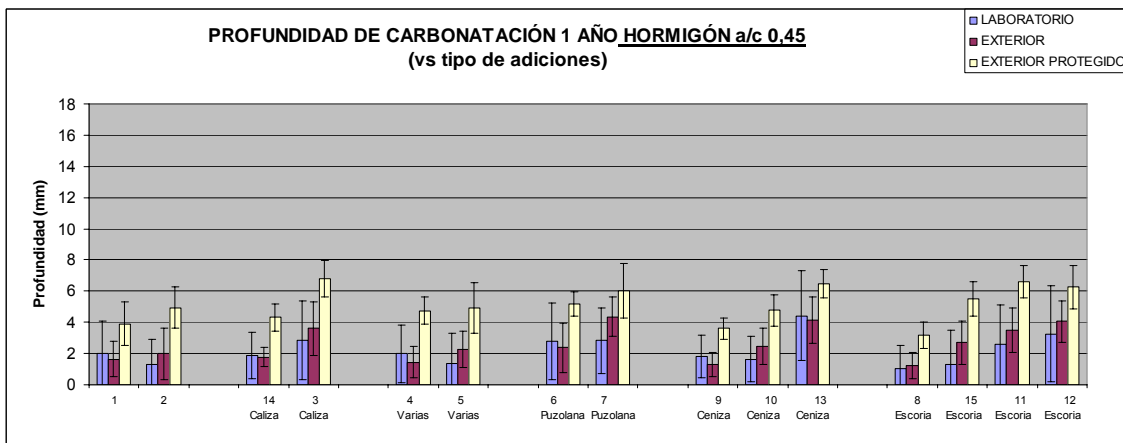


Figura 31. Profundidad de carbonatación a 1 año probetas de hormigón a/c 0,45 en función del tipo de adiciones.

Comparando estas dos gráficas se aprecia claramente una mayor profundidad de carbonatación en los hormigones fabricados con relación a/c 0,6 que en los de a/c 0,45, es decir, aquellos fabricados con la dosificación considerada “tipo edificación” presentan una mayor profundidad que aquellos fabricados con la dosificación “tipo obra civil”, en algunos casos llegando incluso al doble de profundidad.

En los hormigones de dosificación tipo obra civil (Fig. 31) las probetas que mayor profundidad de carbonatación presentan son aquellas que permanecieron en el exterior protegidas de la lluvia, con valores entre 3 y 7 mm. En la mayoría de los casos la profundidad de las probetas que permanecieron en el exterior no protegidas es mayor que la de las probetas del laboratorio. Esto no ocurre así en las probetas denominadas 1, 4, 6, 9, 13 y 14,

donde la profundidad en el laboratorio es mayor que en el exterior no protegido. Tanto en el laboratorio como en el exterior no protegido la profundidad no supera en ninguna probeta el valor de 4,5 mm.

También es llamativo, a la vista de la gráfica, el aumento de la profundidad con el porcentaje de adición dentro de alguno de los grupos de tipos de cemento. Por ejemplo, en el caso de las adiciones de caliza, claramente la probeta 3 con 21-35% de caliza presenta mayor profundidad de carbonatación en los tres ambientes que la probeta 14, con 6-20% de caliza. En los grupos de adiciones de puzolana, probetas 6 y 7, de ceniza volante, probetas 9, 10 y 13, y de escoria, probetas 8, 15 y 11, ocurre algo similar. En el grupo de probetas con adiciones varias, probetas 4 y 5, no se manifiesta este efecto.

En los hormigones tipo edificación, con a/c 0,6 (Fig. 30), también encontramos las mayores profundidades de carbonatación en las probetas del exterior protegido de la lluvia, con valores entre 3 y 14 mm. Además la mayoría de las probetas presentan mayor profundidad en el exterior que en el laboratorio. Sólo en el caso de la probeta 7 con puzolana y la 12 con escoria la profundidad es mayor en el laboratorio que en el exterior, tanto protegido como no protegido. En cuanto al aumento de la profundidad con el aumento del porcentaje de adiciones dentro de cada grupo, en el caso de las probetas tipo edificación también se puede observar aunque de forma menos clara, entre otras cosas por el menor número de tipos de cementos utilizados. En los grupos de adiciones de puzolana, probetas 6 y 7, y de ceniza volante, probetas 9 y 10, sí se observa claramente este aumento de la profundidad con la cantidad de adiciones.

En las probetas de tipo obra civil no se aprecia una división clara por tipo de adiciones, es decir, no se puede decir que un grupo de probetas fabricadas con una adición concreta tenga mayor o menor profundidad que otro, ya que dentro de cada grupo las profundidades varían también en función del porcentaje de adiciones. En las probetas tipo edificación, sin embargo, sí se puede afirmar que los grupos de probetas fabricadas con cementos con escoria y con puzolana son los dos que mayor profundidad de carbonatación presentan al cabo de un año.

Las probetas de hormigón fabricadas con cementos sin adiciones 1 y 2 presentan un comportamiento muy similar en cuanto a la profundidad de carbonatación en cada uno de los ambientes, tanto las de a/c 0,6 como las de a/c 0,45, es decir, el hecho de que un cemento sea resistente a sulfatos y el

otro no resistente, no parece que tenga un efecto en la profundidad de carbonatación.

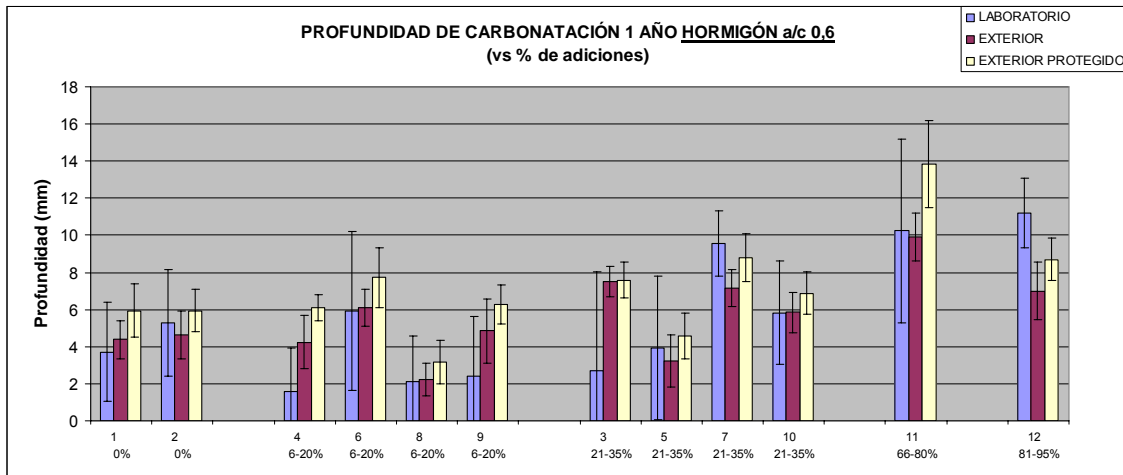


Figura 32. Profundidad de carbonatación a 1 año probetas de hormigón a/c 0,6 en función de los porcentajes de adiciones.

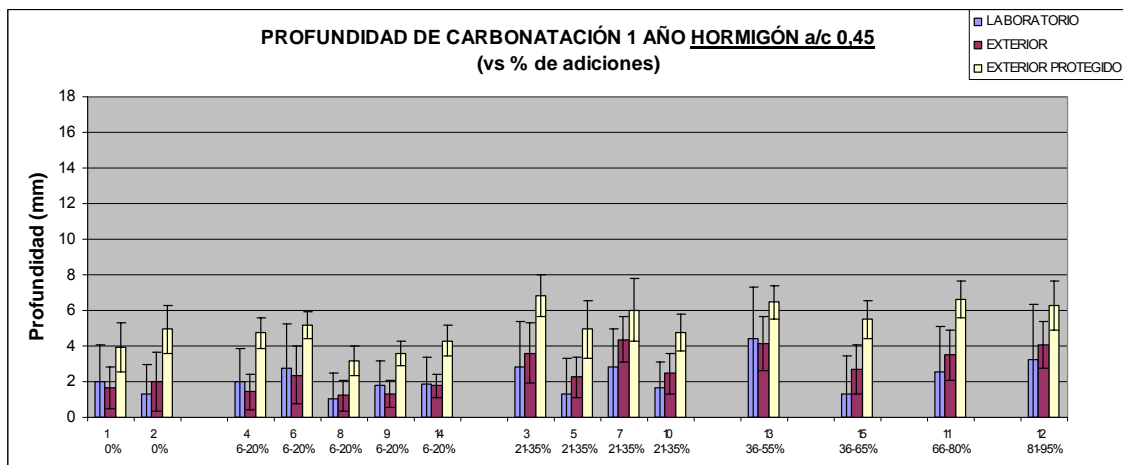


Figura 33. Profundidad de carbonatación a 1 año probetas de hormigón a/c 0,45 en función de los porcentajes de adiciones.

En las figuras 32 y 33 se encuentran representadas las profundidades de carbonatación en función del porcentaje de adiciones del cemento. De forma general puede decirse que a mayor cantidad de adiciones, mayor profundidad de carbonatación. Las probetas de tipo obra civil (Fig. 33) pueden dividirse en dos grupos, uno de ellos con porcentajes de adiciones inferiores al 20%, y otro con porcentajes de adiciones mayores del 20%. La mayoría de las probetas pertenecientes al grupo con porcentajes menores del 20% presentan menor profundidad que las probetas fabricadas con cementos con porcentajes de

adiciones mayores del 20%.

En las probetas de tipo edificación (Fig. 32) puede decirse algo similar. Aquéllas fabricadas con cementos con porcentajes de adiciones inferiores al 20% presentan menor profundidad que las fabricadas con cementos con porcentajes de adiciones superiores al 66%. Las probetas con porcentajes de adiciones intermedios presentan comportamientos variables.

Las fotografías de las probetas de hormigón sometidas al ensayo de coloración por fenolftaleína se encuentran en los anejos.

En las figuras 34 y 35 se encuentran representadas las velocidades de carbonatación respectivas de los hormigones tipo edificación y tipo civil.

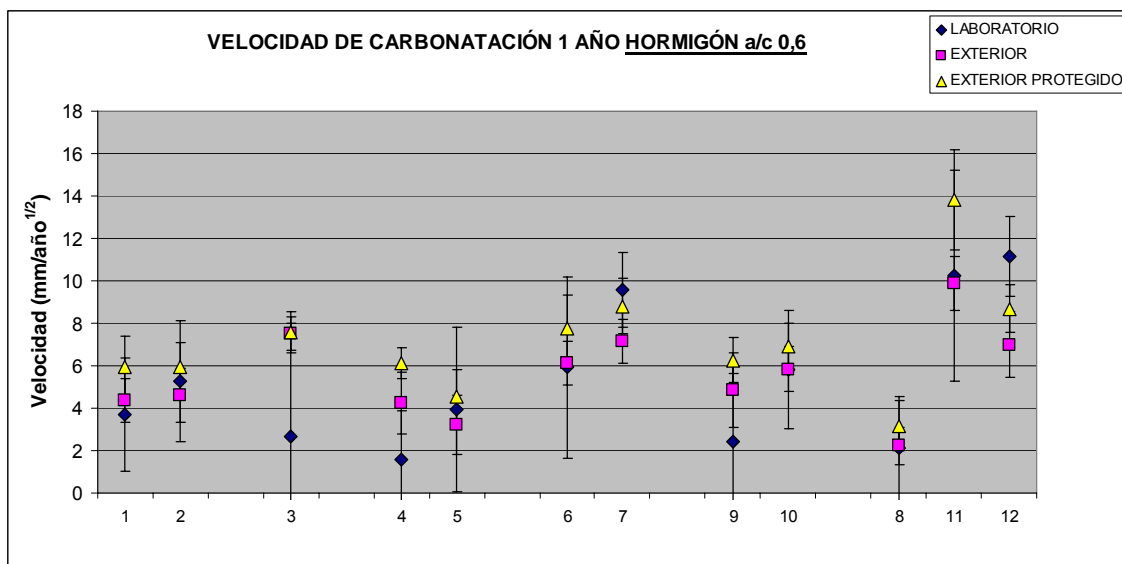


Figura 34. Velocidad de carbonatación a 1 año probetas de hormigón a/c 0,6.

En las probetas tipo edificación (Fig. 34) la mayoría de las velocidades se encuentran entre 2 y 8 mm/año^{1/2}. Se aprecia claramente mayor velocidad en las probetas que se mantuvieron en el exterior protegido que en los otros dos ambientes.

En las probetas tipo civil (fig. 35) la mayoría de las velocidades se encuentran entre 2 y 6 mm/año^{1/2}, sobresaliendo también las probetas que permanecieron en el exterior protegidas de la lluvia.

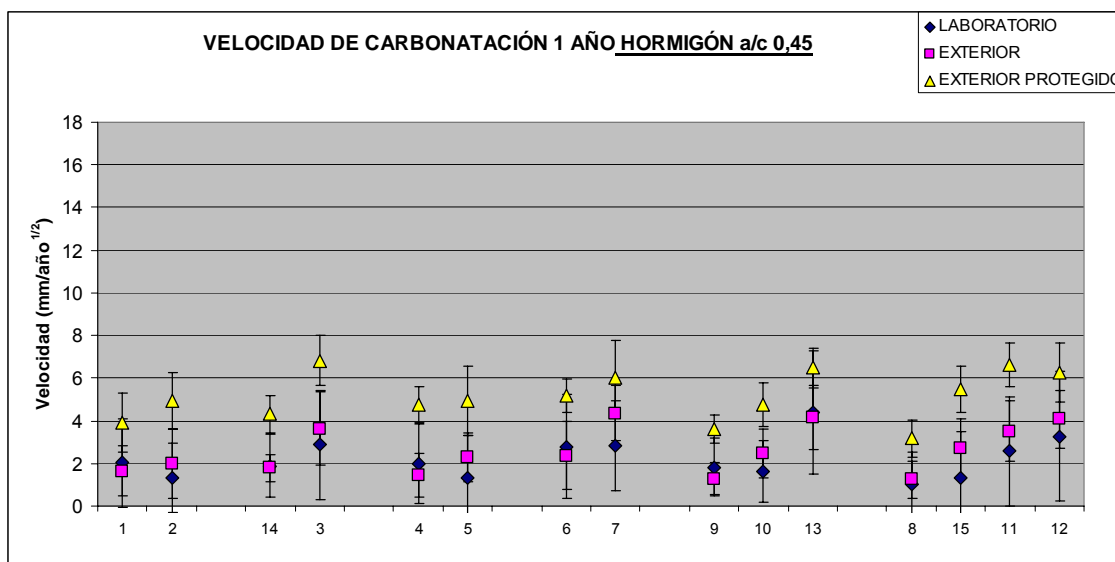


Figura 35. Velocidad de carbonatación a 1 año probetas de hormigón a/c 0,45.

Como ya se ha dicho para las profundidades, las velocidades de carbonatación de las probetas tipo civil son considerablemente menores que las de las probetas tipo edificación.

La comparación entre las probetas de pasta y las de hormigón resulta complicada dado que muchas de las probetas de pasta alcanzaron su máxima profundidad de carbonatación al cabo del año. Considerando solamente los valores de aquéllas que no alcanzaron esta profundidad máxima se pueden comparar algunos valores. Las probetas de pasta fabricadas con relación a/c 0,6 presentan menor velocidad de carbonatación que las probetas de hormigón fabricadas con esa misma relación a/c. Se trata de las probetas denominadas 1, 2, 4, 5, 6, 8 y 9 del exterior no protegido, que son, como ya se ha dicho las únicas que no presentan profundidad total de carbonatación. Sólo en la probeta 5 el valor de la velocidad es similar en ambos casos, pasta y hormigón; en el resto de las probetas la velocidad en las pastas es significativamente menor que en los hormigones.

En cuanto a las probetas fabricadas con relación a/c 0,45 no se puede decir exactamente lo mismo. En algunos casos la velocidad de carbonatación de las probetas de pasta sí es menor que la de las probetas de hormigón, como es el caso de las probetas del exterior 1, 7, 12 y 13; sin embargo, en el resto de las probetas que no llegan a la profundidad máxima no ocurre lo mismo, siendo la velocidad de las probetas de pasta similar o mayor que la de las de hormigón.

4.2.3 Hormigones de probetas antiguas

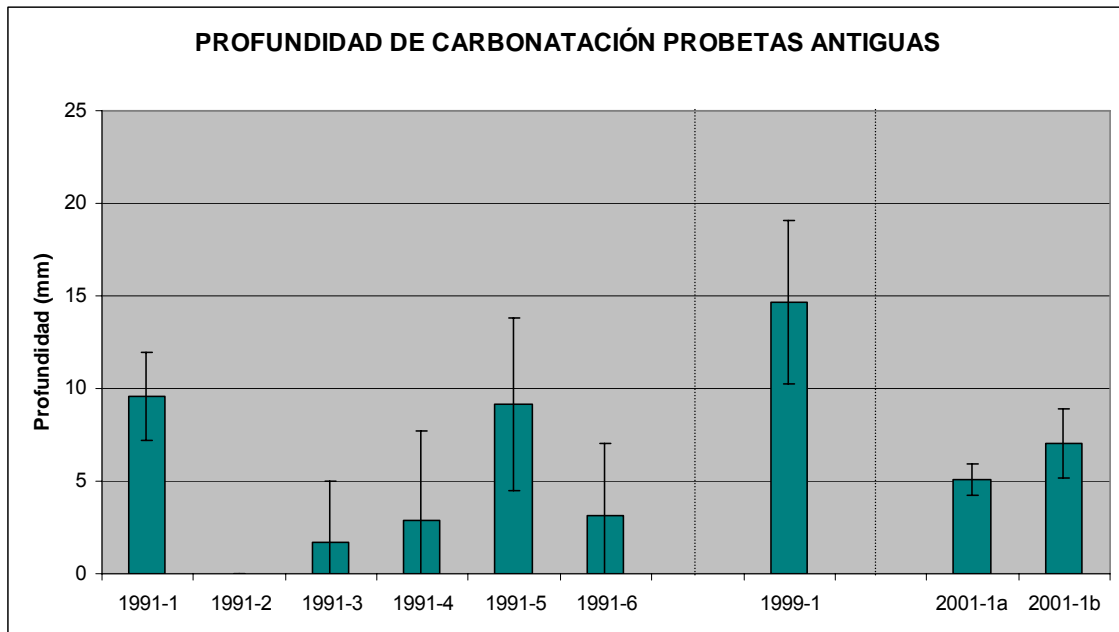


Figura 36. Profundidad de carbonatación probetas antiguas a diferentes edades.

En la figura 36 se encuentran representadas las profundidades de carbonatación medidas en las probetas antiguas descritas en el Desarrollo Experimental a diferentes edades.

Es importante resaltar que, después del ensayo de coloración por fenolftaleína, en ninguna de las probetas fabricadas en 1991 apareció incolora la parte carbonatada, sino que en todos los casos esta parte presentaba una coloración ligeramente rosada, como ya se ha dicho, indicativa del descenso de pH, pero no por debajo de 8.

En esta gráfica se aprecia claramente la influencia de la calidad del hormigón en la carbonatación. Algunos de los hormigones fabricados en 1991, es decir, con 17 años en el momento del ensayo, presentan menor profundidad de carbonatación que alguno de los hormigones fabricados posteriormente. La probeta de hormigón fabricada en 1999, es decir, con 9 años a la edad de ensayo, presenta mayor profundidad que cualquiera de las probetas de 17 años. Esta probeta de 1999 se fabricó con adiciones de microsílíce y ceniza volante, las mismas adiciones que la probeta 1991-6. La mayor diferencia entre ambas dosificaciones es la cantidad de ceniza volante, que en el caso de la probeta de 1999 es más del doble de la existente en la probeta 1991-6.

Las dos probetas fabricadas en 2001, con 7 años a la edad de ensayo, presentan mayor profundidad que cuatro de las probetas fabricadas diez años

antes. Estas dos probetas de 2001 son muy interesantes ya que, como se ha dicho en el desarrollo experimental, fueron fabricadas a partir de un hormigón que se utilizó para construir una vivienda, es decir, se trata de un hormigón muy representativo del utilizado en edificación en lugares alejados de la costa, en este caso, en la ciudad de Madrid.

Dentro del grupo de las probetas fabricadas en 1991, es remarcable el caso de la probeta denominada 1991-2, fabricada con cemento sin adiciones y con 395 kg de cemento por m³ de hormigón, el cual presenta una profundidad de carbonatación nula a la edad del ensayo. Del resto de las probetas, aquella que presenta menor profundidad de carbonatación, inferior a 2 mm, es la otra probeta fabricada con cemento sin adiciones, la 1991-3. La diferencia de esta probeta con la 1991-2 es la cantidad de cemento por m³ de hormigón, que en el caso de la probeta 1991-3 es de 300 kg. Las probetas denominadas 1991-1 y 1991-5, fabricadas ambas con la misma dosificación, la primera con adiciones de ceniza volante de alto contenido en CaO y la segunda con cenizas de bajo contenido en CaO, presentan una profundidad de carbonatación muy similar, alrededor de 9 mm, y son las que mayor profundidad alcanzan dentro del grupo de 1991. Las otras dos probetas fabricadas en 1991, denominadas con los números 4 y 6, y fabricadas ambas con cementos con humo de sílice, presentan profundidades parecidas, ligeramente superior la de la probeta 6, que además de humo de sílice contiene adición de ceniza volante.

En resumen, de estas seis probetas de 17 años, aquellas que presentan menor profundidad de carbonatación son las fabricadas con cemento sin adiciones. A su vez, cuanto mayor es el contenido de cemento por m³ de hormigón, menor es la profundidad de carbonatación. En cuanto a las adiciones, el hecho de incluir cenizas volantes de alto o de bajo contenido en CaO no modifica prácticamente nada la profundidad. Por otro lado, sustituyendo las cenizas por humo de sílice, se consigue reducir la profundidad.

Las fotografías de las probetas antiguas sometidas al ensayo de coloración por fenolftaleína se encuentran en los anejos.

En la gráfica de la figura 37 están representadas las velocidades de carbonatación de las probetas antiguas calculadas, como en los casos anteriores, a partir de la ecuación $x = k \cdot \sqrt{t}$. La mayoría de las probetas tienen

una velocidad inferior a $3 \text{ mm/año}^{1/2}$, no llegando cuatro de las probetas fabricadas en 1991 a $1 \text{ mm/año}^{1/2}$. La probeta fabricada en 1999 es la que presenta mayor velocidad de carbonatación, cercana a $5 \text{ mm/año}^{1/2}$.

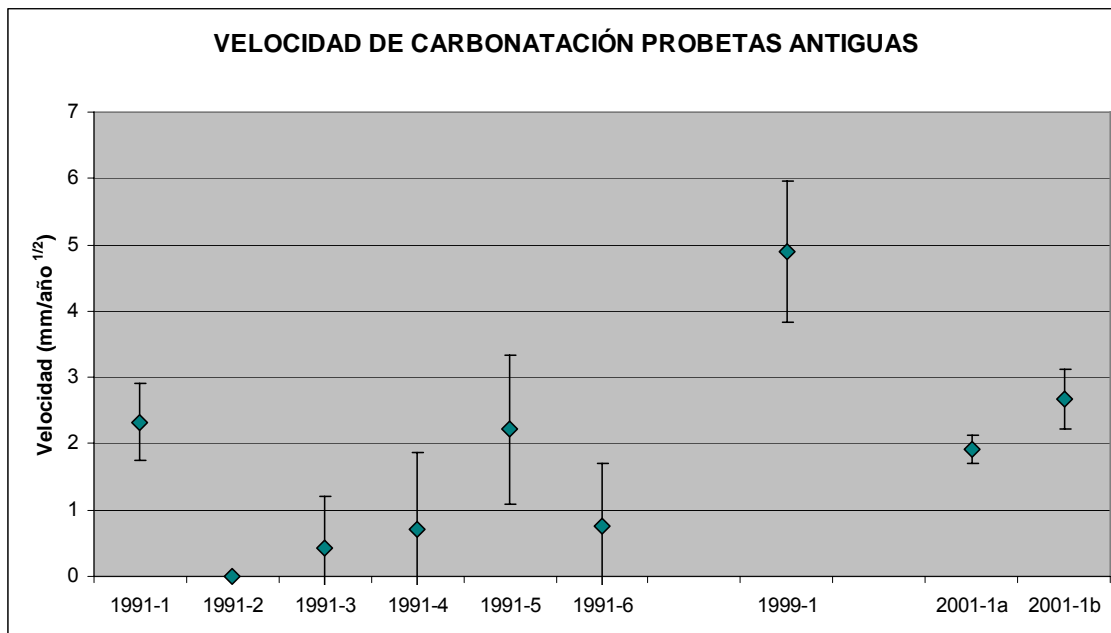


Figura 37. Velocidad de carbonatación probetas antiguas.

En cuanto a las estructuras antiguas, del Hipódromo de la Zarzuela y de las Costillas del IETcc, no se tienen datos de profundidad de carbonatación ya que las muestras extraídas no son suficientemente grandes ni representativas como para poder realizar el ensayo de coloración por fenolftaleína adecuadamente.

4.2.4 Datos de la bibliografía

En la bibliografía se encuentran abundantes estudios que proporcionan datos de profundidades de carbonatación medidas mediante el método de coloración por la disolución de fenolftaleína. Dado que en este trabajo se ha utilizado este ensayo de medida de profundidad para relacionarlo con las medidas de CO_2 absorbido o CaCO_3 formado, en este apartado se presentan sólo datos de algunos de los autores mencionados en la Introducción que han estudiado la carbonatación desde el punto de vista de la reacción del CO_2 .

Houst et al [25] estudiaron la carbonatación de morteros preparando probetas prismáticas de dimensiones $400 \times 400 \times 70 \text{ mm}^3$ con seis dosificaciones diferentes, que se muestran en la tabla 10.

a/c	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
Cemento	405	400	398	396	393	391
Árido	1853	1726	1611	1498	1383	1271
Agua	162	200	239	277	314	352
Aire	9	20	25	30	37	43
Densidad bulk	2420	2326	2248	2171	2090	2014

Tabla 10. Dosificación morteros [25].

El cemento utilizado fue CEM I suizo de Eclépens. Después de curarlas 28 días en agua y mantenerlas 14 meses en laboratorio (20-25°C y HR<50%), cortaron rodajas de 100x400x70 mm³ y las colocaron en el exterior con una inclinación de 45° de forma que una de las caras de mayor área estuviera expuesta a la lluvia y la otra protegida. Así las mantuvieron cuarenta meses y medio.

