



**Escola de Camins**  
Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de Camins, Canals i Ports  
UPC BARCELONATECH

## Estudio de la durabilidad de hormigones proyectados

Treball realitzat per:

**Daniel Fernández Gran**

Dirigit per:

**Dr. Diego Fernando Aponte**

**Dra. Susanna Valls**

Grau en:

**Ingeniería Civil**

Barcelona, **noviembre de 2020**

Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental

**TREBALL FINAL DE GRAU**

**ESTUDIO DE LA DURABILIDAD DE HORMIGONES  
PROYECTADOS**

**Autor**

**DANIEL FERNÁNDEZ GRAN**

**Tutores**

**Dra. SUSANNA VALLS**

**Dr. DIEGO APONTE**

**Universidad Politécnica de Cataluña**

**Ingeniería Civil y Ambiental**

**Barcelona, noviembre 2020**



## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar me gustaría dar mis más sinceros agradecimientos a mis tutores, Diego Aponte y Susanna Valls, que depositaron su confianza en mí para realizar este estudio. Agradecerles también por su apoyo, sus consejos y conocimientos proporcionados, sin ellos no hubiese sido posible realizar el estudio.

Dar las gracias también al técnico de laboratorio, David, por ayudarme a realizar los ensayos y resolver todas mis dudas.

Mil gracias a mi familia y mi novia por su apoyo infinito, levantarme en los momentos más bajos y compartir conmigo todos los buenos momentos.

Por último, agradecer a todos su esfuerzo para ayudarme a realizar este trabajo a pesar de las dificultades añadidas debidas al Covid y la nueva normalidad.



## RESUMEN

El hormigón proyectado es una técnica de ejecución en alza, especialmente útil para soporte de tierras, túneles o reparaciones de estructuras. Este estudio, trata de determinar si el uso de áridos reciclados y acelerante de fraguado libre de álcali empeoran el comportamiento del hormigón proyectado en cuanto a la durabilidad frente a la sorción de vapor de agua, difusión de cloruros y CO<sub>2</sub>.

Las curvas isotermas de sorción de vapor de agua (ISVA), se han establecido mediante el método gravimétrico realizando el ensayo de solución salina saturada. Para determinar la difusión de cloruros de las muestras, tras 45 días en contacto con una solución salina, se han determinado las concentraciones de cloruros totales y libres a diferentes profundidades, y mediante la fórmula de Fick se han calculado los coeficientes de difusión de cloruros. En lo que se refiere a la difusión de CO<sub>2</sub>, se ha cuantificado el coeficiente de difusión midiendo el frente de carbonatación de las muestras sometidas a un proceso de carbonatación acelerada durante 45 días y posteriormente, utilizando la fórmula de Fick.

Los resultados de estos ensayos indican que los áridos reciclados, normalmente, generan una merma del desempeño de los hormigones proyectados, en cuanto a durabilidad, respecto a los hormigones que sólo utilizan áridos naturales. Por otro lado, los hormigones proyectados con acelerante libre de álcalis mejoran los resultados de los hormigones con acelerante alcalino.

**Palabras clave