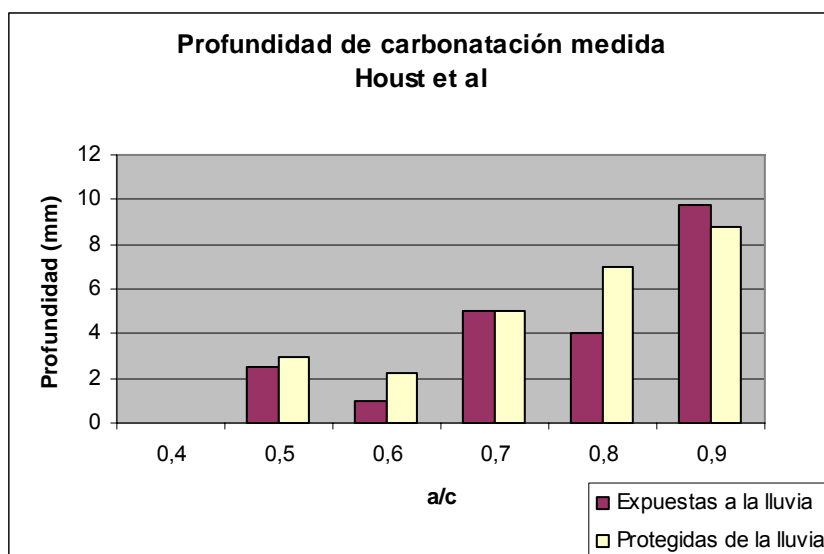


Figura 38. Profundidades de carbonatación de [25].

En la figura 38 se encuentran representadas las profundidades medidas. En la probeta fabricada con relación a/c 0,4 no fue posible medir la profundidad ya que presentaba islas no carbonatadas en zonas carbonatadas, debido, según Houst, a un compactación incompleta y a un deterioro inducido por retracción autógena. Como puede observarse en la gráfica, las partes protegidas de la lluvia presentan una mayor profundidad de carbonatación que aquellas expuestas a la lluvia. En cualquier caso la profundidad de carbonatación

después de tres años y cuatro meses y medio no supera los diez milímetros ni siquiera en las probetas fabricadas con relaciones a/c 0,9.

Parrott [23] comparó la influencia de la humedad relativa en la carbonatación de rodajas obtenidas de probetas de pasta de $18 \times 18 \times 100 \text{ mm}^3$ fabricadas con seis dosificaciones diferentes. En el artículo sólo se encuentran representados los datos de profundidad de carbonatación de las probetas fabricadas con una de las dosificaciones y sometidas a 7 atmósferas, cada una con humedad relativa diferente. Estas probetas se fabricaron con cemento Pórtland y con relación a/c 0,59. Después de curarlas durante 3 días cortaron rodajas de 3 mm de ancho y 18 mm^2 de base y las dejaron en agua saturada en cal durante 7 días, después de lo cual las colocaron en desecadores a las 7 humedades relativas elegidas y las mantuvieron ahí durante 21 días. A partir de entonces, en esos mismos desecadores fueron introduciendo aire acondicionado a la humedad relativa correspondiente. En estas condiciones mantuvieron las probetas durante cinco semanas.

A pesar de medir la profundidad de carbonatación, los ensayos de Termogravimetría, como se explica más adelante, fueron realizados tomando la probeta entera como muestra, es decir, incluyendo parte carbonatada y la no carbonatada.

En la figura 39 se encuentran representados los valores medidos de profundidad en función de la humedad relativa de la atmósfera.

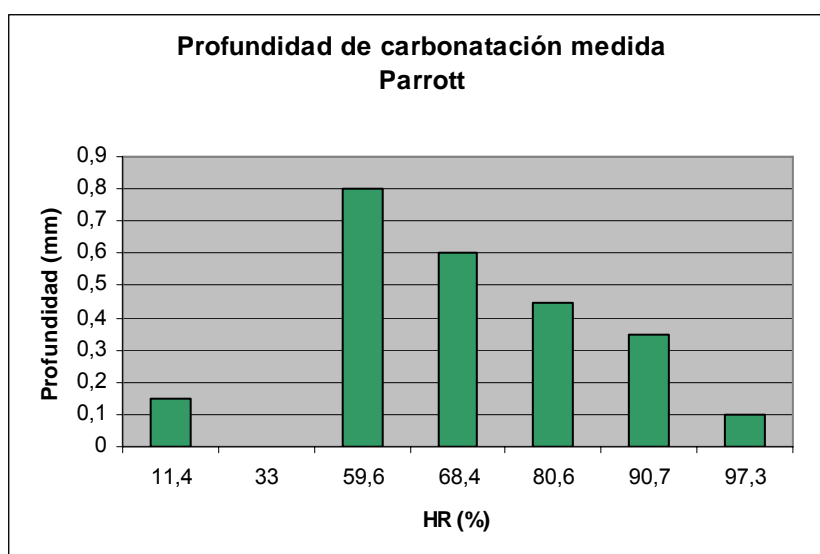


Figura 39. Profundidades de carbonatación de [23].

En este caso se observa una profundidad máxima de 0,8 mm a humedades relativas cercanas al 60%. Para humedades muy altas y muy bajas la profundidad es prácticamente nula.

En una estructura real de hormigón expuesta al aire durante 36 años, Parrott et al [21] midieron profundidades de carbonatación en partes de la estructura exteriores e interiores. Los valores medios de estas medidas se encuentran en la figura 40. En este caso la profundidad de carbonatación medida es considerablemente mayor en el exterior que en el interior. Después de 36 años la parte exterior presenta una profundidad de más de 35 mm, mientras que la interior no llega a los 25 mm.

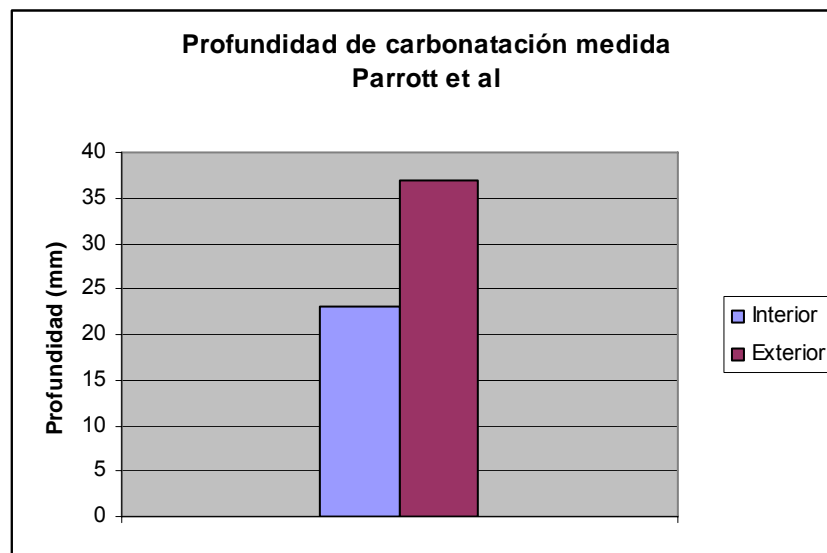


Figura 40. Profundidades de carbonatación de [21].

En la figura 41 se encuentran representados los valores de profundidad de carbonatación de los autores mencionados. Dado que los tres grupos de valores corresponden a condiciones diferentes y a tipos de probetas diferentes, no se pretende correlacionar unos con otros, sin embargo, esta gráfica sí puede dar una idea general de la evolución de la profundidad de carbonatación en función del tiempo, independientemente de las condiciones de la exposición y del tipo de probeta o estructura.

Asimismo en la figura 42 está representadas las velocidades de carbonatación de las probetas y estructuras anteriores, calculadas a partir de la ecuación

$x = k \cdot \sqrt{t}$. Como puede observarse en esta gráfica, ninguna de las velocidades supera los 7 mm/año^{1/2}.

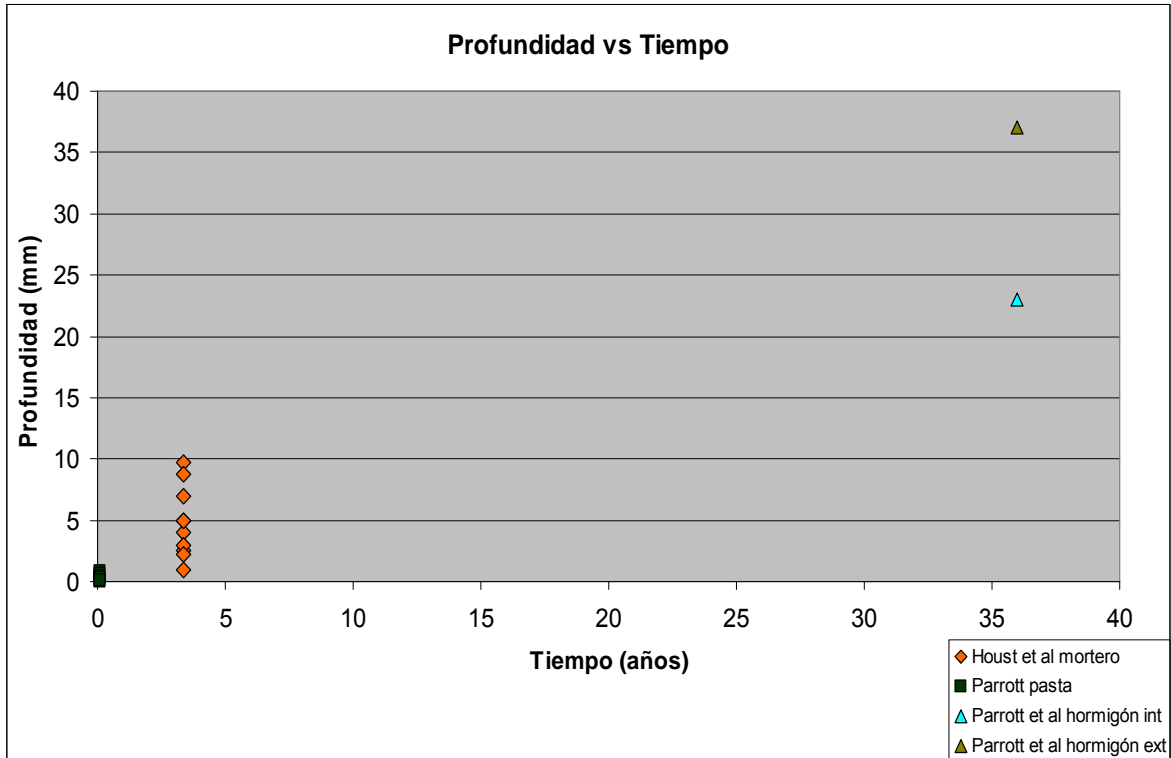


Figura 41. Profundidades de carbonatación de [21,23,25].

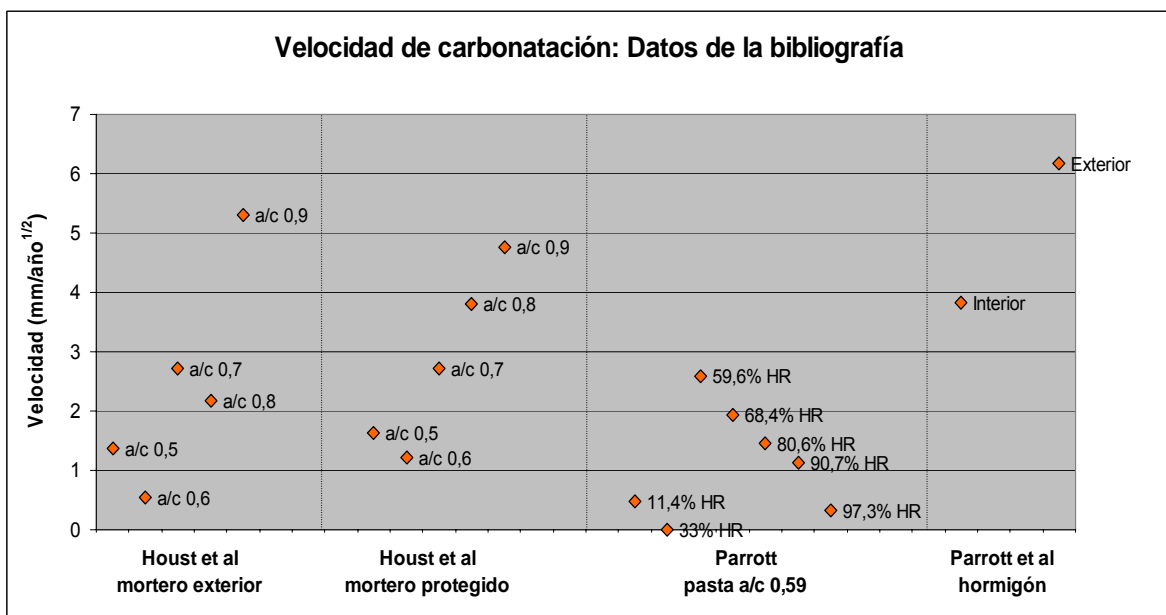


Figura 42. Velocidades de carbonatación de [21,23,25].

4.3 Cantidades de CO₂ combinadas

En este apartado se muestran los resultados obtenidos más relevantes relacionados con el objetivo principal de este estudio. Un análisis más exhaustivo de las curvas termogravimétricas y de la información complementaria que de ellas se puede obtener se realizó en [44].

Asimismo en [44] se explican las diferentes formas de determinar el rango de temperatura en el cual ocurre la descomposición del carbonato cálcico en óxido de calcio y dióxido de carbono. Para este estudio se ha decidido tomar el mismo rango de temperatura fijo para todas las muestras dado que todas fueron ensayadas en el mismo equipo y en las mismas condiciones, y dado que se ha comprobado la coherencia de los resultados.

4.3.1 Pastas de cemento fabricadas para el estudio

En las gráficas de las figuras 43 y 44 se encuentran representados los porcentajes de CO₂ absorbidos en 1 año en las pastas fabricadas con relación a/c 0,6 y 0,45 respectivamente.

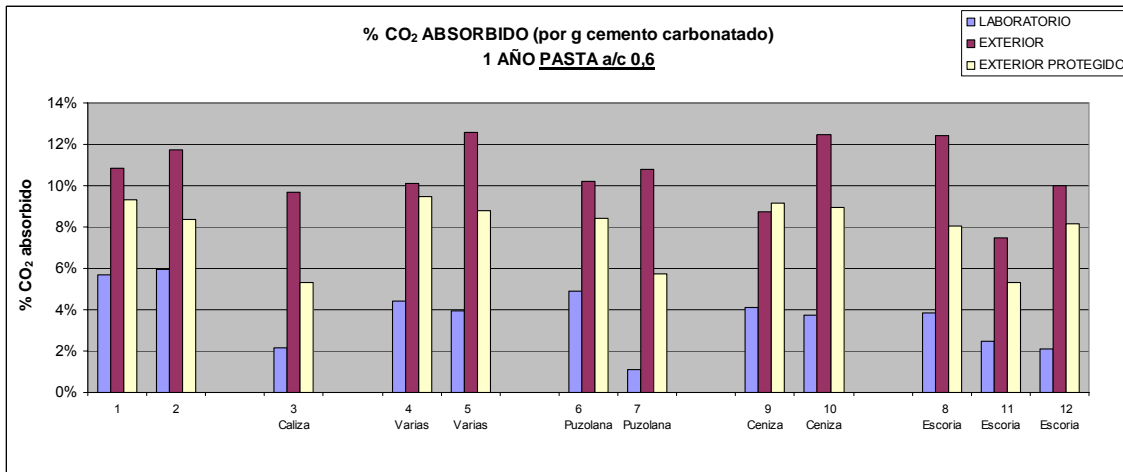


Figura 43. Cantidades de CO₂ absorbidas probetas de pasta a/c 0,6.

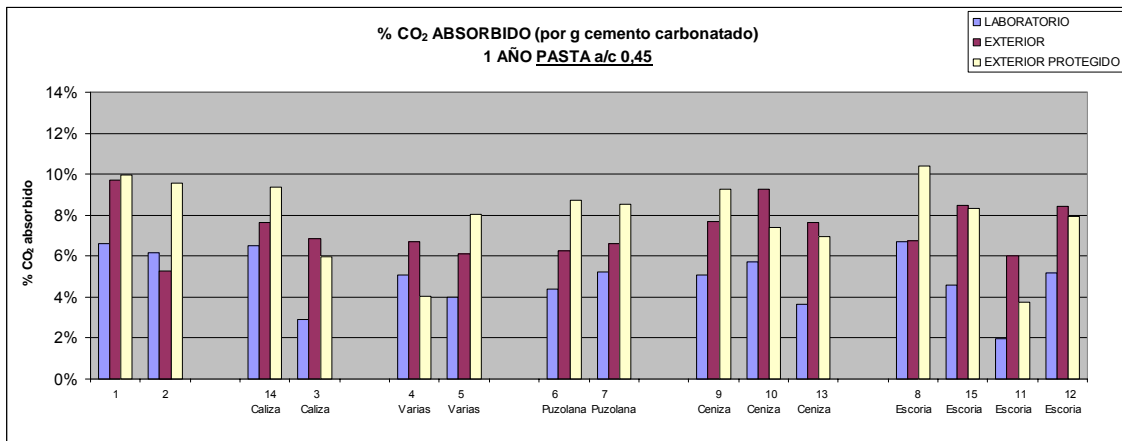


Figura 44. Cantidades de CO₂ absorbidas probetas de pasta a/c 0,45.

El comportamiento de las probetas de a/c 0,6 (Fig. 43) es muy homogéneo en cuanto a la influencia del ambiente en la capacidad de absorción. Se observa claramente que las probetas que menos CO₂ absorben son aquellas que permanecieron en el laboratorio, no alcanzando valores superiores al 6%. Por el contrario, las que más absorben son las del exterior no protegido de la lluvia las cuales llegan hasta valores de absorción de 12 g de CO₂ por cada 100 gramos de cemento en la zona carbonatada. Las probetas que permanecieron en el exterior protegidas de la lluvia absorben entre un 5 y un 10%. Sólo en un caso, tipo 9 con ceniza volante, las probetas del exterior protegido absorbieron más que las del exterior no protegido.

En las probetas de a/c 0,45 (Fig. 44) no encontramos exactamente la misma tendencia. En la mayoría de los casos son también las probetas del laboratorio las que menos CO₂ absorben, con excepción de la probeta 2 sin adiciones y de la 4 con ceniza y caliza. Sin embargo, ahora las probetas que más absorben son en la mitad de los casos las del exterior protegido (probetas 1, 2, 5, 6, 7, 8, 9 y 14) y en la otra mitad las del exterior no protegido (3, 4, 10, 11, 12, 13 y 15).

4.3.2 Hormigones fabricados para el estudio

En las gráficas de las figuras 45 y 46 se encuentran representados los porcentajes de CO₂ absorbidos en 1 año en las pastas fabricadas con relación a/c 0,6 y 0,45 respectivamente.

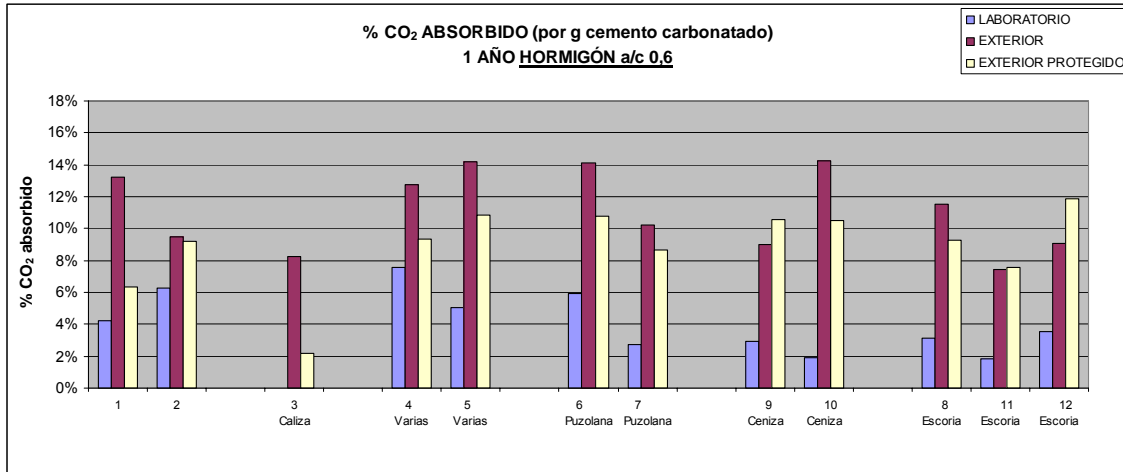


Figura 45. Cantidades de CO₂ absorbidas probetas de hormigón a/c 0,6.

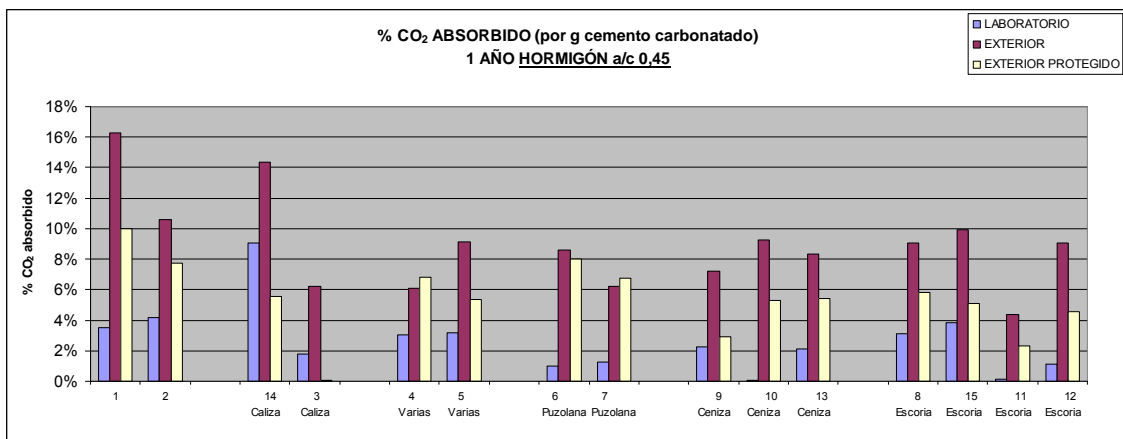


Figura 46. Cantidades de CO₂ absorbidas probetas de hormigón a/c 0,45.

El comportamiento de los dos grupos de probetas de hormigón, de a/c 0,6 (Fig. 45) y de a/c 0,45 (Fig. 46) es similar al de las probetas de pasta de a/c 0,6 en lo que respecta a los ambientes. En prácticamente todos los casos, es en el laboratorio donde menos absorben y en el exterior no protegido de la lluvia donde más absorben.

En las probetas de a/c 0,6 (Fig. 45) en el laboratorio se alcanzan valores del 7%. En el exterior protegido los valores varían entre el 2% y el 11%. Por último, en las probetas del exterior no protegido los valores encontrados son superiores al 7% e inferiores al 15%.

En las probetas de hormigón de a/c 0,45 (Fig.46) también las probetas del laboratorio son las que menos CO₂ absorben, la mayoría de ellas con valores inferiores al 4%. Las probetas del exterior no protegido absorben entre un 4 y 16% de CO₂, encontrándose la mayoría de los valores alrededor del 7%. Las probetas del exterior protegido absorben valores entre el 2 y el 10% de CO₂.

En general, salvo contadas excepciones, las probetas de hormigón fabricadas con relación a/c 0,45 absorben menos CO₂ que las probetas fabricadas con relación a/c 0,6.

4.3.3 Hormigones de probetas y estructuras antiguas

Como ya se ha comentado en el Desarrollo Experimental, tanto en las probetas como en las estructuras antiguas, en las cuales no se pudo realizar el ensayo de Termogravimetría a la edad de 28 días, se consideró una cantidad inicial de carbonato cálcico presente en el cemento equivalente a un 5% de CO₂ por gramos de cemento, la cual se tomó como referencia para restarla de las cantidades de carbonato cálcico obtenidas a las edades de ensayo. Se ha supuesto el valor de 5% a partir de resultados previos obtenidos en otras probetas ensayadas a 28 días. Esta cantidad inicial puede ser debida al filler calizo presente en el cemento y/o a la presencia de una pequeña parte de árido fino calizo, así como a una posible carbonatación previa del cemento anhidro antes de realizar la mezcla o a una carbonatación posterior de las muestras ya molidas para los ensayos de Termogravimetría.

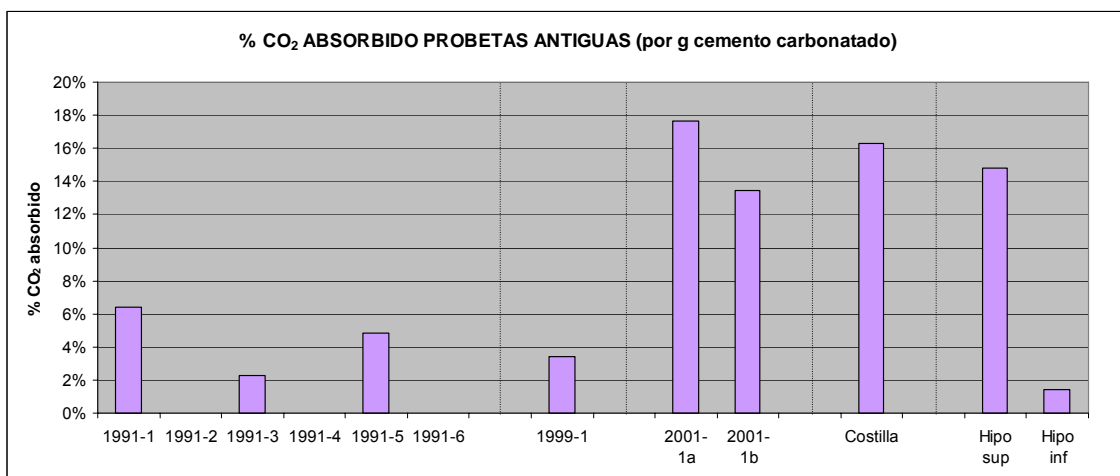


Figura 47. Cantidades de CO₂ absorbidas probetas y estructuras antiguas.

En la figura 47 están representadas las cantidades de CO₂ absorbidas en la parte carbonatada de las probetas y estructuras antiguas.

En el primer grupo de probetas fabricadas en 1991 tres de las seis no han absorbido nada de CO₂ durante el tiempo de exposición. Se trata de las probetas 2, 4 y 6. La número 2 sin adiciones tenía una profundidad nula, y por lo tanto se considera que no ha absorbido nada, sin embargo, las probetas 4 y 6 fabricadas con cemento con humo de sílice sí tenían cierta profundidad de carbonatación. Este resultado puede parecer extraño dado que la fenolftaleína en esa zona indicaba una cierta bajada del pH; sin embargo, esta pequeña bajada de pH no tiene por qué implicar una cantidad significativa de CO₂ combinada, puede tratarse de una cantidad insignificante comparada con el 5% inicial que se ha supuesto para todas las muestras antiguas. Las otras tres probetas de 17 años que sí absorben CO₂ no llegan al 7%. Las probetas fabricadas con ceniza volante son las que mayor cantidad de CO₂ absorben. La probeta fabricada en 1999 ha absorbido menos del 4% de CO₂ por gramo de cemento carbonatado en nueve años. Las probetas fabricadas en 2001 con un hormigón de edificación tipo han absorbido entre 13 y 18% de CO₂ en siete años.

En la muestra de Costilla ensayada se encontró una cantidad de 16,3% de CO₂ absorbido a lo largo de unos 57 años. Como ya se ha indicado en el Desarrollo Experimental las Costillas fueron pintadas y reparadas en varias ocasiones y no se puede tener certeza de que la muestra tomada hubiera estado expuesta siempre desde su construcción. Por último, las dos muestras del Hipódromo presentan cantidades de CO₂ absorbidas muy dispares, en la parte superior alrededor del 15%, y en la inferior menor del 2%.

4.3.4 Datos de la bibliografía

En las gráficas siguientes se encuentran representados los datos de absorción de CO₂ encontrados en la bibliografía, tanto de pasta y de mortero como de hormigón.

En primer lugar se muestran los resultados derivados del trabajo de Pihlajavaara et al [20] de las cantidades de CO₂ absorbidas por pastas de cemento fabricadas con dos relaciones a/c y aclimatadas y carbonatadas en cámaras con dos humedades relativas diferentes durante dos años y medio (Fig. 48). Los resultados de CO₂ absorbido publicados por Pihlajavaara están expresados por peso de muestra a 1000°C, es decir, al final del ensayo de Termogravimetría. Para pasarlos a gramos de CO₂ por gramos de muestra

inicial se ha supuesto una pérdida total de peso en el ensayo de Termogravimetría del 25%, similar a la obtenida en los resultados de las probetas fabricadas para este estudio. A continuación para expresar los resultados por gramos de cemento se utilizó la relación a/c de las probetas. Como no se conoce la cantidad de agua en el momento del ensayo, no se pueden realizar los mismos cálculos que se explican en el Desarrollo Experimental. En este caso las muestras son fracciones de tamaño entre 0,25 y 1 mm, y los ensayos de Termogravimetría se realizaron de las muestras enteras, dado que probablemente después de 2,5 años en esas muestras no se diferenciaba una parte carbonatada y otra sin carbonatar.

En la gráfica de la figura 48 están representados estos valores deducidos de los de Pihlajavaara. Como puede observarse las probetas de a/c 0,3 absorben menos que las de a/c 0,45. Asimismo las probetas que se mantuvieron a una humedad relativa del 40% absorben menos que las que se expusieron a una humedad del 70%. Los valores de las cuatro muestras ensayadas se encuentran entre el 14% y el 35% de CO_2 absorbido.

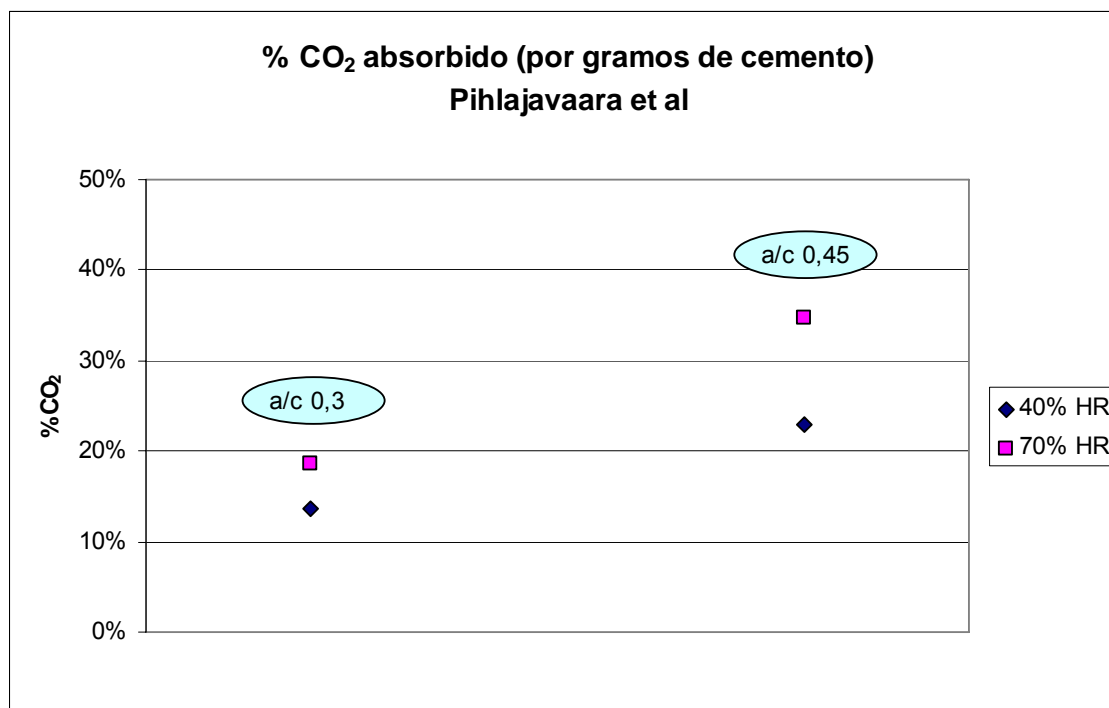


Figura 48. Cantidades de CO_2 absorbidas, calculadas a partir de [20].

A continuación se muestran los valores derivados de los obtenidos por Gaztañaga en su tesis doctoral [24], donde compara la absorción de CO_2 de tres pastas de cemento de relación a/c 0,4 fabricadas con tres tipos de

cemento diferentes. Las probetas estuvieron expuestas en atmósfera interior con HR de 40-50% durante cuarenta meses y medio. Al igual que en el caso anterior de Pihlajavaara, los resultados de absorción están expresados respecto al peso de la muestra a 1000°C al final del ensayo de Termogravimetría. Para obtener los resultados respecto al peso inicial de muestra se han realizado las mismas suposiciones y se ha utilizado también la relación a/c para poder expresar los resultados por gramos de cemento. También en este caso los ensayos se realizaron de las probetas enteras, parte carbonatada y parte no carbonatada, de dimensiones 10x10x60 mm³. En todo caso, las cantidades de CO₂ absorbidas en la parte carbonatada serían iguales o superiores a las absorbidas en la probeta entera. Como puede observarse en la gráfica de la figura 49 las dos probetas fabricadas con cemento CEM I absorben alrededor del 10% de CO₂, más del doble de lo que absorbe la probeta fabricada con cemento aluminoso. De nuevo en este caso se comprueba el hecho de que la resistencia o no a sulfatos no influye en la capacidad de absorción de CO₂.

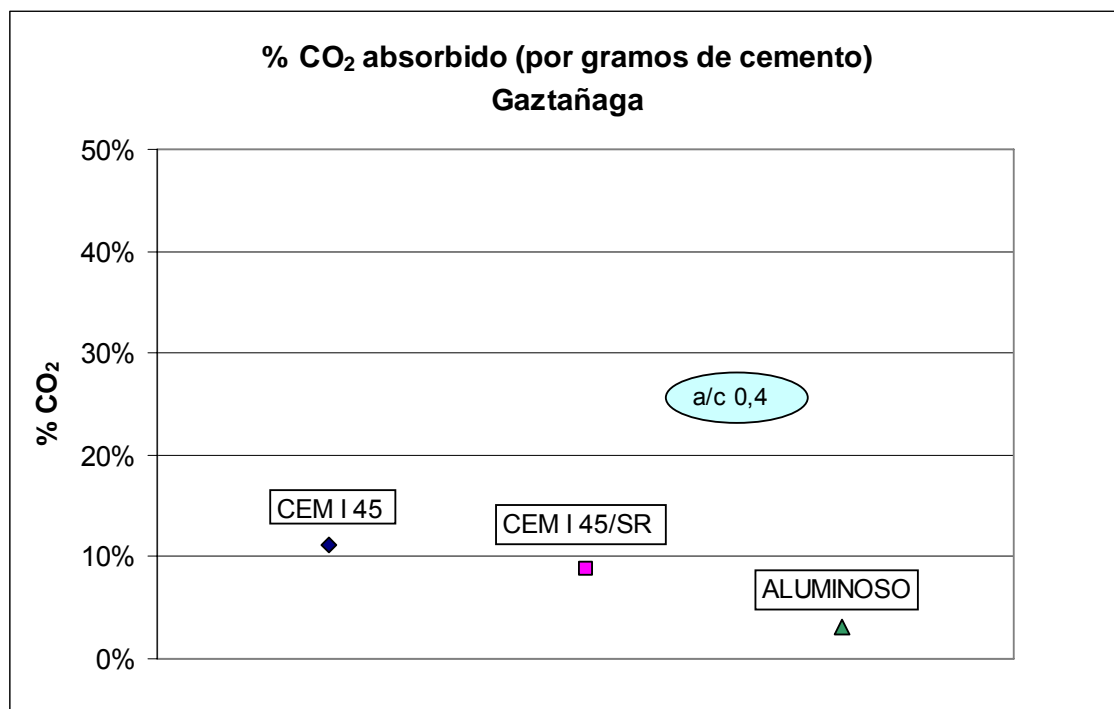


Figura 49. Cantidades de CO₂ absorbidas, calculadas a partir de [24].

Como ya se ha comentado en la Introducción y en la parte de resultados de las profundidades de carbonatación, Parrott publicó un trabajo en el cual comparaba la carbonatación de probetas de pasta fabricadas con seis

dosificaciones distintas y expuestas a atmósferas con humedades diferentes durante 5 semanas. Aunque de profundidad de carbonatación sólo mostraba los resultados de una de las dosificaciones, de las cantidades de CO_2 absorbidas sí da los datos de todas las dosificaciones. También es este caso, al igual que ocurría en los dos anteriores, los resultados están expresados por gramos de pasta a 1000°C , de forma que se realizaron las mismas suposiciones y cálculos para obtener los datos de absorción de CO_2 por gramos de cemento. Y también en este caso el ensayo de Termogravimetría se realizó con muestras de las probetas enteras, de tamaño $3 \times 18 \times 18 \text{ mm}^3$. Los valores de absorción en la zona carbonatada, por tanto, serán iguales si está todo carbonatado, o superiores si hay una zona no carbonatada.

En la gráfica de la figura 50 están representados los valores de absorción de CO_2 de las probetas fabricadas con cementos sin adiciones en las diferentes atmósferas. En la figura 51 se encuentran los valores de las probetas fabricadas con cemento con adiciones, de ceniza volante y de escoria.

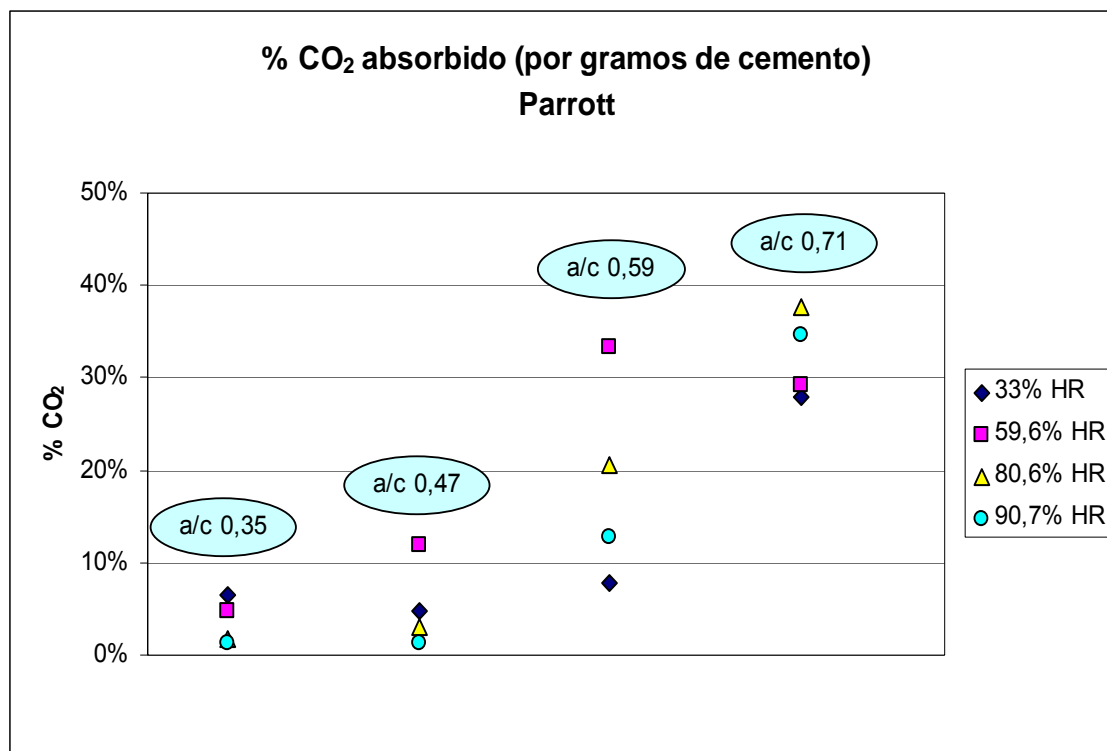


Figura 50. Cantidades de CO_2 absorbidas, calculadas a partir de [23].

Las probetas fabricadas con cemento sin adiciones con a/c 0,59 alcanzan valores de absorción de más del 30% de CO_2 en atmósfera de HR del 60%. Las probetas fabricadas con relaciones a/c 0,47 no superan el 15% de

absorción en la atmósfera de 60% HR, que es donde más absorben.

Las probetas fabricadas con relación a/c 0,59 con cemento con adiciones (Fig. 51), tanto con ceniza volante como con escoria, absorben cantidades de CO₂ similares para humedades superiores al 50% HR, alrededor del 20%. Para humedades del 33% la absorción de CO₂ en el caso de la probeta con escoria es de alrededor del 5% y para la probeta con ceniza volante del 10%.

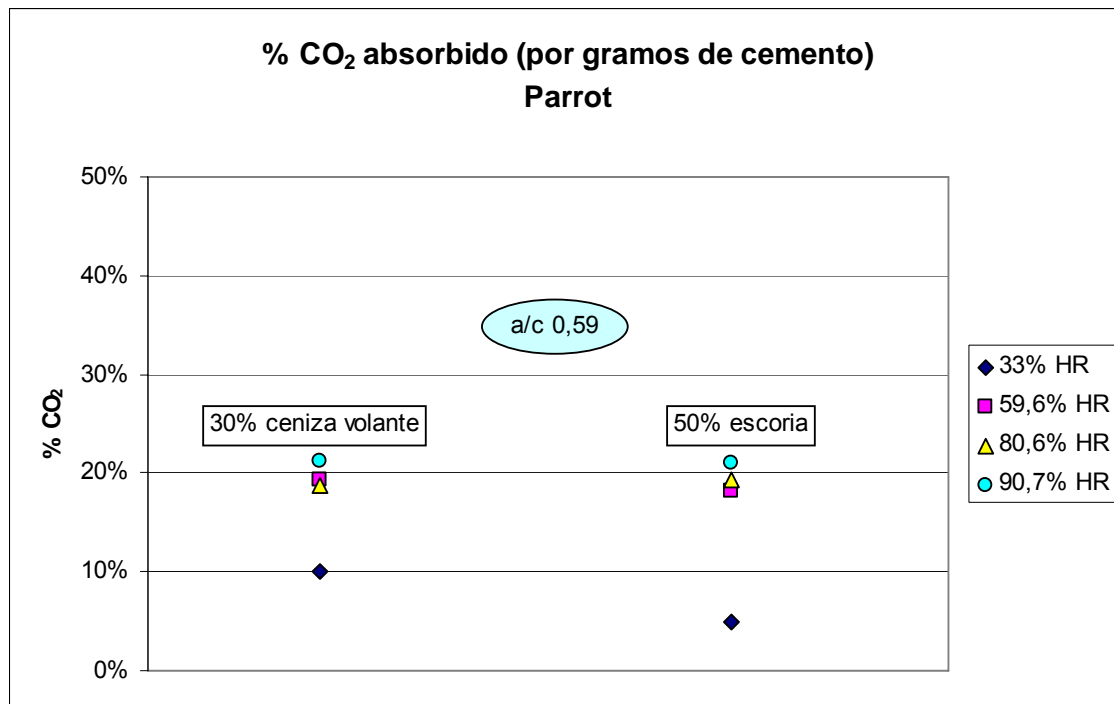


Figura 51. Cantidades de CO₂ absorbidas, calculadas a partir de [23].

Leber et al [18] publicaron un trabajo en el cual, mediante Análisis Químico, determinaron las cantidades de CO₂ absorbidas en muestras de mortero y hormigón. En las muestras de mortero, de relación a/c 0,6, además de los valores obtenidos a 90 días y a 1 año, también se da el valor a 27 días, después del curado, de forma que este valor se ha restado considerando que se trata de la cantidad inicial de carbonato que tenían las probetas antes de carbonatarse. En la muestra de hormigón, de relación a/c 0,4, además del valor de CO₂ en la muestra después de 90 días de exposición al aire, también se da el valor de CO₂ en una muestra que ha permanecido 90 días en cámara de niebla a 99% de HR. Este valor de referencia se ha restado para calcular el valor de CO₂ absorbido. En este caso los valores están expresados en gramos de CaO por gramos de cemento inicial, para pasarlos a gramos de CO₂ por gramos de cemento, simplemente se han multiplicado los valores por las

relaciones de las masas moleculares de ambos compuestos.

En la figura 52 se encuentran representadas estas cantidades de CO_2 absorbidas por gramos de cemento. Lo primero que se puede observar en esta gráfica es la pequeña variación en la absorción de CO_2 de las probetas de mortero de 90 días, 16%, a 1 año, 20%. Otra observación importante es la similitud en los porcentajes de absorción de las probetas de mortero y las de hormigón a los 90 días, ligeramente inferior en el hormigón.

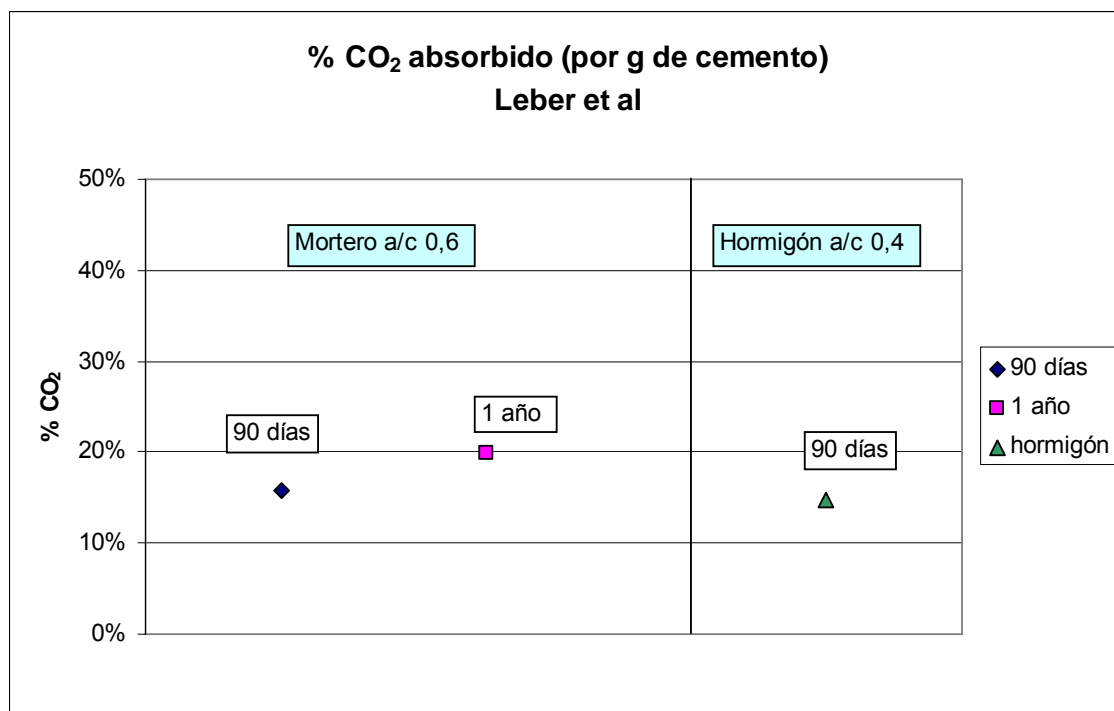


Figura 52. Cantidades de CO_2 absorbidas, calculadas a partir de [18].

Houst et al, como ya se ha explicado en la parte de resultados de profundidad de carbonatación, estudiaron la carbonatación de probetas de diferentes tipos de morteros expuestas durante cuarenta meses y medio con una parte protegida de la lluvia y otra parte no protegida.

Las cantidades de CO_2 absorbidas las calcula Houst en moles por m^2 de superficie. Para poder expresar los resultados en las mismas unidades que los anteriores, primero se pasan a gramos de CO_2 por m^2 multiplicando por el peso molecular. Dividiendo estos valores por la profundidad de carbonatación se obtienen los resultados en gramos de CO_2 por m^3 de mortero, y después, dividiendo este valor por los gramos de cemento por m^3 de mortero de la dosificación, se obtienen ya los resultados en gramos de CO_2 por gramos de cemento carbonatado.

En la gráfica 61 están representados estos valores calculados. Como puede apreciarse los valores de absorción dependen de la relación a/c, aumentando casi linealmente hasta relaciones a/c de 0,7. A partir de la relación a/c 0,8, la dependencia no es tan clara. Para las relaciones a/c más bajas, 0,4, y más altas, 0,8 y 0,9, las cantidades de CO₂ absorbidas en la zona expuesta a la lluvia y en la zona protegida son iguales. Para relaciones a/c 0,5 y 0,7 las cantidades también son muy similares, ligeramente superiores en la parte expuesta a la lluvia en las de a/c 0,5 y ligeramente superiores en la parte protegida de la lluvia en las de a/c 0,7. La mayor diferencia entre la parte expuesta y la parte protegida de la lluvia la encontramos en las probetas de a/c 0,6, donde la parte expuesta absorbe un 27% y la protegida un 42%.

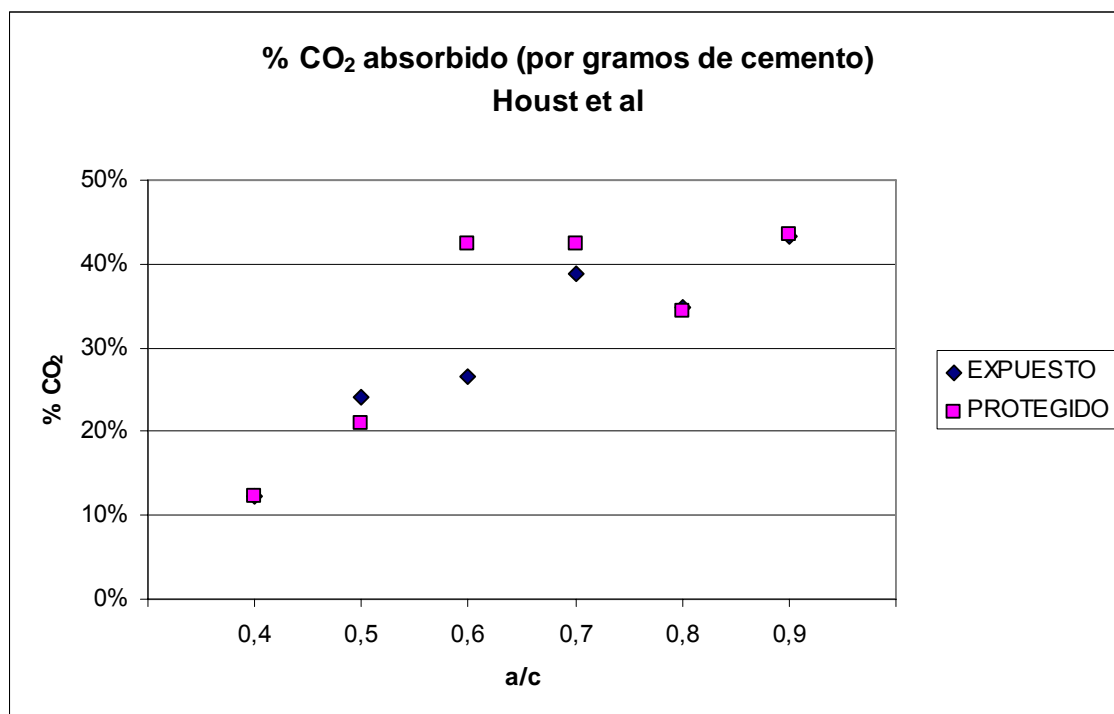


Figura 53. Cantidades de CO₂ absorbidas, calculadas a partir de [25].

En el hormigón de 36 años estudiado en [21], ya mencionado también en la parte de resultados de profundidad de carbonatación, Parrott et al midieron las cantidades de CO₂ a diferentes profundidades. En la gráfica 62 están representados los valores de los porcentajes de CO₂ absorbidos en la parte exterior e interior a una profundidad de 10 mm. Los valores dados por Parrott están expresados por gramos de muestra, es decir, de hormigón, a 1000°C. Además de suponer una pérdida de peso en el ensayo de Termogravimetría de 5%, similar a la obtenida en las probetas de hormigón, para poder expresar los

resultados por gramos de cemento, en este caso se supusieron 350kg de cemento por m³ de hormigón.

Como puede observarse, en la figura 54 los valores en el interior y en el exterior son iguales, del 31% de CO₂ absorbido, aunque, como ya se dijo, las profundidades son diferentes.

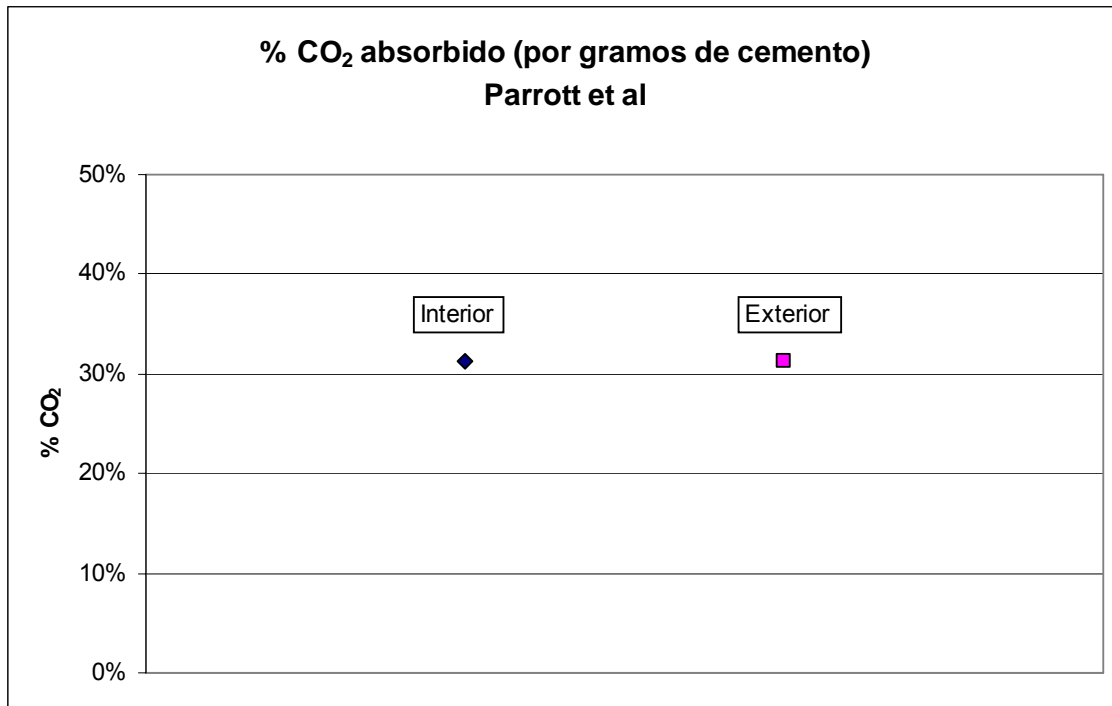


Figura 54. Cantidades de CO₂ absorbidas, calculadas a partir de [21].

Además de los trabajos experimentales hasta ahora mencionados, existen además algunas propuestas de fórmulas para calcular el CO₂ absorbido en función de las cantidades de CaO en el cemento. En la figura 55 se representan los datos de absorción de CO₂ calculados en función de las cantidades de CaO, SO₃, Na₂O y K₂O, a partir de la fórmula propuesta por Steinour [19] mencionada en la Introducción. Para realizar esta gráfica se han tomado los valores de CaO, SO₃, Na₂O y K₂O de los cementos utilizados para fabricar las probetas de este estudio, es decir, los cementos de la tabla 5 del Desarrollo Experimental. Aparte del efecto del SO₃, Na₂O y K₂O, en la gráfica se aprecia claramente un aumento del CO₂ con la cantidad de CaO hasta un máximo de 49% de CO₂ para el cemento 1 sin adiciones con 63,83% de CaO.

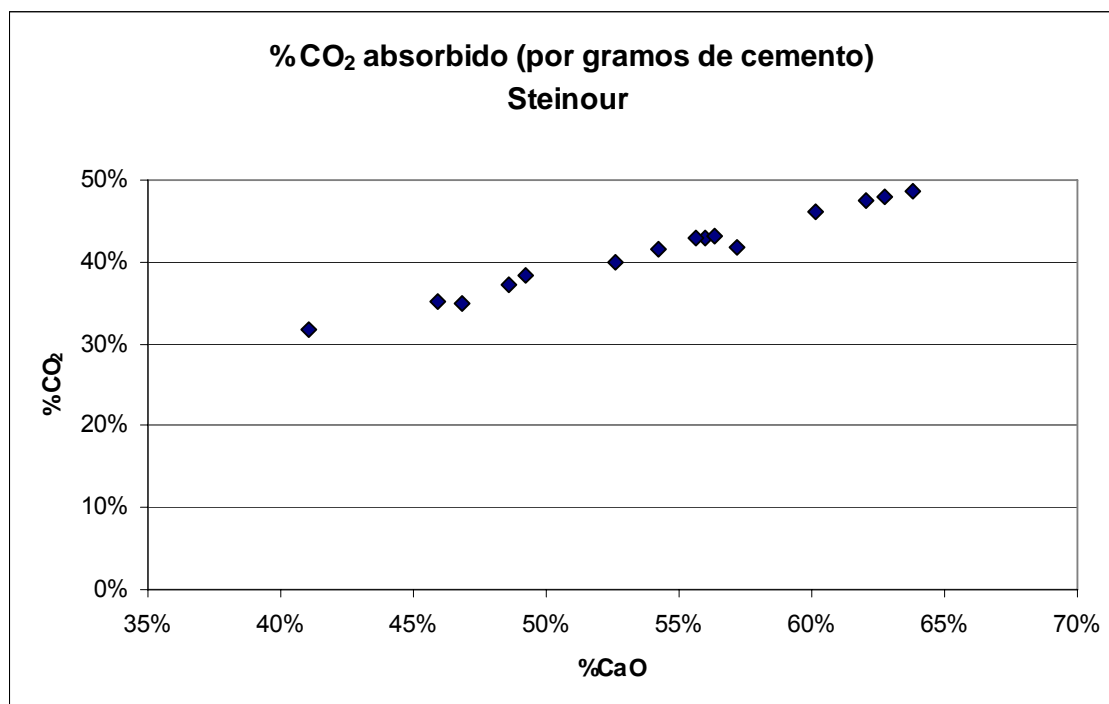


Figura 55. Cantidades de CO₂ absorbidas calculadas en función del contenido en CaO a partir de [19].

En el estudio llevado a cabo por el Danish Technological Institute [30] mencionado también en la Introducción, Pade et al proponen a su vez una fórmula para calcular el CO₂ absorbido en función de la cantidad de CaO en el cemento y de la cantidad de cemento en el hormigón. El resultado de la fórmula viene expresado en kg de CO₂ por m³ de hormigón y varía en función de los kg de cemento que haya por m³. Al pasarlos a kg de CO₂ por kg de cemento, ya este resultado no depende de la dosificación. Con la fórmula propuesta por Pade y los datos de los cementos de la Tabla 5 se han calculado los valores representados en la figura 56. En este caso, el máximo de CO₂ correspondiente al cemento 1 con 63,83% de CaO, no alcanza el 40%. Como puede verse en la gráfica y deducirse de la fórmula en este caso la cantidad de CO₂ sí depende linealmente de la cantidad de CaO, ya que no tiene en cuenta las proporciones de otros constituyentes del cemento.

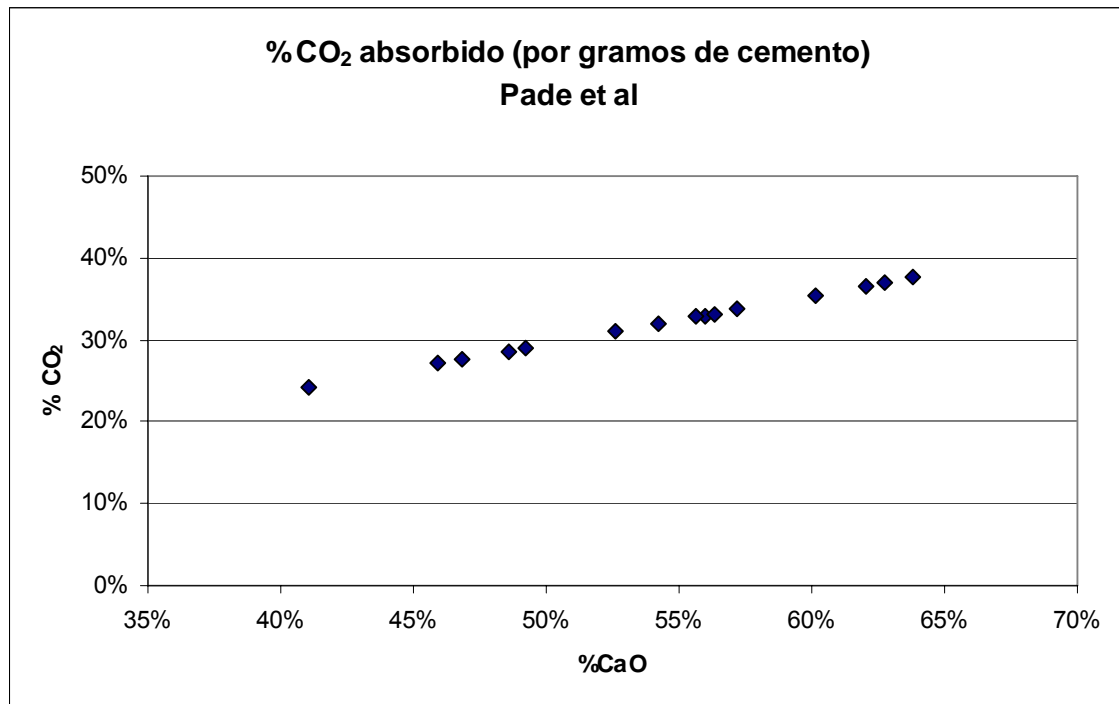


Figura 56. Cantidades de CO₂ absorbidas calculadas en función del contenido en CaO a partir de [30].

Por último, para recopilar lo dicho hasta ahora en forma de resumen, en las figuras 57 y 58 se representan todos los datos hasta ahora recogidos en este apartado, en función del tiempo. En la figura 57 se representan los datos de 0 a 10 años y en la figura 58 de 10 a 80 años.

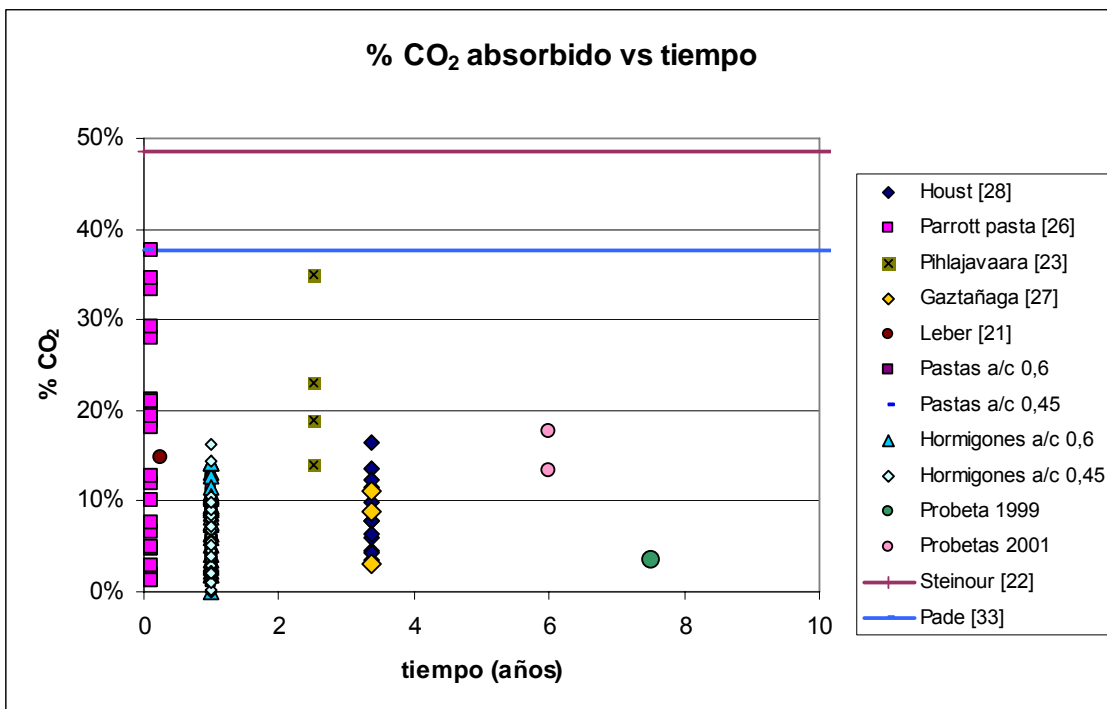


Figura 57. Cantidades de CO₂ absorbidas en función del tiempo 0-10 años.

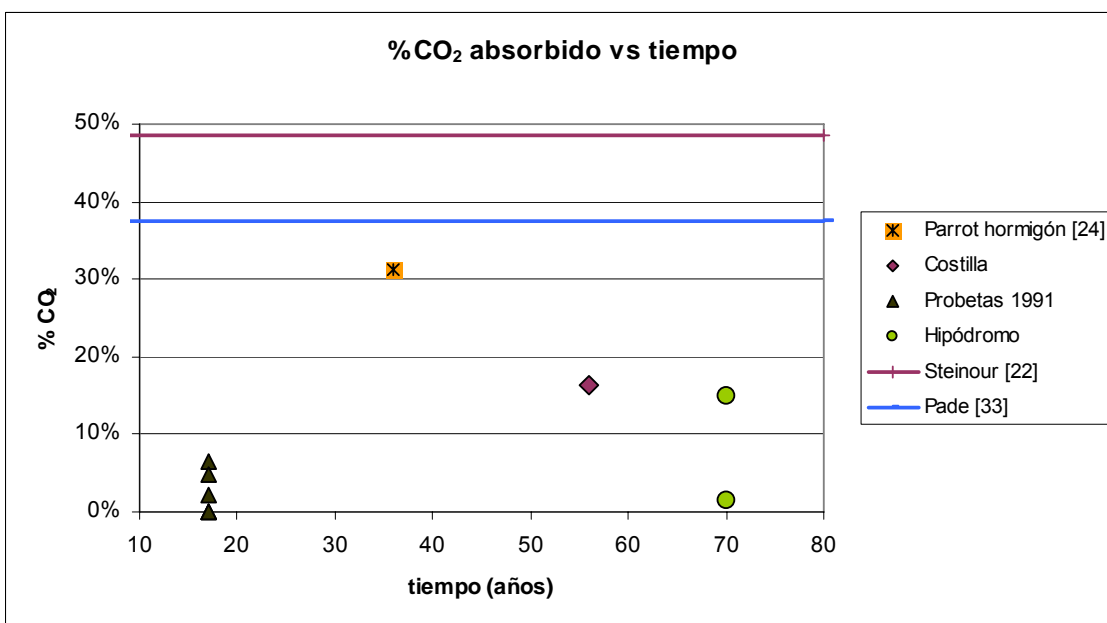


Figura 58. Cantidades de CO₂ absorbidas en función del tiempo 10-80 años.

4.4 Inventario de las superficies susceptibles de carbonatarse en España

En las tablas 11 a 14 se encuentran los valores de porcentajes de exposición, espesores medios y superficies susceptibles de carbonatarse, divididas por tipologías de elementos y por ambientes de exposición.

Para cada elemento constructivo se ha estimado la proporción de superficie expuesta a cada uno de los ambientes de exposición posibles, es decir, se han estimado los porcentajes de exposición sobre el total de la superficie de cada elemento. Asimismo se ha estimado la cantidad de hormigón que se destina a cada una de las tipologías dentro de la obra civil y de la edificación.

Por otro lado, como ya se ha comentado en el Desarrollo Experimental, considerando el modelo de losa equivalente, se han calculado los espesores medios equivalentes de los diferentes elementos. Estos valores, porcentaje de exposición sobre el total en cada tipo de exposición, porcentaje de hormigón sobre el total y espesores medios equivalentes, se encuentran en la tabla 11 para los elementos constructivos de obra civil, y en la tabla 12 para los de edificación.

A partir de estos valores se ha calculado el porcentaje de hormigón correspondiente a cada tipología en cada exposición por m^3 de hormigón utilizado en obra civil y en edificación, respectivamente. Para calcularlos se han multiplicado los porcentajes de exposición de cada elemento en cada exposición sobre el total por el porcentaje de hormigón destinado a esa tipología.

Finalmente para calcular la superficie susceptible de carbonatarse por m^3 de hormigón utilizado en edificación o en obra civil se ha utilizado la fórmula de la ecuación 27 del Desarrollo Experimental, es decir, se han dividido los volúmenes de hormigón sobre el total correspondientes a cada tipología de estructura y a cada tipo de exposición por los respectivos espesores equivalentes, y este valor se ha multiplicado por dos, consecuentemente al modelo de losa equivalente.

Estos valores se encuentran en la tabla 13 para los elementos constructivos de obra civil y en la tabla 14 para los de edificación.

Como ya se ha comentado se trata de valores estimados basados en los usos y aplicaciones del cemento en la actualidad en España.

Tipología	Tipo de exposición	Porcentaje de exposición sobre el total	% de hormigón sobre el total	Espesor medio equivalente (mm)
Puentes y pasos	Exterior expuesto a la lluvia	20 %	30 %	400
	Exterior protegido de la lluvia	50 %		
	No expuesto	30 %		
Túneles, obras subterráneas y ferrocarriles	Exterior protegido de la lluvia	50%	25%	300
	No expuesto	50%		
Obras marítimas (tetrápodos, pantalanes, diques, cajones)	Exterior expuesto a la lluvia	50%	15%	300
	No expuesto	50%		
Carreteras, pavimentos, barreras	Exterior expuesto a la lluvia	10%	10%	200
	No expuesto	90%		
Otras tipologías de obra civil (presas, canales, tuberías, acequias, pistas aparcamiento aviones, accesos)	Exterior expuesto a la lluvia	51 %	20 %	400
	Exterior protegido de la lluvia	18 %		
	No expuesto	31 %		

Tabla 11. Espesor medio equivalente, distribución de los porcentajes de exposición y de hormigón sobre el total de la producción de los principales elementos constructivos en obra civil.

Tipología	Tipo de exposición	Porcentaje de exposición sobre el total	% de hormigón sobre el total	Espesor medio equivalente (mm)
Forjados, vigas y pilares	Exterior protegido de la lluvia	50%	24%	270
	No expuesto	50%		
Soleras, urbanizaciones (aceras, bordillos)	Exterior expuesto a la lluvia	10%	33 %	250
	Exterior protegido de la lluvia	40%		
	No expuesto	50%		
Muros, fachadas (prefabricados, morteros entre ladrillos)	Exterior expuesto a la lluvia	15%	21 %	300
	Exterior protegido de la lluvia	35%		
	No expuesto	50%		
Cimentaciones	No expuesto	100%	21 %	560

Tabla 12. Espesor medio equivalente, distribución de los porcentajes de exposición y de hormigón sobre el total de la producción de los principales elementos constructivos en edificación.

Tipología	Tipo de exposición	Espesor medio equivalente (mm)	Volumen de hormigón sobre el total (m ³) por m ³ de hormigón de obra civil	Superficie susceptible de carbonatarse (m ²) por m ³ de hormigón de obra civil
Puentes y pasos	Exterior expuesto a la lluvia	400	0,060	0,30
	Exterior protegido de la lluvia		0,150	0,75
	No expuesto		0,090	-
Túneles, obras subterráneas y ferrocarriles	Exterior protegido de la lluvia	300	0,125	0,83
	No expuesto		0,125	0,83
Obras marítimas (tetrápodos, pantalanes, diques, cajones)	Exterior expuesto a la lluvia	300	0,075	0,50
	No expuesto		0,075	-
Carreteras, pavimentos, barreras	Exterior expuesto a la lluvia	200	0,010	0,10
	No expuesto		0,090	-
Otras tipologías de obra civil (presas, canales, tuberías, acequias, pistas aparcamiento aviones, accesos)	Exterior expuesto a la lluvia	400	0,102	0,51
	Exterior protegido de la lluvia		0,036	0,18
	No expuesto		0,062	-

Tabla 13. Superficie susceptible de carbonatarse de los principales elementos constructivos en obra civil.

Tipología	Tipo de exposición	Espesor medio equivalente (mm)	Volumen de hormigón sobre el total (m ³) por m ³ de hormigón de edificación	Superficie susceptible de carbonatarse (m ²) por m ³ de hormigón de edificación
Forjados, vigas y pilares	Exterior protegido de la lluvia	270	0,120	0,89
	No expuesto		0,120	-
Soleras, urbanizaciones (aceras, bordillos)	Exterior expuesto a la lluvia	250	0,033	0,26
	Exterior protegido de la lluvia		0,132	1,06
	No expuesto		0,165	-
Muros, fachadas (prefabricados, morteros entre ladrillos)	Exterior expuesto a la lluvia	300	0,032	0,21
	Exterior protegido de la lluvia		0,073	0,49
	No expuesto		0,105	-
Cimentaciones	No expuesto	560	0,21	-

Tabla 14. Superficie susceptible de carbonatarse de los principales elementos constructivos en edificación.

Como puede observarse en las tablas anteriores los tipos de ambientes de exposición no incluyen el ambiente interior. Esto es así porque se supone que en el interior los hormigones están pintados o recubiertos, de manera que la carbonatación en esas condiciones es despreciable y a efectos del estudio se considera nula. Las superficies en este tipo de ambiente se han incluido en el tipo de exposición denominado 'No expuesto', que a su vez incluye también superficies en contacto con otros materiales, superficies enterradas, así como superficies sumergidas y cubiertas.

Dentro de los elementos constructivos de obra civil aquéllos a los que se destina mayor cantidad de hormigón es a los puentes y pasos. En el caso de los elementos de edificación el mayor porcentaje de hormigón corresponde a las soleras y urbanizaciones.

Los porcentajes de exposición en cada uno de los ambientes son muy variables para cada tipología de estructura. En general, la mayoría de los elementos constructivos presenta una parte con exposición exterior, ya sea protegida de la lluvia, no protegida, o ambas, y una parte no expuesta. Sólo en las cimentaciones se da el caso de que toda la superficie está no expuesta, puesto que la estructura está totalmente enterrada y no entra nunca en contacto con el aire.

En cuanto a los espesores medios equivalentes de los elementos considerados, los valores varían entre 200 mm, valor correspondiente a carreteras y pavimentos, y 560 mm, valor correspondiente a cimentaciones. En la tabla 15 se encuentran los valores de la media ponderada de los espesores equivalentes para edificación y obra civil. Como puede observarse, en ambos casos es muy similar, alrededor de 330 mm.

Espesor medio equivalente (mm)	
Obra civil	340
Edificación	328

Tabla 15. Media ponderada de los espesores medios equivalentes.

Sumando los volúmenes de hormigón que corresponden a cada ambiente de exposición se pueden apreciar notables diferencias entre la obra civil y la edificación. En la tabla 16 se encuentran estos valores. Como puede observarse, en el caso de la obra civil, el volumen de hormigón correspondiente a cada uno de los tres ambientes es similar, entre el 25% y el 45%. En el caso de la edificación los valores son mucho más dispares, siendo el volumen correspondiente a las superficies no expuestas considerablemente mayor que el de las expuestas.

% de hormigón	Exterior no protegido	Exterior protegido	No expuesto
Obra civil	25%	31%	44%
Edificación	7%	33%	60%

Tabla 16. Porcentaje de hormigón correspondiente a cada tipo de exposición.

Por último, considerando las superficies susceptibles de carbonatarse, lo primero que puede apreciarse es que, en el caso de la obra civil, los puentes y

pasos son aquellos elementos constructivos que presentan una mayor superficie susceptible de carbonatarse, 1,05 m² por cada m³ de hormigón destinado a obra civil. En el caso de la edificación son las soleras y urbanizaciones las que mayor superficie susceptible de carbonatarse presentan, 1,32 m² por cada m³ de hormigón destinado a edificación.

En la tabla 17 se encuentran los valores correspondientes a la suma de las superficies no protegidas de la lluvia, y a la de las protegidas de la lluvia en obra civil y en edificación. Igual que ocurría con los porcentajes de hormigón, en el caso de las superficies en obra civil los valores en ambos ambientes son mucho más parecidos entre sí que los correspondientes a edificación, donde la suma de las superficies no protegidas de la lluvia es significativamente menor que la de las superficies protegidas de la lluvia.

m²/m³	Exterior no protegido	Exterior protegido
Obra civil	1,41	1,76
Edificación	0,48	2,43

Tabla 17. Superficies expuestas protegidas y no protegidas de la lluvia.

5 Discusión de los resultados

En la primera parte de la discusión se aborda un breve análisis de los parámetros indicadores de la carbonatación y de las técnicas utilizadas para medirlos. Un análisis más exhaustivo de estos parámetros indicadores, así como de la idoneidad de las técnicas utilizadas para caracterizar la carbonatación, se realizó en [44].

A continuación, se comentan algunas de las variables más importantes que influyen en el proceso de carbonatación, como son el ambiente de exposición, los tipos de cemento, el tiempo de exposición, y la tipología de la estructura.

Por último, en la tercera parte de la discusión se relacionan las profundidades de carbonatación medidas con las cantidades de CO₂ absorbidas, así como con las superficies expuestas susceptibles de carbonatarse; para terminar se explica un método de cálculo del CO₂ absorbido.

5.1 Parámetros indicadores y técnicas de caracterización de la carbonatación

Existen algunos parámetros, como la cantidad de portlandita (Ca(OH)₂) presente en la pasta de cemento, que aportan información sobre la susceptibilidad a la carbonatación de las pastas, pero dado que este trabajo se centra en la medida de la profundidad y velocidad de carbonatación, así como en la cantidad de CO₂ absorbido, sólo se analizan los parámetros indicadores de carbonatación de profundidad de carbonatación, velocidad de carbonatación y CO₂ absorbido.

5.1.1 Profundidad de carbonatación

La medida de la profundidad de carbonatación o frente de cambio de pH mediante la coloración por fenolftaleína ha sido y es hasta ahora el método más utilizado para conocer y prevenir los riesgos de corrosión de los refuerzos de acero del hormigón armado causados por la carbonatación del hormigón.

Así pues la medida de la profundidad de carbonatación ha demostrado ser efectiva en el estudio de la corrosión ya que indica claramente cuándo el hormigón baja su pH por debajo de 8 y el acero deja de estar en zona pasiva y entra en zona de corrosión. Sin embargo, la profundidad de carbonatación no aporta ninguna información sobre la cantidad de carbonato cálcico formado en

las zonas 'carbonatadas'.

En general, a la hora de medir la profundidad de carbonatación a partir de la coloración mediante fenolftaleína, se suelen diferenciar dos zonas: zona coloreada, es decir, no carbonatada, y zona no coloreada, es decir, zona carbonatada. Como se ha visto en los resultados, la coloración puede pasar de muy intensa a muy suave, pudiéndose diferenciar 3 zonas: zonas de coloración rojo-púrpura muy intenso, supuestamente con pH superior a 9,5; zonas de coloración rosa suave, con pH entre 8 y 9,5; y zonas incoloras, con pH inferior a 8. Tanto en la zona de coloración rosa suave como en la rojo-púrpura intenso puede tener lugar la formación de carbonato cálcico, pero si el pH en estas zonas no baja por debajo de 8, es decir, si la concentración de OH^- no disminuye lo suficiente como para hacer que baje el pH, la medida de la profundidad de carbonatación no dará ninguna información sobre la carbonatación. Esto se ha demostrado en los resultados en varias de las probetas que no presentaban una zona incolora, sino una zona con coloración rosa suave, donde sí se habían formado carbonatos, es decir, donde sí se había absorbido CO_2 . En las fotografías de las figuras 15 y 17 pueden apreciarse las diferentes tonalidades y en las figuras 35 y 36 el correspondiente CO_2 absorbido en las mismas.

Aunque el descenso del pH del hormigón, debido a la disminución de la concentración de OH^- en la disolución de los poros, está relacionado con la formación de carbonato cálcico en el hormigón, no se ha encontrado una relación directa entre ambos fenómenos.

5.1.2 Velocidad de carbonatación

Además de la profundidad medida, se suele calcular la velocidad de carbonatación k , a partir de la fórmula $k = \frac{x}{\sqrt{t}}$ (x : profundidad de carbonatación medida en un tiempo t) que informa de la progresión de la carbonatación con el tiempo.

Tanto la profundidad como la velocidad de carbonatación son parámetros adecuados desde el punto de vista de la prevención de la corrosión de las armaduras de acero. Sin embargo, desde el punto de vista de la cantidad de carbonato cálcico formado o de la capacidad de los hormigones de combinar CO_2 , tampoco la velocidad de avance del frente carbonatado aporta información sobre el CO_2 absorbido, ya que está más ligada a la porosidad accesible que a la reserva alcalina del hormigón. Así, comparando las figuras

26 y 27 con las figuras 37 y 38 se ve que no existe correspondencia clara entre ambos parámetros.

5.1.3 Cantidad de CO₂ absorbido

La carbonatación es un fenómeno difusivo al que son aplicables modelos de transporte reactivo y, por tanto, es importante conocer la cantidad de carbonato cálcico que se forma. Esta cantidad de carbonato cálcico que se forma en la zona 'carbonatada', o la cantidad de CO₂ que se absorbe, puede ser muy variable, como se ha visto en los resultados expuestos. (Figs. 35 a 48).

Además, este parámetro es la clave para el cálculo de la capacidad de los materiales de base cemento de absorber dióxido de carbono y, por tanto, permite calcular el balance de las emisiones-absorciones de CO₂ de estos materiales. Desde este punto de vista lo interesante es saber cuánto CO₂ ha pasado a formar parte del carbonato cálcico por gramos de cemento utilizados en la fabricación de esa estructura.

En este trabajo se ha optado por expresar las cantidades de CO₂ absorbido en gramos de CO₂ por gramos de cemento carbonatado, es decir, los valores se refieren sólo a la parte carbonatada de la probeta o estructura, para hacer los cálculos más fácilmente comparables. Así, se puede utilizar para ello la superficie expuesta y no el volumen del hormigón utilizado. Es decir, pueden existir estructuras con la misma superficie expuesta, pero con diferente volumen de hormigón. En realidad, la extrapolación o generalización tampoco sería totalmente correcta ya que cada geometría puede dar lugar a una carbonatación diferente, principalmente por el intercambio de humedad con el exterior, el cual depende en gran parte del volumen o espesor de la pieza. Expresarlo por muestra carbonatada es una aproximación mucho más parecida a la realidad que la extrapolación por volumen total.

Otra de las razones para expresar así los resultados es debida a que la principal técnica de análisis usada para cuantificar el CO₂ es la Termogravimetría, la cual está basada en medidas de pérdidas de peso. Para poder expresar estos valores por unidad de superficie expuesta o de volumen sería necesario conocer determinadas características de las probetas, como la densidad, para poder realizar los cálculos.

Como se verá más adelante, el hecho de expresar la absorción de CO₂ por gramos de cemento carbonatado permite relacionar fácilmente los valores con

las profundidades de carbonatación y con las relaciones superficie/volumen de las diferentes estructuras.

5.1.4 Idoneidad de las técnicas

Respecto de las dos técnicas utilizadas para medir la carbonatación, coloración por fenolftaleína y Termogravimetría, desde el punto de vista de la corrosión de las armaduras, la coloración por fenolftaleína es suficiente para medir profundidad y calcular velocidades y así hacer predicciones. Sin embargo, desde el punto de vista de la absorción de CO₂, la Termogravimetría se presenta como una técnica imprescindible para poder medir la capacidad de combinar CO₂ de los materiales de base cemento. Ambas técnicas resultan complementarias en el estudio de la carbonatación.

5.2 Influencia de las distintas variables en la carbonatación

En este apartado se analiza la influencia que en el proceso de carbonatación tienen determinadas variables como son el ambiente de exposición, el tipo de cemento, la edad, y la tipología de las estructuras. Se evalúa el efecto de cada una de estas variables en la cantidad de CO₂ absorbido, así como en la profundidad de carbonatación.

5.2.1 Ambiente de exposición

Para las probetas que se fabricaron para este estudio se eligieron tres condiciones ambientales diferentes con objeto de estudiar la influencia del ambiente en el proceso de carbonatación. Como se ha visto en los resultados obtenidos, efectivamente las condiciones ambientales influyen de manera muy determinante. (Figs. 35 a 38).

A modo de resumen, se han calculado los valores medios de las profundidades de carbonatación y de los porcentajes de CO₂ absorbidos por gramos de cemento carbonatado, respectivamente, para cada una de las tres condiciones ambientales, en cada uno de los cuatro tipos de probetas ensayadas (tablas 18 y 19).

Profundidad de carbonatación media (mm)	Pasta a/c 0,6	Pasta a/c 0,45	Hormigón a/c 0,6	Hormigón a/c 0,45
Laboratorio	5,0 ± 0,0	4,5 ± 1,1	5,4 ± 3,3	2,2 ± 0,9
Exterior	3,7 ± 1,3	3,2 ± 1,2	5,6 ± 2,1	2,6 ± 1,1
Exterior protegido	5,0 ± 0,0	4,7 ± 0,8	7,1 ± 2,7	5,2 ± 1,1

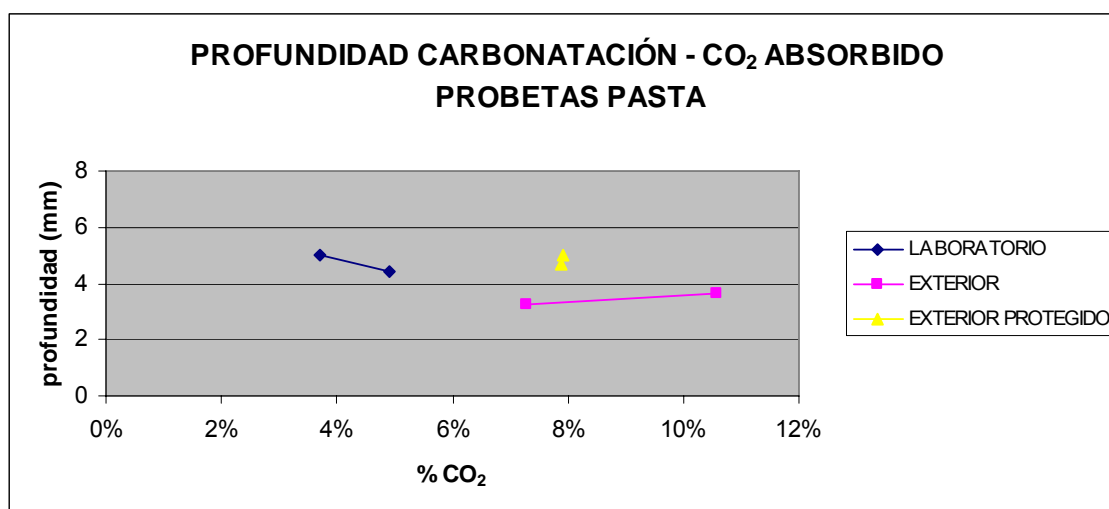
Tabla 18. Medias de las profundidades de carbonatación.

% CO ₂ absorbido medio (por g cemento carbonatado)	Pasta a/c 0,6	Pasta a/c 0,45	Hormigón a/c 0,6	Hormigón a/c 0,45
Laboratorio	3,7 ± 1,5%	4,9 ± 1,4%	3,8 ± 2,2%	2,6 ± 2,2%
Exterior	10,6 ± 1,6%	7,3 ± 1,3%	11,1 ± 2,5%	9,2 ± 3,1%
Exterior protegido	7,9 ± 1,6%	7,9 ± 2,0%	8,9 ± 2,6%	5,5 ± 2,4%

Tabla 19. Medias de los % de CO₂ absorbidos por gramos cemento carbonatado.

En las gráficas 59a y 59b se han representado los valores medios de profundidad en función de los valores medios de CO₂ absorbido, para ambas relaciones a/c en las probetas de pasta y en las de hormigón, respectivamente.

En los hormigones (Fig. 59 b), considerando cada ambiente de exposición por separado, puede observarse que mayor profundidad supone mayor cantidad de CO₂ absorbido. En las pastas (Fig. 59 a), sin embargo, esto no es así.

Figura 59 a. Profundidad de carbonatación – CO₂ absorbido en probetas de pasta.

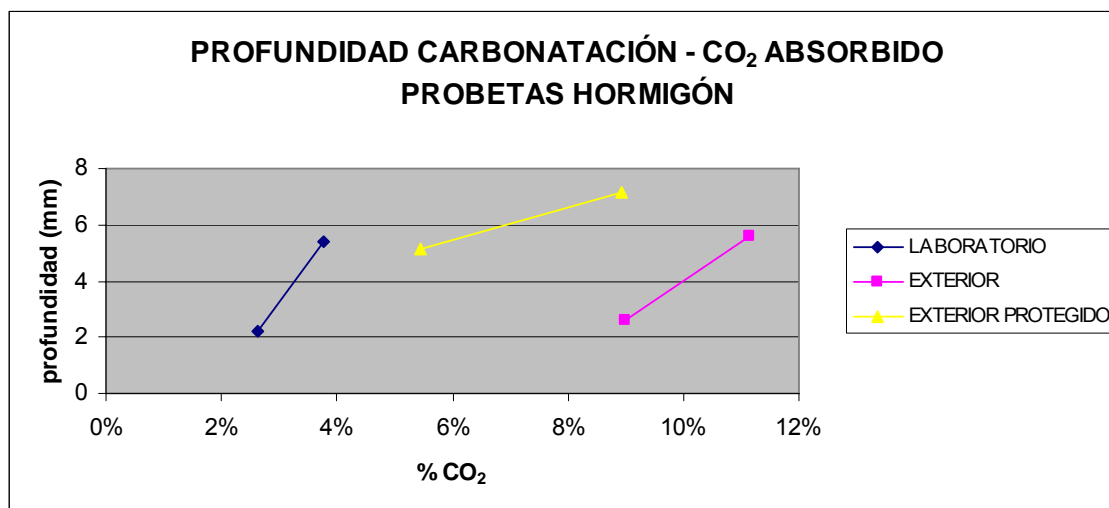


Figura 59 b. Profundidad de carbonatación – CO₂ absorbido en probetas de hormigón.

Como puede observarse, para una misma profundidad se encuentran cantidades de CO₂ absorbidas muy variables, por ejemplo, en el caso de las probetas de hormigón, una misma profundidad de carbonatación de alrededor de 5 mm corresponde a cantidades de CO₂ absorbido que varían entre el 4 y el 11%, en función del ambiente de exposición y de la relación a/c.

Es llamativo el caso de las probetas de pasta protegidas de la lluvia, en las cuales los valores medios tanto de la profundidad de carbonatación como de la cantidad de CO₂ absorbido son prácticamente iguales para las dos relaciones a/c.

Efecto de la humedad

En general se acepta que en el exterior las probetas protegidas de la lluvia tienden a carbonatarse más que las no protegidas, ya que en estas últimas se produce por la lluvia un bloqueo de los poros para la entrada de gas. Esta afirmación es congruente con las medidas de profundidad de carbonatación obtenidas mediante fenolftaleína, ya que en los cuatro tipos de probetas la profundidad de carbonatación en el exterior no protegido es menor que en el exterior protegido. No lo es, sin embargo, con los resultados obtenidos mediante TG-ATD de porcentajes de CO₂ absorbidos por gramos de cemento carbonatado. Como se ha visto, en la mayoría de los casos, las probetas que más CO₂ absorben son aquéllas que han permanecido en el exterior no protegidas de la lluvia. Sólo en las probetas de pasta de relación a/c 0,45 la cantidad de CO₂ absorbida en las probetas del exterior protegido es

ligeramente superior a la de las probetas del exterior no protegido.

En las pastas, las probetas que permanecieron en el interior son las que menor cantidad de CO₂ absorbieron en la zona carbonatada. Además son las que menor profundidad de carbonatación presentan en los hormigones, y dado que las medidas de profundidad de los hormigones son mucho más reales que las de las pastas, puede concluirse que las probetas del interior se carbonatan menos que las del exterior, lo cual es un resultado inesperado pues es un ambiente más estable en su contenido de humedad.

Los diferentes grados de carbonatación encontrados en función de los ambientes de exposición parecen pues principalmente influenciados por las condiciones de humedad relativa, temperatura, precipitaciones y concentración de CO₂. En el laboratorio tanto las condiciones de humedad relativa como las de temperatura son menos variables que en el exterior, con variaciones a lo largo del año de unos 12 grados centígrados y en un rango de 45% de humedad relativa, mientras que en el exterior estas variaciones son de más de 30 grados centígrados y de 70% de humedad relativa.

En las gráficas de las figuras 60 a y b se representa la relación entre los valores medios de cantidad de CO₂ absorbido y de profundidad de carbonatación, respectivamente, en función de la humedad relativa media de cada ambiente.

Además de la humedad relativa, dependiente de la temperatura, es importante tener en cuenta la humedad absoluta, que en general es mayor en el exterior por el efecto de la lluvia. En el ábaco psicrométrico representado en la figura 61 se relacionan las humedades relativas y absolutas en función de la temperatura. Una misma humedad relativa corresponde a valores de humedad absoluta cada vez mayores a medida que va aumentando la temperatura. Utilizando el ábaco psicrométrico, a partir de los datos de humedad relativa (en las curvas) y de temperatura (en el eje x) se pueden calcular las humedades absolutas (en el eje y), como puede observarse en la figura 61, donde se han representado los valores medios de humedad relativa y temperatura en el interior y en el exterior.

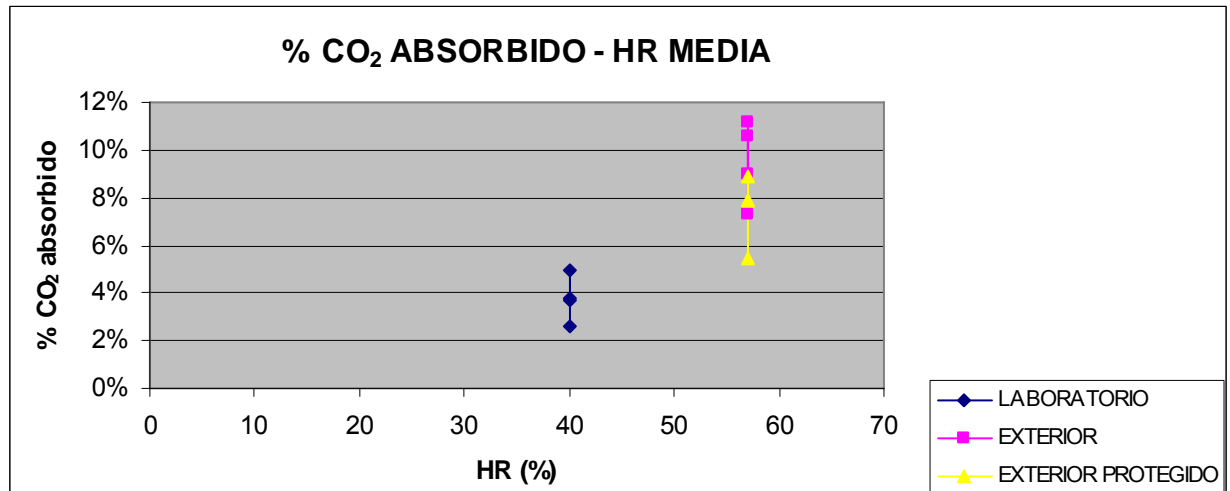


Figura 60 a. CO₂ absorbido medio en función de la HR media en probetas de pasta y hormigón.

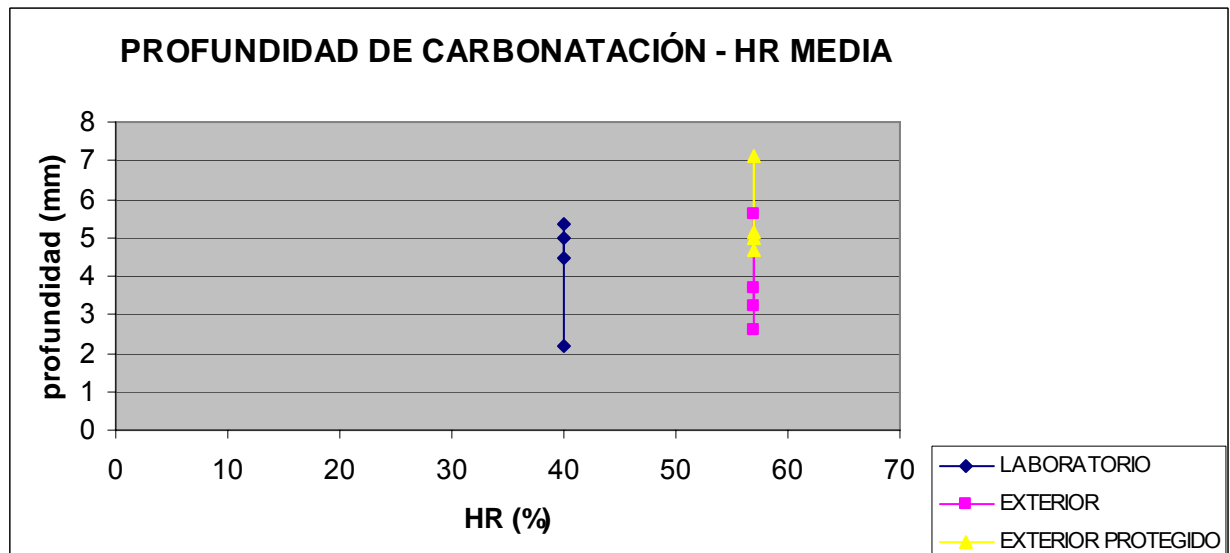


Figura 60 b. Profundidad de carbonatación media en función de la HR media en probetas de pasta y hormigón.

En la figura 62 se han representado todos los valores medidos a lo largo de un año en el exterior y en el interior para mostrar, por un lado, las diferencias entre ellos y, por otro, la mayor variabilidad de los valores en el exterior que en el interior.

La humedad es, en todo caso, uno de los factores más influyentes en el proceso de carbonatación. A partir de la evolución de los pesos de las probetas puede determinarse la cantidad de agua captada por las mismas, parámetro fundamental para estudiar la influencia de las condiciones ambientales en la carbonatación, aspecto que será objeto de estudio en profundidad en el futuro.

ÁBACO PSICROMÉTRICO

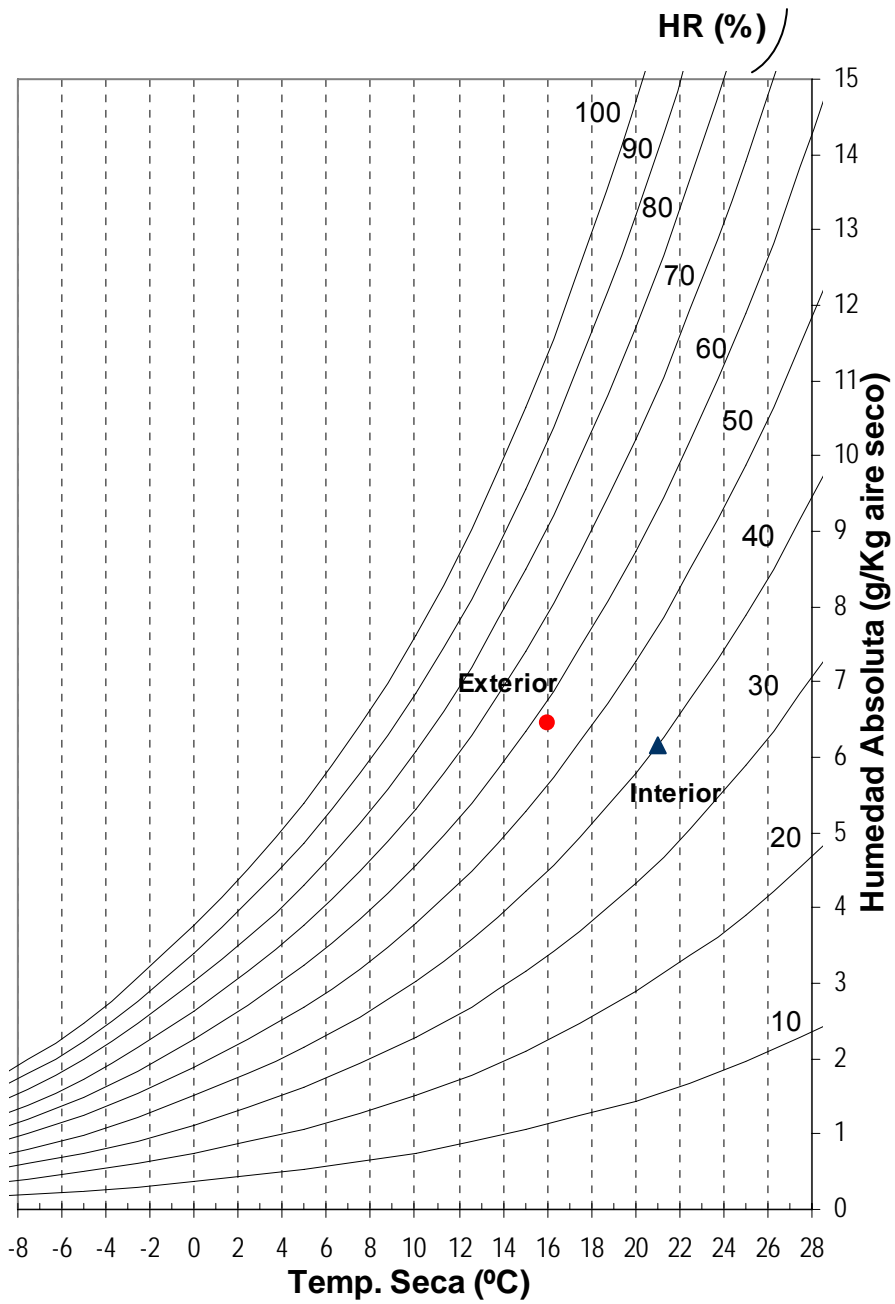


Figura 61. Ábaco psicrométrico. Valores medios de humedad y temperatura.

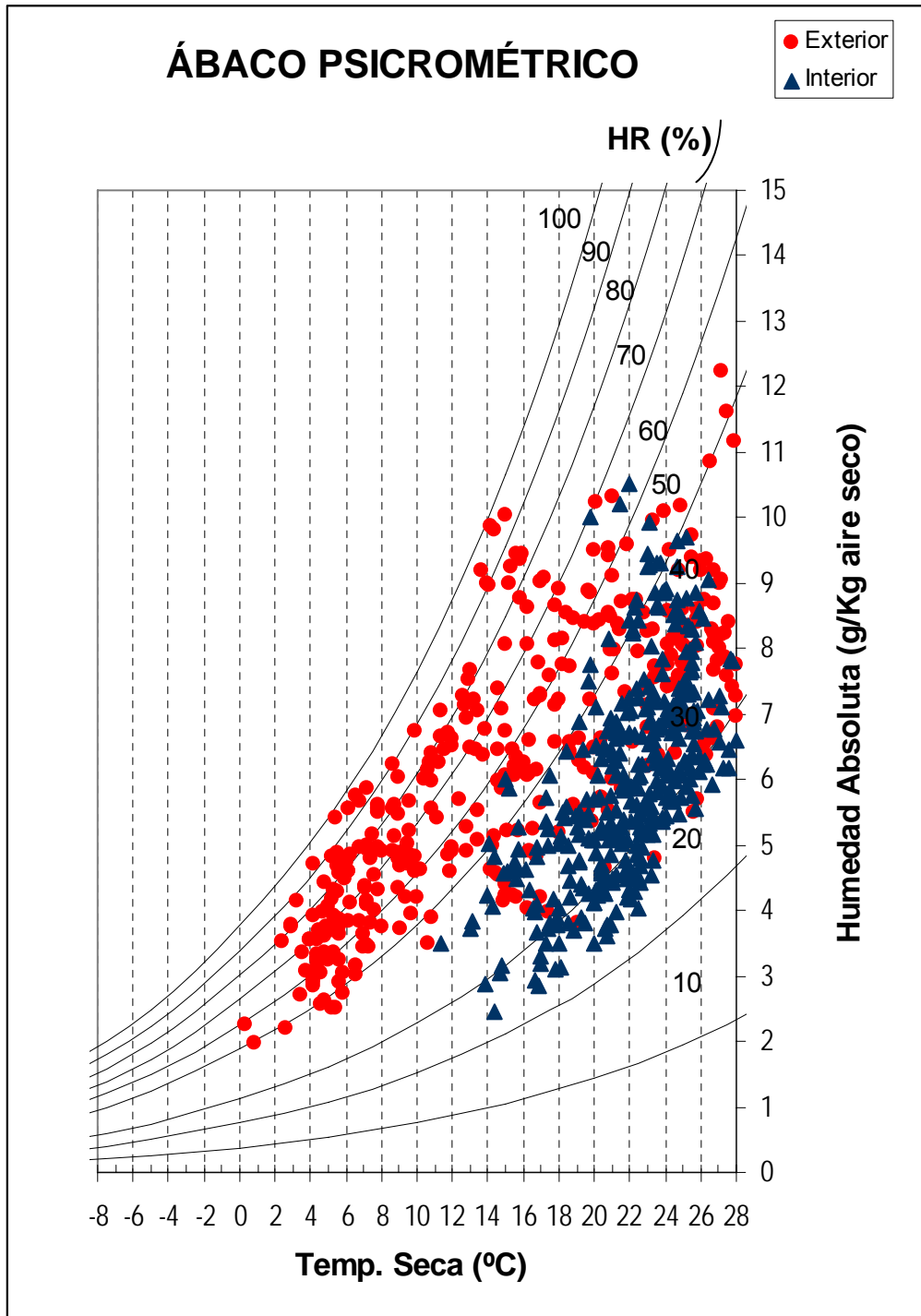


Figura 62. Ábaco psicrométrico. Valores de humedad y temperatura a lo largo de un año en el exterior y en el interior.

Efecto de la concentración ambiental de CO₂

En cuanto a las concentraciones de CO₂, al contrario que la temperatura y la humedad, son mucho más variables en el laboratorio que en el exterior, ya que en función de las personas que se encuentren cerca, los valores en el laboratorio pueden variar desde 500 ppm sin personas hasta 850 ppm con dos personas, mientras que en el exterior la concentración de CO₂ es prácticamente constante, alrededor de 500 ppm. Es decir, la mayor concentración ambiental de CO₂ en el interior que en el exterior parece no tener influencia en la cantidad de CO₂ absorbido, puesto que en el interior las cantidades de CO₂ absorbido son considerablemente menores que en el exterior.

Efecto de la estación anual

Para las probetas que se han situado en el exterior, el hecho de comenzar la exposición en una estación u otra del año, podría haber influido en la carbonatación encontrada en este primer año. Las probetas de a/c 0,6 comenzaron la exposición anual en noviembre, mientras que las de a/c 0,45 lo hicieron en abril (Figs. 19 a 22), es decir, las primeras estuvieron sometidas durante los seis primeros meses a condiciones de menor temperatura y mayor humedad y en las segundas ocurrió lo contrario. Dado que la principal diferencia entre ambas es la relación a/c, y dado que este parámetro es determinante en cuanto al comportamiento frente a la carbonatación, de los datos obtenidos no se puede deducir claramente el efecto de la estación anual. En cualquier caso, es interesante remarcar su posible influencia.

En las probetas antiguas no es tan evidente la comparación por ambientes dado que se trata de probetas muy diferentes en composición y de edades distintas, de forma que el ambiente en el que estuvieron expuestas no ha permitido concluir nada. Solamente en el caso de las muestras tomadas del Hipódromo de la Zarzuela de Madrid, una de la cara superior expuesta a la lluvia y otra de la cara inferior protegida, se podría realizar una comparación en cuanto a las cantidades de CO₂ absorbidas. Como ya se ha expresado en los Resultados, la cantidad absorbida en la parte inferior es significativamente menor que la absorbida en la parte superior, pero dado que no se dispone de datos de profundidad ni se conocen con certeza los revestimientos, protecciones, etc., que se han ido colocando a lo largo de los años, no se puede sacar una conclusión clara al respecto. Suponiendo que la cubierta

hubiera estado sin revestir en los primeros años, la zona superior habría estado más húmeda que la inferior, lo que tal vez sería el motivo de la diferencia encontrada. Otra explicación sería que debido a la exudación habría más pasta en la parte superior y por ello más CO₂ absorbido.

En los datos mencionados de la bibliografía se pueden comparar los valores de cada autor, en algún caso incluso se pueden comparar valores entre autores puesto que los ensayos se realizaron a la misma edad y las condiciones son similares. El primer autor mencionado en los resultados, Houst [25], compara probetas expuestas en el exterior, con una parte protegida de la lluvia y otra no protegida. Igual que en las probetas fabricadas para este estudio, la profundidad de carbonatación es mayor en las probetas protegidas de la lluvia que en las no protegidas, en la mayoría de los casos. En cuanto a los datos de absorción de CO₂ dependiendo de la relación a/c algunas probetas absorben más en la parte protegida de la lluvia y otras en la no protegida. Las probetas de relación a/c 0,5 absorben más en la parte protegida que en la expuesta y en las de relación a/c 0,6 ocurre lo contrario.

Dado que tanto Houst como Gaztañaga [24] estudian la carbonatación de sus probetas a los cuarenta meses y medio, puede hacerse aquí una comparación parcial de ambos resultados. Las probetas de Gaztañaga de pasta de relación a/c 0,4 fabricadas con cemento CEM I y sometidas a exposición interior absorben alrededor del 12% de CO₂, cantidad prácticamente igual a la absorbida por las probetas de mortero de Houst de relación a/c 0,4 de exposición exterior, tanto protegida de la lluvia como no protegida.

En el trabajo de Parrott [23] se utilizan condiciones de humedad relativa constante, encontrando que las probetas de pasta que mayor profundidad presentan son aquéllas que se carbonataron a una humedad alrededor del 60%. Para relaciones a/c cercanas a 0,45 y a 0,6 es también a esta humedad cercana al 60% donde las probetas absorben mayor cantidad de CO₂, alrededor del 12% las de a/c 0,47, y alrededor del 33% las de a/c 0,59. En las probetas fabricadas con adiciones, de escoria y de ceniza volante, las cantidades de CO₂ máximas absorbidas son similares para todas las humedades relativas superiores al 60%, alrededor del 20% de CO₂.

Philajavaara [20] también compara dos humedades relativas constantes, concluyendo que al 70% HR se absorbe más CO₂ que al 40% HR. Las probetas de a/c 0,45 en ambiente de 40% HR absorben un 22%, mientras que en ambiente de 70% HR absorben un 35% de CO₂.

En el hormigón estudiado por Parrott [21] la profundidad de carbonatación en la

parte exterior es muy superior a la de la parte interior, mientras que las cantidades de CO₂ absorbidas son similares en ambas zonas, alrededor del 32%.

En los demás trabajos mencionados de la bibliografía no se compara la influencia de los ambientes de exposición.

Por tanto, de los ambientes estudiados se puede concluir que la humedad es un factor muy importante, determinante en el proceso de carbonatación. Aún trabajando con humedades relativas intermedias las diferencias en grado de CO₂ absorbido pueden ser muy notables. Por ello, y debido a que una mayor proporción de CO₂ en el ambiente no induce necesariamente una mayor carbonatación, el parámetro de la humedad deberá ser estudiado con más detalle en el futuro.

5.2.2 Influencia de los tipos de cemento

Porcentaje de clínker

En primer lugar se analiza la influencia de la mayor o menor proporción de clínker en el cemento, tanto en las cantidades de CO₂ absorbidas como en las profundidades de carbonatación.

En las figuras 63 a y b se encuentran representados los porcentajes de clínker en función de las cantidades de CO₂ absorbidas en las pastas. De forma general puede decirse que a medida que aumenta la cantidad de clínker aumenta la cantidad de CO₂ que se absorbe. En las probetas de a/c 0,6 (Fig. 63 a) este efecto es más apreciable que en las de a/c 0,45 (Fig. 63 b), aunque en ambos casos se evidencia la presencia de excepciones que se salen de la tendencia general. Algunas probetas fabricadas con cementos con muy bajo contenido en clínker presentan absorciones de CO₂ mayores que otras fabricadas con cementos con mayor cantidad de clínker.

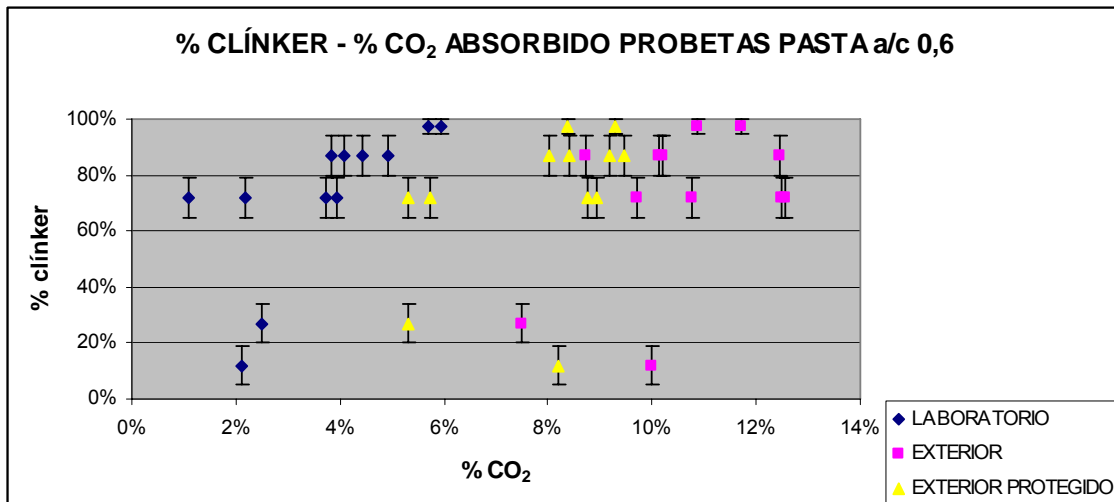


Figura 63 a. Relación entre las cantidades de clínker y las de CO₂ absorbido en pastas a/c 0,6.

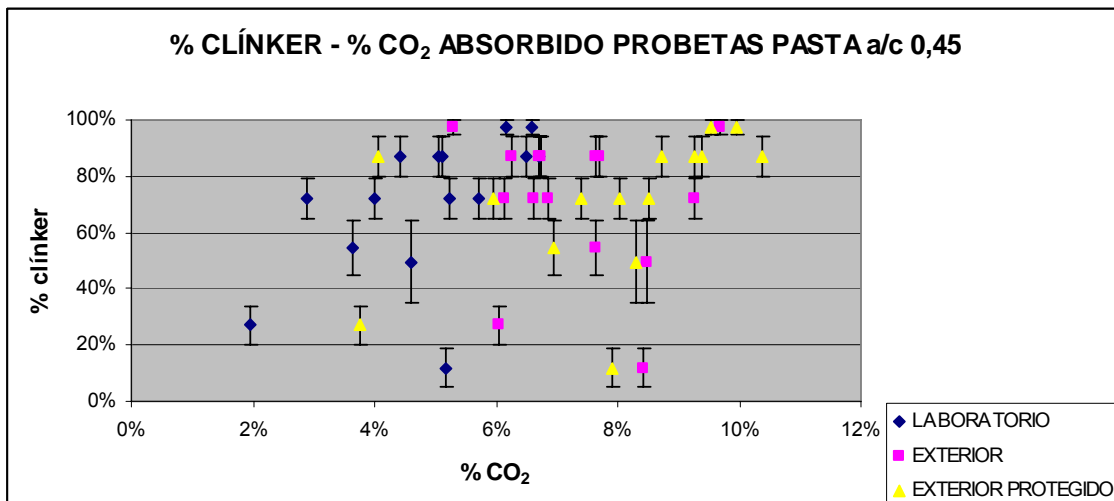


Figura 63 b. Relación entre las cantidades de clínker y las de CO₂ absorbido en pastas a/c 0,45.

Por el contrario, al representar la relación entre las cantidades de clínker y las profundidades de carbonatación (Figuras 64 a y b) la tendencia general es que a medida que aumenta el porcentaje de clínker disminuye la profundidad, aunque aquí tampoco la dependencia es evidente en ninguno de los dos tipos de probetas.

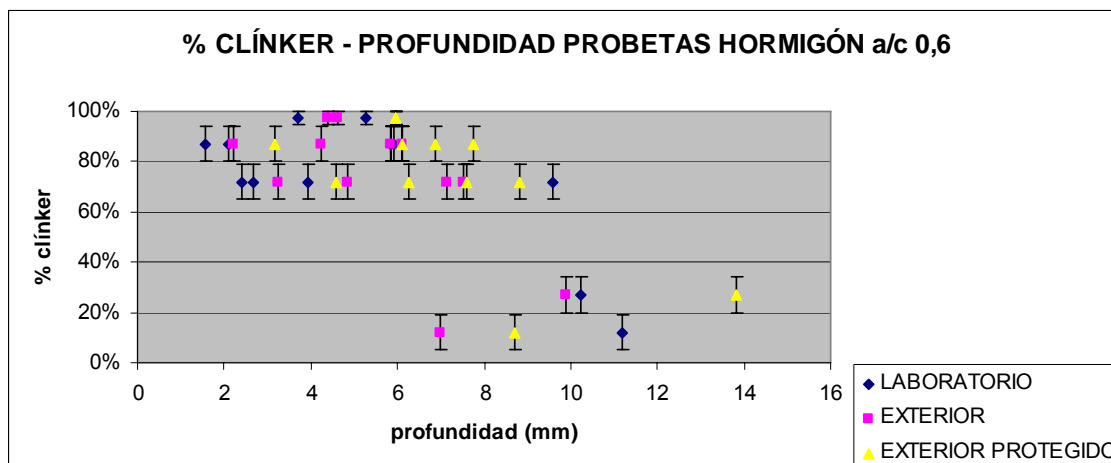


Figura 64 a. Relación entre las cantidades de clínker y las profundidades de carbonatación en hormigones a/c 0,6.

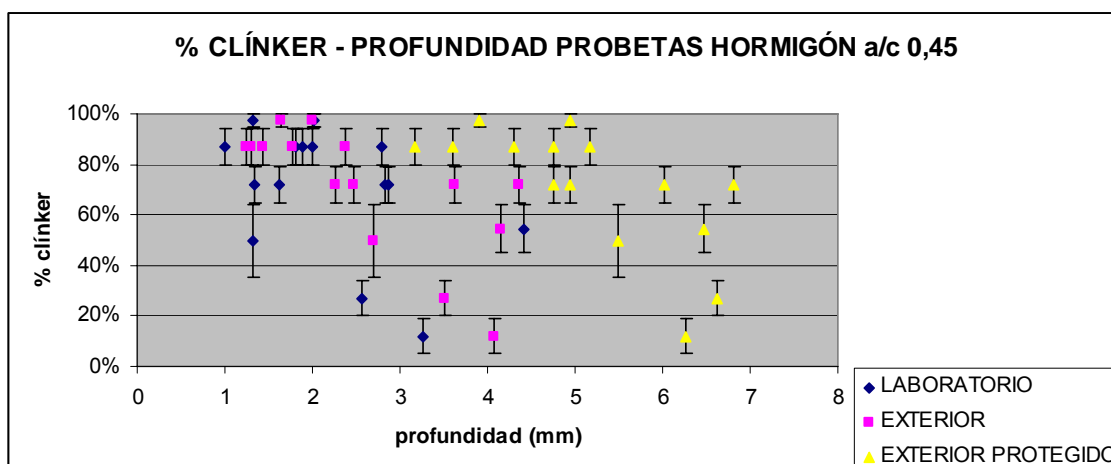


Figura 64 b. Relación entre las cantidades de clínker y las profundidades de carbonatación en hormigones a/c 0,45.

Cantidad de CaO

Para analizar la influencia de los diferentes cementos en la carbonatación de los materiales derivados es necesario tener en cuenta tanto el tipo de adiciones presentes como el porcentaje de las mismas con respecto a la cantidad de clínker. A su vez, las adiciones pueden o no aportar CaO, es decir, el hecho de tener mayor o menor cantidad de adiciones no significa necesariamente que el cemento tenga mayor o menor cantidad de CaO, dependerá del tipo y de la composición de las adiciones. Por ejemplo, el cemento 6 con 6-20% de adición puzolánica tiene 52,6% de CaO, y el cemento 15, con mayor porcentaje de adición, 36-65% de escoria, tiene mayor porcentaje de CaO, 55,6%. Incluso dentro de un mismo grupo encontramos excepciones, como es el caso de los cementos con escoria, donde el cemento 12 con 81-95% de adiciones tiene

más cantidad de CaO que el cemento 11 con 66-80% de adición. En la figura 65 se representa la relación entre los porcentajes de CaO en los cementos y las cantidades de clínker respectivas. En general, la cantidad de CaO aumenta al aumentar la cantidad de clínker, pero esta dependencia no es totalmente lineal y existen excepciones.

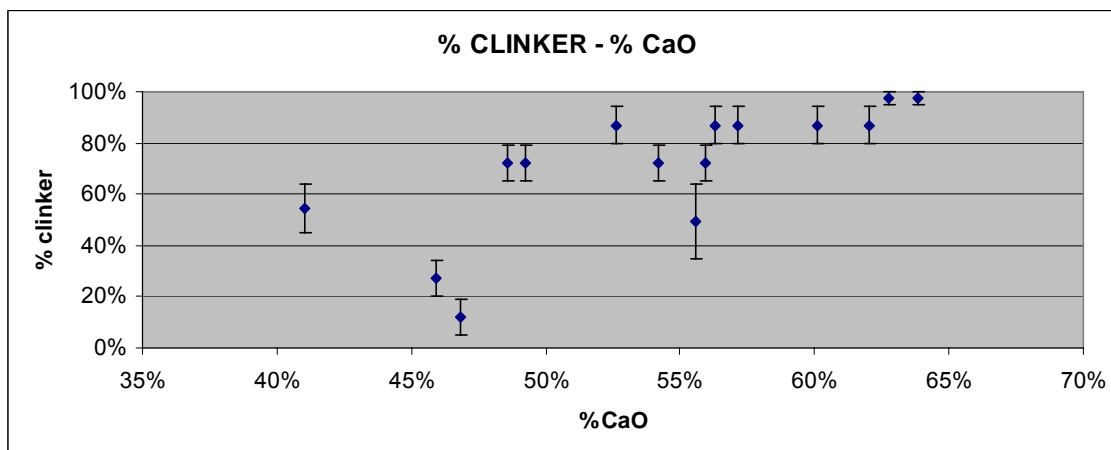


Figura 65. Relación entre las cantidades de CaO y de clínker en los cementos.

La influencia del tipo de cemento en la carbonatación es debida en primer lugar a la cantidad de CaO inicial en el cemento puesto que es el material alcalino que se carbonata en los compuestos hidratados, principalmente la portlandita Ca(OH)_2 y el gel C-S-H, pero también los aluminatos. Este efecto se recoge en las fórmulas propuestas por Steinour [19] y por Pade [30], donde la dependencia del CO_2 que se puede absorber es prácticamente lineal con la cantidad de CaO en el cemento anhidro.

En las probetas fabricadas para este estudio esta relación no es tan evidente puesto que la cantidad de CaO no es el único factor a tener en cuenta ya que al mantener la relación agua/cemento y el contenido en cemento, la cantidad agua/clínker aumenta al añadir adiciones. En las figuras 66 a y b se muestra la relación entre el porcentaje de CaO inicial en el cemento y el de CO_2 absorbido en las probetas de pasta en los tres ambientes al cabo de un año.

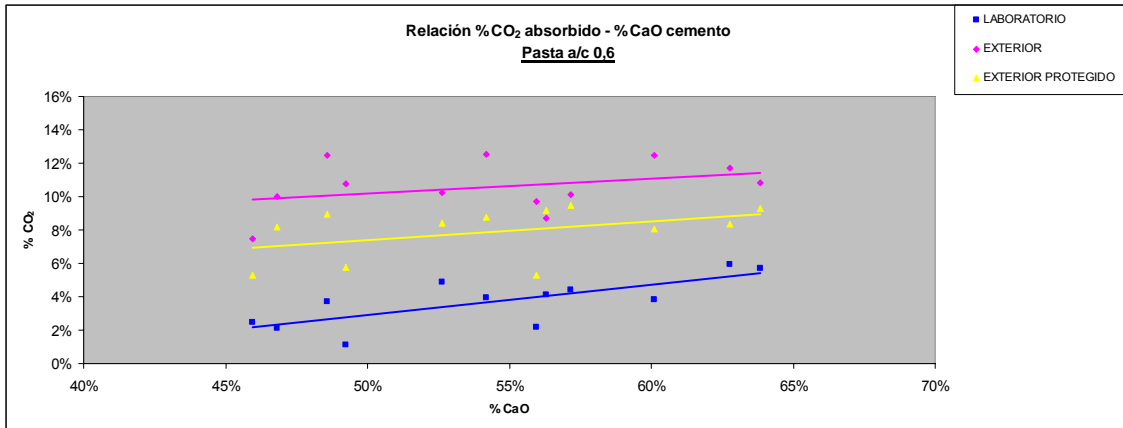


Figura 66 a. Relación % CO₂ - % CaO probetas pasta a/c 0,6.

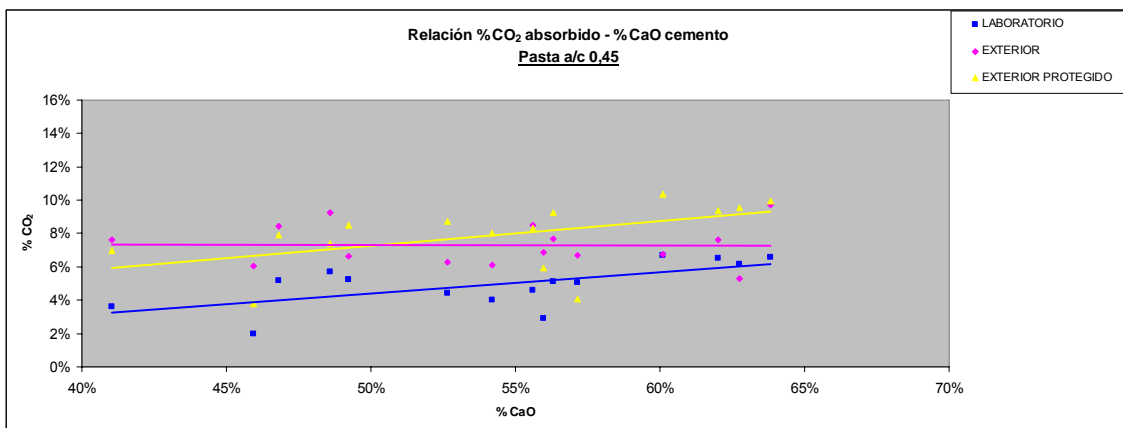


Figura 66 b. Relación % CO₂ - % CaO probetas pasta a/c 0,45.

Las líneas ajustadas de dispersión muestran la tendencia de los datos, aunque los coeficientes R² son muy bajos en todos los casos.

La relación entre el CaO y la cantidad de CO₂ absorbida puede apreciarse mejor si se analizan por separado los grupos de probetas fabricados con cada tipo de adición. En las gráficas 67 a y b están representados los mismos datos que en las figuras 66, separados ahora por tipos de cemento para poder evaluar la relación entre la cantidad de CaO y de CO₂ dentro de cada grupo de cementos.

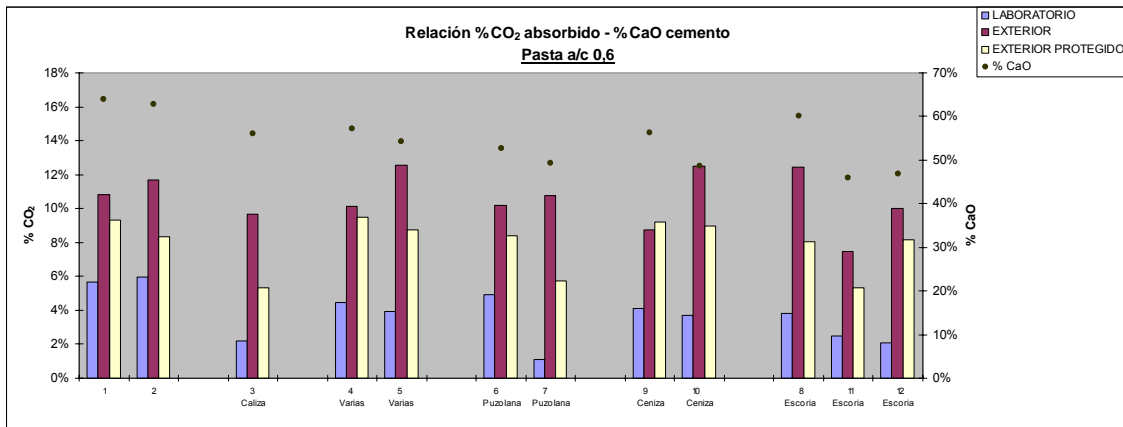


Figura 67 a. Relación % CO₂ - % CaO probetas pasta a/c 0,6 por grupos de cementos.

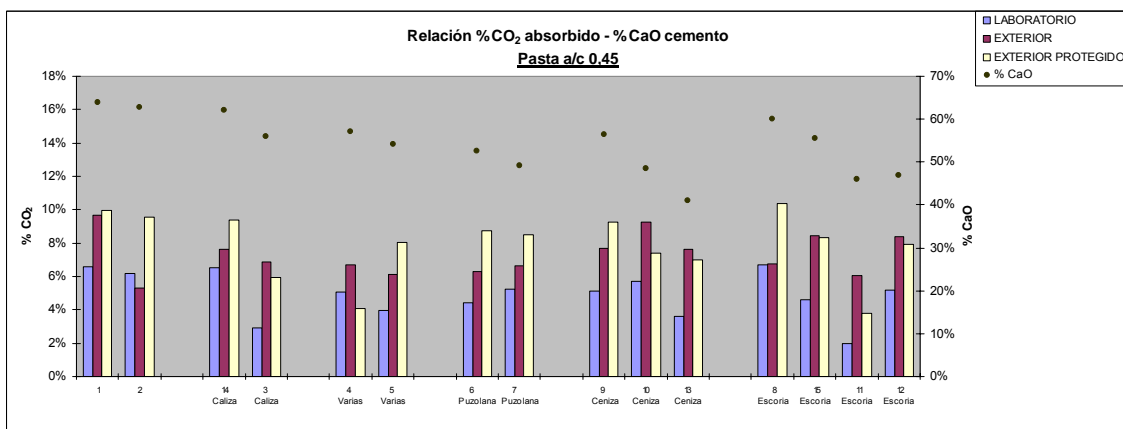


Figura 67 b. Relación % CO₂ - % CaO probetas pasta a/c 0,45 por grupos de cementos.

Como puede apreciarse en las gráficas de las figuras 67, la cantidad de CO₂ absorbida sigue en algunos casos la misma evolución que la cantidad de CaO en el cemento. Este efecto puede verse claramente, por ejemplo, en el grupo de probetas de pasta a/c 0,45 fabricadas con escoria tanto en el exterior protegido de la lluvia como en el laboratorio (Fig. 67 b). De los tres ambientes donde más se sigue la tendencia de dependencia del CO₂ absorbido con el CaO del cemento es en el exterior protegido de la lluvia, y donde menos se evidencia es en el exterior no protegido.

En varios casos la cantidad de CO₂ aumenta dentro de un grupo de probetas a medida que aumenta el contenido en CaO en los respectivos cementos, pero en otros casos esto no ocurre así, por lo que no se puede concluir que la cantidad de CaO del cemento determine por sí sola cuánto CO₂ se absorberá en un material fabricado con ese cemento.

A partir de la reacción de descomposición de la calcita en el ensayo de Termogravimetría $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CaO}$, conociendo las cantidades de CO_2 y mediante las masas moleculares de ambos compuestos se puede determinar a cuánto CaO equivale ese CO_2 absorbido. En la gráfica de la figura 68 se encuentran representados los valores de CaO reaccionado en las probetas de pasta de a/c 0,6 frente a las cantidades de CaO iniciales en los cementos. Los valores de CaO reaccionados son muy similares a los de CO_2 absorbidos puesto que las masas moleculares de ambos compuestos son muy parecidas, 44 el CO_2 y 46 el CaO .

1 g CaO reaccionado = 0,96 g CO_2 absorbido.

Así, la relación entre el CaO reaccionado y el CaO inicial es prácticamente igual a la que se observaba en la gráfica anterior 66a. Las gráficas obtenidas para las demás probetas de pasta y para las de hormigón no se muestran puesto que no aportan más información.

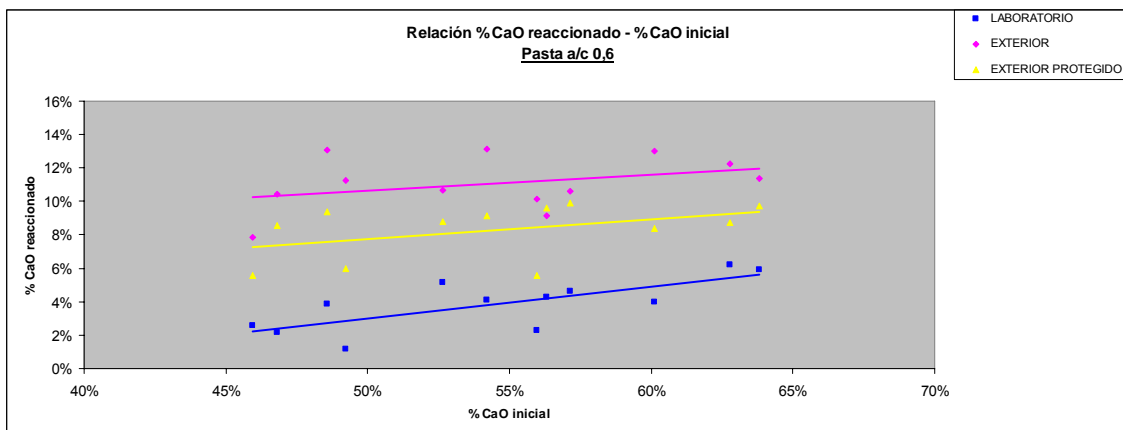


Figura 68. Relación entre el CaO reaccionado y el inicial en probetas de pasta a/c 0,6.

Si se analiza la dependencia de la carbonatación con el porcentaje de CaO desde el punto de vista de la profundidad nos encontramos con algo diferente. En las figuras 69 a y b se representan los valores de profundidad de carbonatación de los hormigones junto con los porcentajes de CaO de los respectivos cementos.

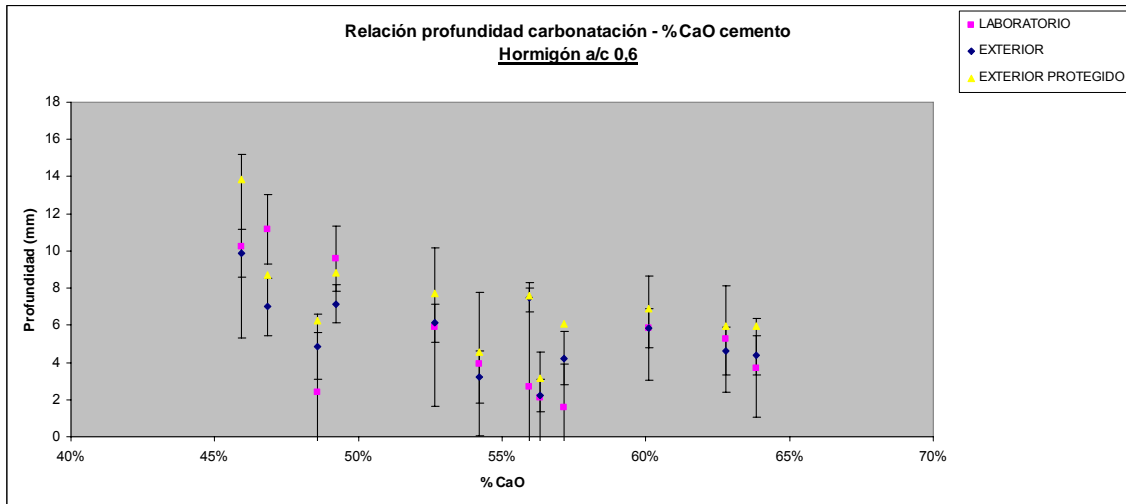


Figura 69 a. Relación profundidad - % CaO probetas hormigón a/c 0,6.

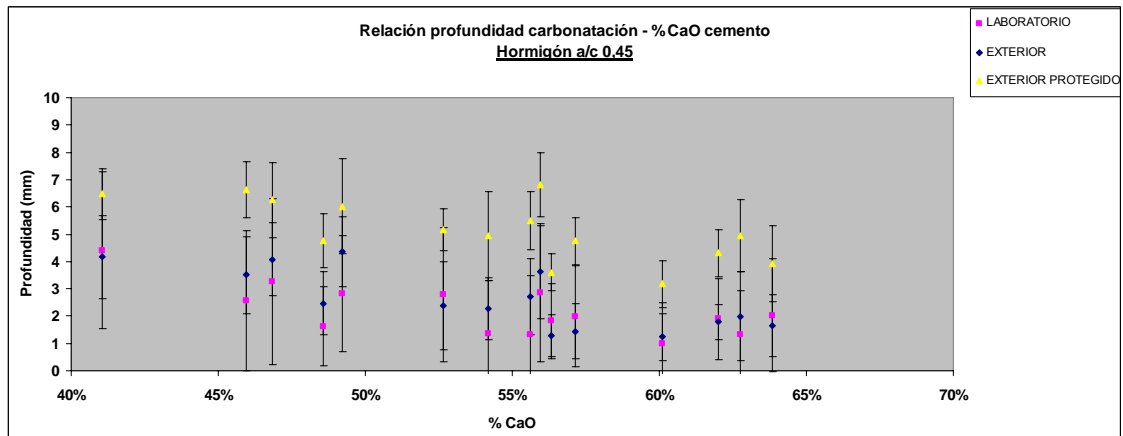


Figura 69 b. Relación profundidad - % CaO probetas hormigón a/c 0,45.

Comparando las dos gráficas 69 puede observarse una mayor disminución de la profundidad de carbonatación al aumentar el porcentaje de CaO en las probetas de a/c 0,6 (Fig. 69 a) que en las de a/c 0,45 (Fig. 69 b) donde la disminución es menos apreciable.

Igual que ocurría con la cantidad de CO_2 absorbido, al analizar la dependencia de la profundidad de carbonatación con la cantidad de CaO por grupos de cementos, se puede apreciar mejor la tendencia. En las gráficas 70 a y b se representan los datos de profundidad de carbonatación y CaO divididos por grupos de cementos en función de las adiciones.

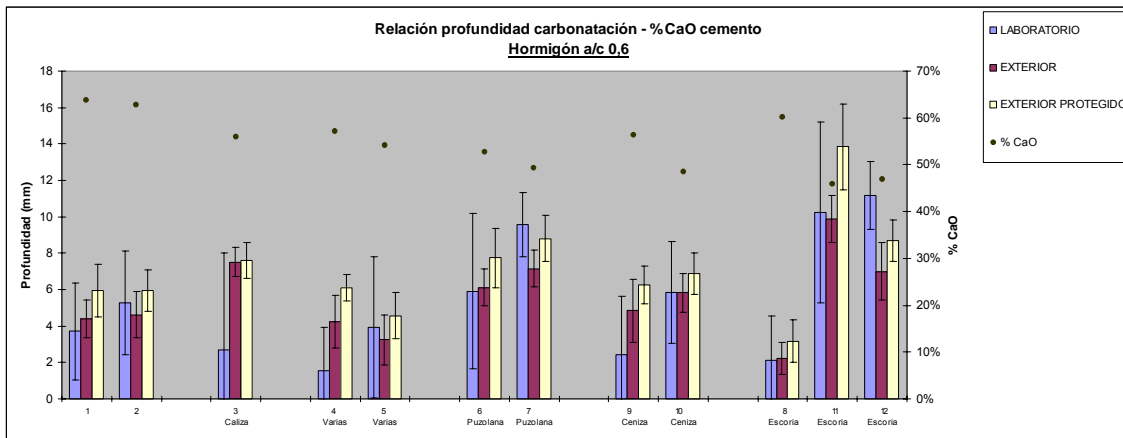


Figura 70 a. Relación profundidad - % CaO probetas hormigón a/c 0,6.

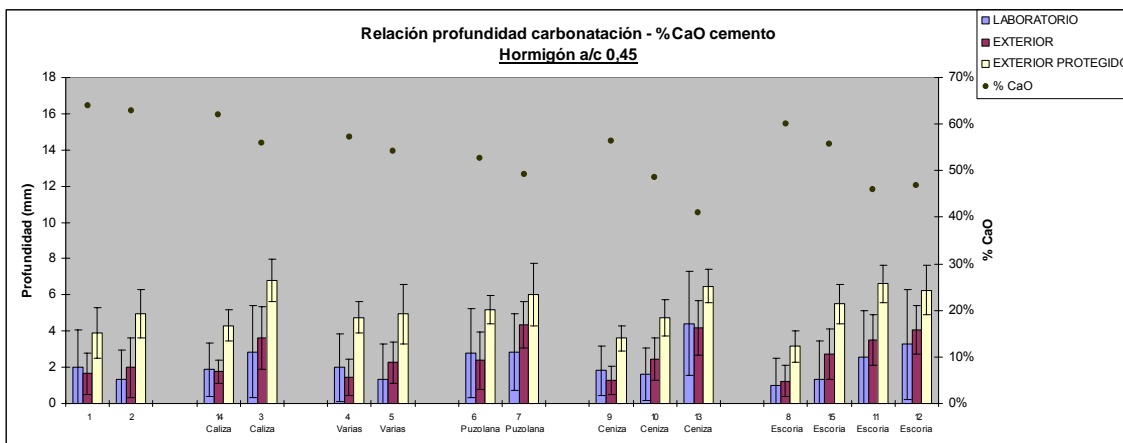


Figura 70 b. Relación profundidad - % CaO probetas hormigón a/c 0,45.

En las gráficas 70 se ve claramente que dentro de cada grupo de probetas la profundidad de carbonatación disminuye al aumentar la cantidad de CaO en el cemento. Esto ocurre prácticamente en todos los grupos de cementos en los tres ambientes. Así la dependencia entre el porcentaje de CaO y la profundidad de carbonatación dentro de cada grupo de probetas con un tipo de adición es mucho más clara que la relación entre el CaO y el CO₂ absorbido en cada grupo.

A la vista de los resultados y de lo expuesto hasta ahora, aunque la influencia del ambiente de exposición en la carbonatación es más clara que la del tipo de cemento, ésta es también muy determinante. Como se ha comentado anteriormente las relaciones encontradas dentro de grupos de probetas fabricadas con el mismo tipo de adiciones en diferentes proporciones no son fácilmente generalizables al conjunto de todos los grupos. La cantidad inicial de CaO en el cemento anhidro es indicativa del potencial de carbonatación de un

material, pero no es un dato que vaya a ser proporcional a cuánto CO_2 se combina en determinado hormigón expuesto en determinado ambiente a determinada edad. Lo interesante es averiguar si se combina todo el CaO disponible o si sólo una proporción fija o variable. Como ya se ha comentado, la influencia del ambiente, principalmente de la humedad, es determinante en el estudio de la absorción de CO_2 , de manera que ambos parámetros, cantidad de CaO y humedad, deberán estudiarse en el futuro conjuntamente en profundidad para poder entender los mecanismos de absorción de CO_2 .

5.2.3 Tiempo de exposición

Como se ha explicado en la Introducción existen numerosos modelos para predecir el avance del frente de carbonatación con el tiempo, la mayoría de ellos basados en la solución a la ley de Fick. Experimentalmente se ha comprobado en numerosas ocasiones la dependencia que existe aproximadamente lineal entre la profundidad de carbonatación y la raíz del tiempo.

Sin embargo, dado que todos los modelos no han podido ser calibrados con datos a largo plazo, y que las constantes de proporcionalidad dependen de tantos factores no siempre controlables, como es el caso de las condiciones atmosféricas, el uso de los mismos para predecir el avance del frente de carbonatación tiene que realizarse con extrema cautela.

Respecto de la cantidad de CO_2 que se combina o que se puede combinar en los materiales basados en cemento no existen apenas propuestas de modelos, como ya se ha comentado. En cualquier caso, la dependencia con el tiempo no es evidente. Como se ha visto en los resultados probetas de muy corta edad (Figs. 57 y 58) pueden presentar mucha mayor absorción que otras de mayor edad. En todo caso, la mayoría de las probetas y estructuras mencionadas y estudiadas en este trabajo presentan absorciones de CO_2 por debajo del 20%, expresadas por gramos de cemento en la zona carbonatada.

5.2.4 Tipología de la estructura: composición del hormigón y geometría

El tipo de estructura es otro de los factores que influyen de forma crucial en la absorción de CO_2 , tanto desde el punto de vista del tipo de hormigón usado como de la tipología de la estructura, es decir, el espesor y la distribución de las superficies expuestas y protegidas.

La influencia del tipo de hormigón es también muy determinante, como se

deduce de los resultados de los hormigones fabricados para este estudio en los que se aprecian muy claramente las diferencias entre los hormigones de dosificación tipo edificación y aquéllos tipo obra civil, siendo en la mayoría de los casos tanto la profundidad de carbonatación como la absorción de CO_2 mayores en los de edificación a pesar de su menor contenido en cemento. Asimismo, comparando las probetas fabricadas en 1991, todas ellas con dosificaciones experimentales de hormigones de muy alta resistencia, con las fabricadas en 2001 con un hormigón tipo edificación las diferencias son del mismo sentido.

En principio, al aumentar la cantidad de cemento en el hormigón disminuye la porosidad, y por tanto el hormigón se carbonata menos. Como puede apreciarse en las gráficas 71 a y b, donde se encuentran representados los valores medios de las porosidades de las probetas a 28 días frente a las profundidades de carbonatación medias a 1 año en cada uno de los tres ambientes, efectivamente la profundidad de carbonatación aumenta al aumentar la porosidad inicial de las muestras, relacionada a su vez con una mayor relación a/c. El efecto es mucho más marcado en las probetas de hormigón que en las de pasta. Como puede verse en la gráfica 71 b un ligero aumento de porosidad en las probetas de hormigón supone un considerable aumento en la profundidad de carbonatación. Sin embargo, en las probetas de pasta grandes variaciones de la porosidad no implican grandes variaciones de la profundidad.

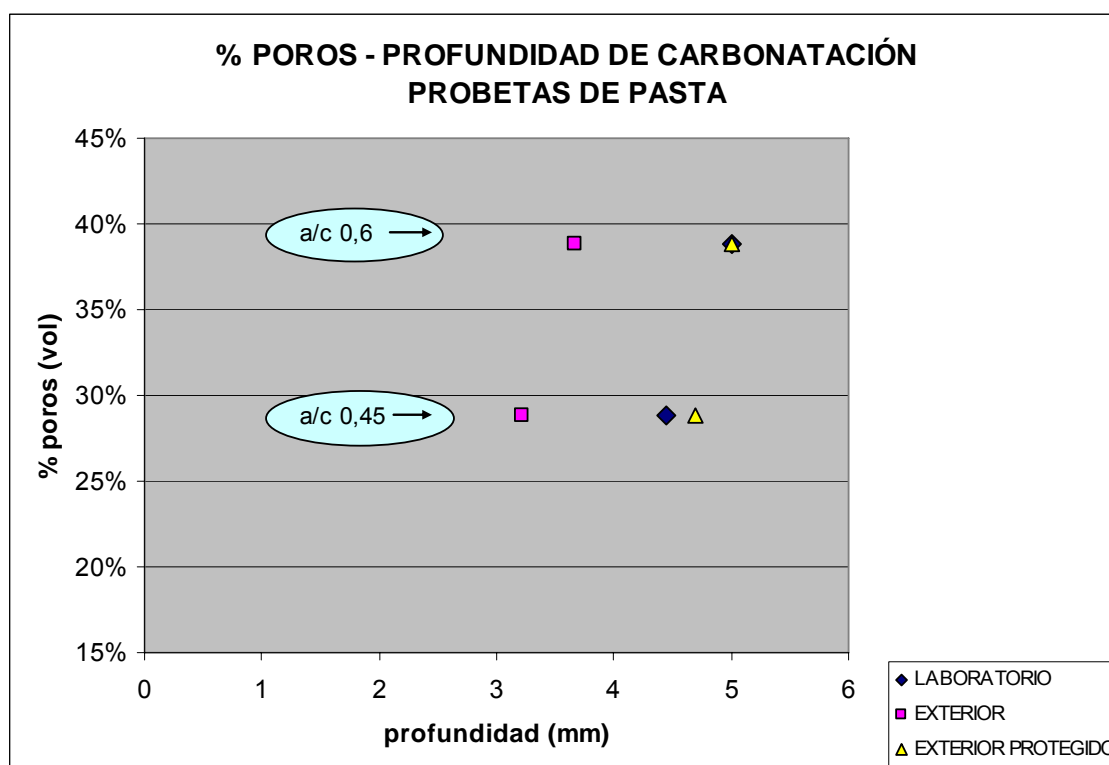


Figura 71 a. Relación entre la porosidad y la profundidad de carbonatación (valores medios) en probetas de pasta.

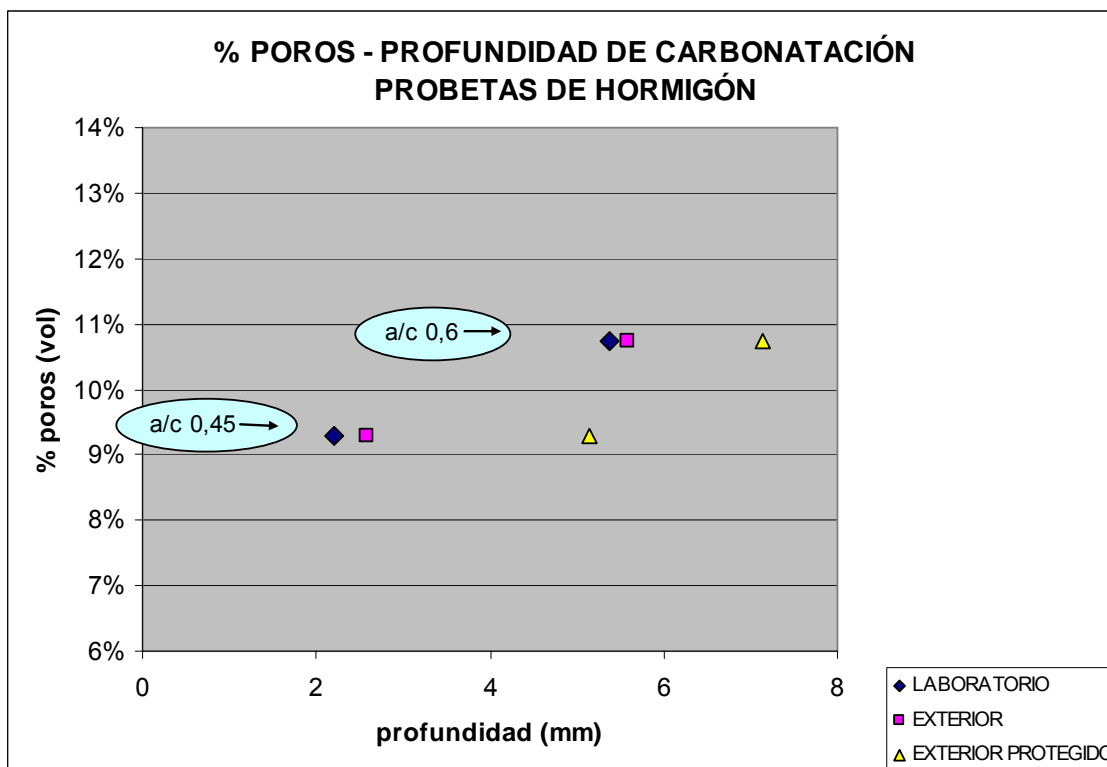


Figura 71 b. Relación entre la porosidad y la profundidad de carbonatación (valores medios) en probetas de hormigón.

Atendiendo a los porcentajes de CO_2 absorbidos, en las probetas de hormigón (Figura 72 b) se aprecia también un aumento de la cantidad de CO_2 absorbido al aumentar el volumen de poros, mientras que en las probetas de pasta (figura 72 a) este efecto sólo se reproduce en aquéllas que permanecieron en el exterior no protegido. En las probetas de pasta del laboratorio ocurre lo contrario, es decir, las probetas de a/c 0,45, con 28% de volumen de poros medio, absorbieron más que las de a/c 0,6, con 38% de volumen de poros medio. En las probetas del exterior protegido la cantidad de CO_2 absorbido se mantiene constante para ambas relaciones a/c.

Parece claro que la porosidad influye de manera importante tanto en la profundidad de penetración como en la capacidad de combinar CO_2 , siendo esta influencia mucho más apreciable en las probetas de hormigón que en las de pasta.

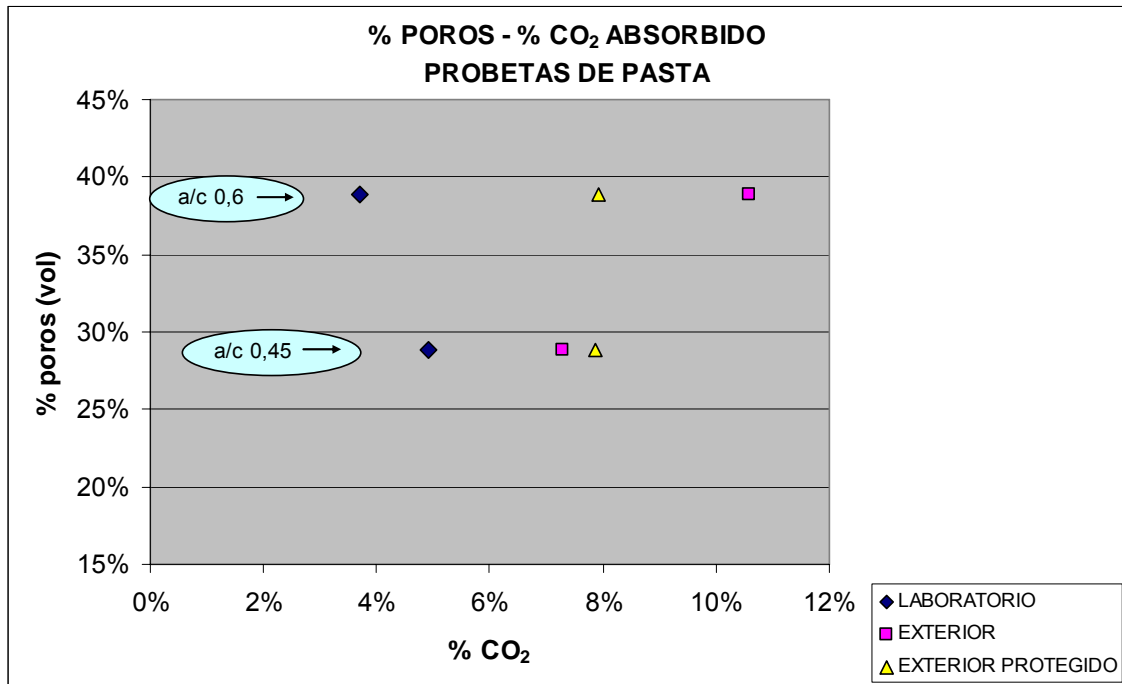


Figura 72 a. Relación entre la porosidad y la cantidad de CO₂ absorbido (valores medios) en probetas de pasta.

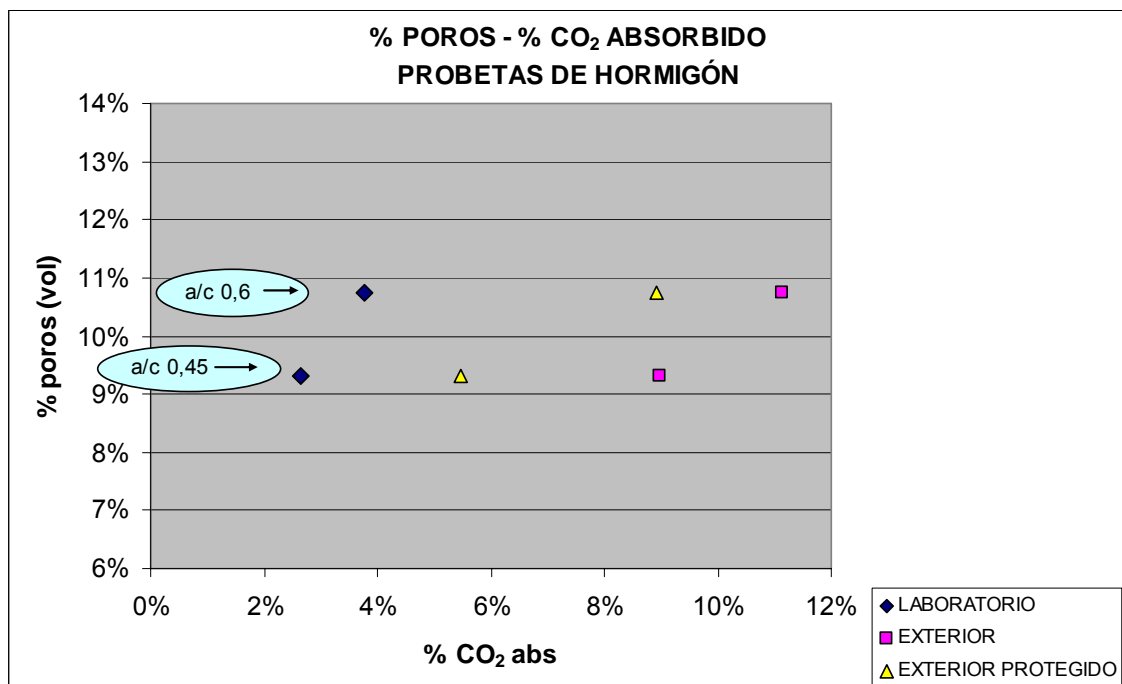


Figura 72 b. Relación entre la porosidad y la cantidad de CO₂ absorbido (valores medios) en probetas de hormigón.

En cuanto a la geometría de los elementos constructivos, aunque aquí no se han podido analizar los detalles, como pueden ser las diferencias entre superficies planas y curvas, sí se ha considerado importante analizar los espesores de las estructuras y, sobre todo, el tipo de exposición de cada una

de las superficies de la misma. En las tablas del inventario de superficies susceptibles de carbonatarse, aunque muy simplificadas dada su gran variabilidad, se puede apreciar la gran diversidad de espesores, superficies y exposiciones que presentan cada uno de los tipos de estructuras más representativos de la construcción civil y de la edificación.

5.3 Cálculo del CO₂ absorbido

No existe en la actualidad un modelo que combine todas las variables, pero a continuación se ofrece un método empírico para el cálculo del CO₂ absorbido, que está basado en los trabajos previos mencionados [27-33]. Se propone pues una fórmula para el cálculo del CO₂ absorbido a partir de los datos de profundidad de carbonatación, de CO₂ absorbido en la zona carbonatada, de superficie expuesta y de dosificación del hormigón.

$$\%CO_{2,abs} \left(\frac{kg_CO_2}{kg_cem_carb} \right) \cdot dosif \left(\frac{kg_cem_carb}{m^3\ horm_carb} \right) \cdot profun(m_horm_carb) \cdot \frac{m^2\ horm_exp}{m^3\ horm} = \frac{kg_CO_{2,abs}}{m^3\ horm}$$

(Ec. 27)

Se trata de la multiplicación de cuatro términos, que a continuación se explican.

- Primer término: Cantidad de CO₂ absorbida por kg de cemento en la zona carbonatada.
- Segundo término: Cantidad de cemento por m³ de hormigón en la estructura o probeta en cuestión. La cantidad de cemento carbonatado por m³ de hormigón carbonatado es igual a la cantidad de cemento por m³ de hormigón sin carbonatar, es decir, la dosificación se considera constante en toda la probeta o estructura, aunque la realidad es que la parte externa siempre tiene más pasta que el interior.
- Tercer término: profundidad de carbonatación.
- Cuarto término: relación entre la superficie expuesta y el volumen del elemento considerado. Al multiplicar este término por la profundidad de carbonatación se obtienen los m³ de hormigón carbonatado. Esta es también una aproximación dado que, como en este trabajo se ha considerado el modelo de losa equivalente, no se tienen en cuenta las diferencias entre las superficies curvas y planas, por ejemplo, en un

cilindro el volumen carbonatado es inferior al producto de la superficie expuesta por la profundidad. En este estudio se ha considerado una aproximación necesaria el considerar todas las estructuras como prismáticas con superficies planas.

El resultado que se obtiene de la multiplicación está expresado en kg de CO₂ por m³ de hormigón 'consumido'. Para poder expresarlo por kg de cemento fabricado habría que relacionar producción de cemento y consumo de hormigón.

$$\frac{kg_CO_{2,abs}}{m^3\ horm} \cdot \frac{m^3\ horm_consumido}{kg_cem_producido} = \frac{kg_CO_{2,abs}}{kg_cem_producido} \quad (\text{Ec. 28})$$

A su vez para poder expresarlo por kg de CO₂ emitido, simplemente habría que multiplicar este último valor por la relación entre el cemento producido y la cantidad de CO₂ emitido.

$$\frac{kg_CO_{2,abs}}{kg_cem_producido} \cdot \frac{kg_cem_producido}{kg_CO_2_emitido} = \frac{kg_CO_2_absorbido}{kg_CO_2_emitido} \quad (\text{Ec. 29})$$

En principio, la aplicación de esta fórmula debería hacerse para cada tipo de estructura, con su respectiva dosificación, su superficie expuesta por volumen de hormigón en cada tipo de exposición, así como la profundidad y la cantidad de CO₂ absorbidas esperadas para cada tipo de exposición.

A la hora de aplicar la fórmula uno de los factores más importantes a tener en cuenta es el tiempo, ya que tanto la profundidad como la cantidad de CO₂ absorbida varían con el tiempo. Las dosificaciones y la relación de las superficies expuestas para cada tipo de estructura se consideran fijas.

Para las profundidades habría que considerar la dependencia con la raíz cuadrada del tiempo, es decir $x = k \cdot \sqrt{t}$. Para las cantidades de CO₂ absorbidas no existe ningún modelo que describa su evolución con el tiempo.

Simplificación

Una posible simplificación sería considerar una profundidad media y un porcentaje de absorción de CO₂ medio para las estructuras de tipo obra civil y otra profundidad y otro porcentaje de CO₂ para las de edificación. En este caso

habría que tener en cuenta las diferencias que existen en función del tipo de exposición.

De las tablas del inventario de las superficies susceptibles de carbonatarse en España, sumando todas las superficies susceptibles de carbonatarse por m^3 de hormigón destinado a obra civil se obtiene un valor de $3,173 m^2$. Sumando las correspondientes a edificación el valor es ligeramente inferior, $2,909 m^2$. Separando las superficies expuestas a la lluvia y las protegidas para cada uno de los tipos de construcción, aparecen diferencias entre obra civil y edificación, siendo en ambos casos mayor la cantidad de superficies totales protegidas de la lluvia que la de superficies no protegidas de la lluvia.

Las dosificaciones de las estructuras de edificación y de civil no son constantes para todos los elementos, dependiendo éstas del uso que se vaya a hacer de ellos y del ambiente en el que se vayan a situar, sin embargo, para simplificar se podría considerar que los hormigones destinados a edificación contienen alrededor de $300 kg$ de cemento por m^3 de hormigón y los destinados a civil alrededor de $400 kg/m^3$.

Realizando todas las simplificaciones posibles mencionadas, teniendo en cuenta los resultados obtenidos de las profundidades de carbonatación y de las cantidades de CO_2 absorbidas, y considerando un período de exposición igual a la vida útil nominal según la EHE [4], es decir, 50 años para estructuras de edificación y 100 años para aquellas de obra civil, se podría hacer una primera estimación del cálculo, tomando los siguientes valores.

Edificación:

- Velocidad de carbonatación ($mm/año^{1/2}$): Entre 3 y $3,5 mm/año^{1/2}$.
- Profundidad de carbonatación:

Para una velocidad de $3 mm/año^{1/2}$, la profundidad a 50 años sería $21,2 mm$.

Para una velocidad de $3,5 mm/año^{1/2}$, la profundidad a 50 años sería $24,7 mm$.

- CO_2 absorbido:

Se ha estimado que las cantidades de CO_2 que se absorberán a lo largo de 50 años tendrán unos valores medios entre 15% y 20% (por gramos de cemento carbonatado).

- Superficie expuesta:

Se toma el valor medio de superficie expuesta de $2,9 m^2/m^3$.

- Dosificación:

Se toma el valor medio de 300 kg de cemento por m³ de hormigón.

Obra civil:

- Velocidad de carbonatación (mm/año^{1/2}): Entre 1,5 y 2 mm/año^{1/2}.
- Profundidad de carbonatación:

Para una velocidad de 1,5 mm/año^{1/2}, la profundidad a 100 años sería 15 mm.

Para una velocidad de 2 mm/año^{1/2}, la profundidad a 100 años sería 20 mm.

- CO₂ absorbido:

Se ha estimado que las cantidades de CO₂ que se absorberán a lo largo de 100 años tendrán unos valores medios entre 15% y 20% (por gramos de cemento carbonatado).

- Superficie expuesta:

Se toma el valor medio de superficie expuesta de 3,2 m²/m³.

- Dosificación:

Se toma el valor medio de 400 kg de cemento por m³ de hormigón.

Con estos valores se han calculado las cantidades estimadas de CO₂ que se absorberán relacionándolas con las cantidades de CO₂ que se emitirán.

Los valores de CO₂ absorbido que a continuación se presentan (Tablas 20 y 21) se refieren en primer lugar a las cantidades de CO₂ que se emiten en la fabricación de clínker, teniendo en cuenta que de media se emiten 0,86 toneladas de CO₂ por cada tonelada de clínker que se fabrica. En segundo lugar se ha calculado la cantidad de CO₂ que se absorbe respecto a la cantidad de CO₂ que se emite en la fabricación de cemento considerando que de promedio en España los cementos están compuestos por un 76% de clínker. En tercer lugar se expresan los resultados respecto al CO₂ emitido en la producción de clínker debido exclusivamente a la parte correspondiente a la descarbonatación, es decir, considerando solamente el 62% de las emisiones totales, sin tener en cuenta las emisiones debidas a los combustibles que representan el 38% restante. Por cada tonelada de clínker fabricado se emiten 0,53 toneladas de CO₂ debidas a la descarbonatación de la caliza. Por último, se ha calculado el CO₂ absorbido respecto al CO₂ emitido en la fabricación de cemento teniendo también sólo en cuenta la parte debida a la

descarbonatación.

Como ya se ha mencionado esta es una primera estimación para la cual se han realizado numerosas simplificaciones. Sin embargo, es importante resaltar que las estimaciones de los datos de profundidad y absorción de CO₂ están basadas en medidas experimentales realizadas expresamente para este estudio o bien tomadas de la bibliografía, lo que le aporta una validez mayor que otros estudios sólo basados en modelos.

En las dos tablas 20 y 21 se expresan valores de CO₂ absorbido en relación al CO₂ emitido en la fabricación de cemento dedicado a fabricar hormigón para edificación y para obra civil, respectivamente, es decir, en función de cuánto del cemento se dedique a cada uno de los dos tipos de hormigón, se calculará cuánto CO₂ se absorberá por cada tonelada de CO₂ emitido en la fabricación de cemento, sin tener en cuenta si es para un uso u otro. Si se considera que en España el 60% del cemento se dedica a edificación y el 40% a obra civil, el 60% de las emisiones de CO₂ en la producción de cemento serán debidas a la edificación y el 40% a la obra civil. Los valores finales que se obtendrían sumando ambas contribuciones se encuentran en la tabla 22.

EDIFICACIÓN 50 AÑOS					CO ₂ absorbido / CO ₂ emitido			
%CO ₂ absorbido (por g cemento carbonatado)	profundidad carbonatación (mm)	dosificación (kg/m ³)	superficie expuesta (m ² /m ³)	CO ₂ absorbido (kg/m ³ hormigón)	clínker	cemento	clínker descarbonatación	cemento descarbonatación
15%	21,2	300	2,9	2,8	1,1%	1,4%	1,7%	2,3%
15%	24,7	300	2,9	3,2	1,2%	1,6%	2,0%	2,7%
20%	21,2	300	2,9	3,7	1,4%	1,9%	2,3%	3,1%
20%	24,7	300	2,9	4,3	1,7%	2,2%	2,7%	3,6%

Tabla 20. Cantidades estimadas de CO₂ absorbido por CO₂ emitido en edificación.

OBRA CIVIL 100 AÑOS					CO ₂ absorbido / CO ₂ emitido			
%CO ₂ absorbido (por g cemento carbonatado)	profundidad carbonatación (mm)	dosificación (kg/m ³)	superficie expuesta (m ² /m ³)	CO ₂ absorbido (kg/m ³ hormigón)	clínker	cemento	clínker descarbonatación	cemento descarbonatación
15%	15	400	3,2	2,9	0,8%	1,1%	1,4%	1,8%
15%	20	400	3,2	3,8	1,1%	1,5%	1,8%	2,4%
20%	15	400	3,2	3,8	1,1%	1,5%	1,8%	2,4%
20%	20	400	3,2	5,1	1,5%	2,0%	2,4%	3,2%

Tabla 21. Cantidades estimadas de CO₂ absorbido por CO₂ emitido en obra civil.

CO₂ absorbido / CO₂ emitido			
clínker	cemento	clínker descarbonatación	cemento descarbonatación
1,0%	1,3%	1,6%	2,1%
1,2%	1,6%	1,9%	2,6%
1,3%	1,7%	2,1%	2,8%
1,6%	2,1%	2,6%	3,4%

Tabla 22. Cantidades estimadas de CO₂ absorbido por CO₂ emitido.

6 Conclusiones

De todos los resultados obtenidos y presentados en este documento, se han podido extraer las siguientes conclusiones.

- **Respecto de los indicadores de reacción y de las técnicas de caracterización de la carbonatación:**

- 1 La profundidad de carbonatación x , medida mediante la técnica de la fenolftaleína, y la velocidad, calculada a partir de la fórmula $k = \frac{x}{\sqrt{t}}$, son parámetros de interés en el estudio de la corrosión de las armaduras de acero del hormigón armado ya que identifican el cambio de pH, sin embargo, estos parámetros no aportan ninguna información sobre la cantidad de carbonato cálcico formado en el hormigón, ya que entre las profundidades de carbonatación, medidas mediante la técnica de la fenolftaleína, y las cantidades de carbonato cálcico formadas, medidas por Termogravimetría y Análisis Térmico Diferencial, no se ha encontrado una relación directa.
- 2 La cantidad de CO₂ absorbida o combinada por gramos de cemento carbonatado es un parámetro imprescindible para calcular la capacidad de re-absorción de dióxido de carbono de los materiales de base cemento, a la vez que este parámetro es importante para la modelización del avance de la carbonatación ya que indica la parte del CO₂ que se combina.

- **Atendiendo a la influencia de las distintas variables en la carbonatación:**

- 3 La humedad es uno de los factores más influyentes en el proceso de carbonatación. En general, en el ambiente exterior protegido de la lluvia, las probetas fabricadas para el estudio presentan mayor profundidad de carbonatación al cabo de un año 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 lluvia-secado.
- 4 En el ambiente interior, con temperaturas de 13-25 °C, HR de 24-68% y [CO₂] de 500-850 ppm, la cantidad de dióxido de carbono combinada en las

probetas y la profundidad carbonatada durante el primer año de exposición son considerablemente menores que en el ambiente exterior, con temperaturas de 0-31 °C, HR de 27-97% y [CO₂] de 500 ppm, tanto protegido de la lluvia como no protegido. Este resultado indica que la mayor concentración de CO₂ existente en el interior no implica una mayor absorción de CO₂ en el rango de concentraciones de CO₂ considerado.

- 5 La influencia del tipo de cemento es muy importante en el proceso de carbonatación. Existen notables diferencias en la resistencia a la carbonatación (cantidad combinada y profundidad carbonatada) de las diferentes probetas en función de los tipos de cementos utilizados, en cuanto al tipo de adiciones y a la cantidad de clínker por m³ de hormigón. De forma general, a medida que aumenta la cantidad de clínker aumenta la cantidad de CO₂ absorbido y disminuye la profundidad de carbonatación, aunque estas relaciones no son evidentes y existen excepciones importantes.
- 6 La cantidad de CaO total en el hormigón está más relacionada con la susceptibilidad a la carbonatación (cantidad combinada y profundidad carbonatada) que la cantidad de clínker en el cemento, aunque no se puede concluir que la cantidad de CaO determine por sí sola la cantidad de CO₂ que se puede combinar. En algunos de los grupos de cementos (clasificados por tipo de adiciones) la cantidad de CO₂ absorbida aumenta a medida que aumenta la cantidad de CaO, sin embargo, en otros grupos esta relación no se cumple. En el ambiente exterior protegido de la lluvia es donde mejor se evidencia la relación de dependencia entre la cantidad de CaO en el cemento y la cantidad de CO₂ combinada. En cuanto a la profundidad de carbonatación, su disminución al aumentar la cantidad de CaO es más evidente en las probetas de a/c 0,6 que en las de 0,45. Asimismo la relación se hace más visible en cada grupo de cementos que comparando todos a la vez.

No existe una dependencia clara de la cantidad combinada y profundidad carbonatada con los parámetros del cemento, bien sea el CaO total o la cantidad de clínker o el tipo de adición. Según el ambiente de exposición las dependencias cambian.

- 7 Hasta el momento pues no se puede predecir la cantidad que se va a combinar de dióxido de carbono más que de una forma empírica como se hace en el presente trabajo. No existen tampoco modelos para predecir su progreso con el paso del tiempo lo que evidencia la necesidad de seguir

investigando para poder encontrar modelos matemáticos apropiados.

- 8 En cuanto a la dependencia aproximadamente lineal de la profundidad de carbonatación con la raíz cuadrada del tiempo ésta sí se ha comprobado experimentalmente. Utilizando los modelos existentes y los factores de proporcionalidad, también llamados velocidad de carbonatación, se puede predecir aproximadamente el avance de la profundidad carbonatada con el tiempo.
- 9 Tanto la composición del hormigón como la geometría de la estructura en cuestión son factores cruciales en el estudio de la absorción de CO₂. Al aumentar la calidad del hormigón disminuye tanto la profundidad como la cantidad de CO₂ absorbido, principalmente debido a la disminución de la porosidad.

- En cuanto al cálculo de las cantidades de CO₂ absorbido:

- 10 Un paso fundamental para llegar a proponer un modelo matemático consiste en establecer el cálculo de la cantidad absorbida en el hormigón. La forma que se ha propuesto en el presente trabajo no coincide con lo propuesto en otros que estiman cantidades superiores por utilizar períodos de vida más largos o suponer que el hormigón termina moliéndose para su reciclado.

En el presente trabajo se suponen unos ciclos de vida del hormigón más cortos y unas cantidades susceptibles de carbonatarse más pequeñas ya que implican que la estructura mantiene una vida útil muy larga. Los cálculos que se han acometido son los siguientes:

A partir de los datos de profundidad de carbonatación, CO₂ absorbido en la zona carbonatada, superficie expuesta y dosificación del hormigón se puede calcular la cantidad de CO₂ absorbida por m³ de hormigón de la estructura, según la fórmula

$$\%CO_{2,abs} \left(\frac{kg_CO_2}{kg_cem_carb} \right) \cdot dosif \left(\frac{kg_cem_carb}{m^3\ horm_carb} \right) \cdot profun(m_horm_carb) \cdot \frac{m^2\ horm_exp}{m^3\ horm} = \frac{kg_CO_{2,abs}}{m^3\ horm}$$

Los resultados se pueden expresar por tonelada de cemento producida considerando la relación entre cemento producido y hormigón consumido.

A su vez, para expresar los resultados por cantidad de CO₂ emitido hay que considerar la relación entre la cantidad de cemento producida y la cantidad de CO₂ emitido en su producción.

11 Estimando las profundidades de carbonatación y las cantidades de CO₂ absorbidas en las estructuras de obra civil y en las de edificación a lo largo de su vida útil, así como la dosificación media y la superficie expuesta, se pueden calcular las cantidades de CO₂ que se absorberán relacionándolas con las cantidades de CO₂ que se emitirán.

Para calcular las cantidades de CO₂ absorbidas en la fabricación de clínker se considera una emisión de 0,86 toneladas de CO₂ por tonelada de clínker. Para calcular las cantidades de CO₂ absorbidas en la fabricación de cemento se considera que, en promedio, los cementos están compuestos por un 76% de clínker. Por último, para calcular las cantidades de CO₂ absorbido respecto del CO₂ emitido en el proceso de descarbonatación de la caliza se considera que el 62% de las emisiones totales en la fabricación de clínker es debido a este proceso de descarbonatación.

12 A partir de estos cálculos se estima **que las cantidades de CO₂ que se absorberán al cabo de 50 años en las estructuras de edificación representarán un porcentaje entre el 1,4% y el 2,2% de las cantidades de CO₂ que se emitirán** en la fabricación de cemento para la construcción de las mismas. Considerando solamente la parte debida a la **descarbonatación** estos porcentajes variarán entre el **2,3% y el 3,6%**.

13 Se estima que **las cantidades de CO₂ que se absorberán al cabo de 100 años en las estructuras de obra civil representarán un porcentaje entre el 1,1% y el 2% de las cantidades de CO₂ que se emitirán** en la fabricación de cemento para la construcción de las mismas. Considerando solamente la parte debida a la **descarbonatación** estos porcentajes variarán entre el **1,8% y el 3,2%**.

Por último, considerando que el 60% del cemento fabricado en España se dedica edificación y el 40% a obra civil, se estima que a lo largo de la vida útil de las estructuras se absorberán entre **1,3% y 2,1% del CO₂ que se emitirá** en la fabricación del cemento necesario para su construcción. Considerando solamente la parte debida a la **descarbonatación** estos porcentajes variarán entre el **2,1% y el 3,4%**.

7 Referencias bibliográficas

- [1] Oficemen. Memoria 2007.
- [2] Oficemen. Memoria 2005.
- [3] Kjellsen K. O., Guimaraes M, Nilsson A., The CO₂ balance of concrete in a life perspective, Danish Technological Institute, DTI, ISBN: 87-7756-758-7, 2005, www.teknologisk.dk.
- [4] EHE. Instrucción Española de Hormigón Estructural 2008. Real Decreto 1247/2008.
- [5] Lea F. M., Desch C. H., The chemistry of cement and concrete, London, Edward Arnold Co. 1935.
- [6] Steopoe, A., Zement (1935), 758.
- [7] Parrott L. J., A Review of Carbonation in Reinforced Concrete, Cement and Concrete Association, Wexham Springs, GB, (1987).
- [8] González J. A., Andrade C., Effect of carbonation, chlorides and relative humidity on the corrosion of galvanized rebars embedded in concrete. Br. Corros. J. 17 1 (1982), 21–28.
- [9] Glass G. K., Page C. L., Short N. R., Factors affecting the corrosion rate of steel in carbonated mortars. Corros. Sci. 32 (1991), 1283–1294.
- [10] Alonso C., Andrade C., González J. A., Relation between concrete resistivity and corrosion rate of the reinforcements in carbonated mortar made with several cement types. Cem. Conc. Res. 18 (1988), 687–698.
- [11] Tuutti K., Corrosion of Steel in Concrete, PhD Thesis, Swedish Cement and Concrete Research Institute (CBI), Stockholm, 1982.
- [12] Bakker R., Prediction of service life reinforcement in concrete under different climatic conditions at given cover, in Corrosion and Protection of Steel in Concrete International Conference (R. N. Swamy (Ed.)), Sheffield, (1994).
- [13] Papadakis V. G., Vayenas C. G., Fardis M. N., Fundamental Modeling and Experimental Investigation of Concrete Carbonation, ACI Mater. J. 88 (5) (1991) 363-373.
- [14] Papadakis V. G., Vayenas C. G., Fardis M. N., Experimental Investigation and mathematical modeling of the concrete carbonation problem, Chem. Eng. Sci. 46 (1991) 1333-1338.

- [15] Parrott L. J., Design for avoiding damage due to carbonation – included corrosion, SP-145-15 International Congress on Durability of Concrete (Malhotra (Ed.)), Nice, CANMET (1994) 283-298.
- [16] Sanjuan M. A., Andrade C., Cheyrezy, M., Concrete carbonation tests in natural and accelerated conditions. *Advances in Cement Research*, 15(4) (2003) 171–180.
- [17] Matschei T, Lothenbach B, Glasser F. P., Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaSO}_4-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$, *Cement and Concrete Research*, Volume 37, Issue 10, (2007) 1379-1410.
- [18] Leber I., Blakey F. A., Some effects of carbon dioxide on mortars and concrete. *Journal of the American Concrete Institute* (1956).
- [19] Steinour H. H., Some effects of carbon dioxide on mortars and concrete-discussion, *J. Am. Concrete Inst.* 30 (1959) 905-907.
- [20] Pihlajavaara S. E., Pihlman E., Effect of carbonation on microstructural properties of cement stone. S. E.. *Cement and Concrete Research* Vol. 4, (1974) 149-154.
- [21] Parrott L. J., Killoh D. C., Carbonation in a 36 year old, in situ concrete, 1988. *Cement and Concrete Research*, Volume 19, Issue 4 (1989) 649-656.
- [22] Rahman A. A., Glasser F. P., Comparative studies of the carbonation of hydrated cements, *Advances in Cement Research*, 2, No. 6 (1989) 49-54.
- [23] Parrott L. J., Carbonation, moisture and empty pores, *Advances in Cement Research*, vol. 4, No.15 (1991/92) 111-118.
- [24] Gaztañaga M. T., Influencia de la carbonatación en la microestructura de diferentes pastas de cemento hidratadas. Tesis, 1996.
- [25] Houst Y. F., Wittmann F. H., Depth profiles of carbonates formed during natural carbonation, *Cem. Concr. Res.* 32, 1923-1930 (2002).
- [26] Chang C-F., Chen J-W., The experimental investigation of concrete carbonation depth, 2006. *Cement and Concrete Research*, Vol. 36, Issue 9, (2006) 1760-1767.
- [27] Gajda J., Miller F. M., Concrete as a Sink for Atmospheric Carbon Dioxide: a Literature Review and Estimation of CO_2 Absorption by Portland Cement Concrete, PCA, Chicago, R&D Serial no. 2255 (2000).

- [28] Gajda J., Absorption of Atmospheric Carbon Dioxide by Portland Cement, PCA, R&D, Chicago, Serial no. 2255a (2001).
- [29] Pommer K, Pade C, Guidelines – Uptake of carbon dioxide in the life cycle inventory of concrete, Danish Technological Institute, 2005.
- [30] Pade, C., Guimaraes, M. The CO₂ uptake of concrete in a 100 year perspective, Cement and Concrete Research 37 (2007) 1384-1356.
- [31] Lagerblad, B. Carbon Dioxide Uptake During Concrete Life Cycle, State of the Art, Swedish Cement and Concrete Research Institute – CBI, www.cbi.se, ISBN 91-976070-0-2, 2005.
- [32] Jonsson, G. Information on the use of concrete in Denmark, Sweden, Norway and Iceland, Icelandic Building research Insitute, ISBN: 9979-9174-7-4, 2005, www.ibri.is.
- [33] Engelsen, C. J., Mehus, J., Pade, C., Carbon Dioxide Uptake in Demolished and Crushed Concrete, Norwegian Buiding Research Institute, ISBN: 82-536-0900-0, 2005, www.byggforsk.no.
- [34] Fernandez Bertos M., Simons S. J. R., Hills C. D., Carey P. J., A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂, Journal of Hazardous Materials B112 (2004) 193-205.
- [35] Shao Y., Mirza M. S., Wu X., CO₂ sequestration using calcium-silicate concrete, Canadian Journal of Civil Engineering, Volume 33, Number 6, 1 (2006) 776-784.
- [36] Sastre E., Ferreira P., "Análisis Térmico" en "Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales", M. Faraldos y C. Goberna, Editoras. Biblioteca de Ciencias, 3. Editorial del CSIC. 247-292. Madrid, 2003
- [37] Koch, A., Steinegger, H., Ein Schnellprüfverfahren für Zemente auf ihr Verhalten bei Sulfatangriff. In: Zement-Kalk-Gips, Jahrgang 13 Heft 7 (1960) 317-324.
- [38] Norma UNE-EN 12350-2:2006. Ensayos de hormigón fresco. Parte 2. Ensayo de asentamiento.
- [39] Revista Costillares es así. Informes de la construcción. Especial centenario Eduardo Torroja. Julio/agosto 1999. Vol. 51. nº 462. CSIC.
- [40] Sarriá J., La reparación de las Costillas de Costillares. Red rehabilitar. Madrid, 2001.

- [41] Sanjuán, M. A., Cálculo del período de iniciación de la corrosión de la armadura del hormigón. Tesis, 1992.
- [42] Norma UNE 112011:1994: Corrosión en armaduras. Determinación de la profundidad de carbonatación en hormigones endurecidos y puestos en servicio.
- [43] Norma UNE-EN 12390-6:2001. Ensayos de hormigón endurecido. Parte 6. resistencia a tracción indirecta de probetas.
- [44] Galan I, Estudio de la evolución de la carbonatación en pastas de cemento mediante técnicas termogravimétricas, DEA, Universidad Complutense de Madrid, 2007.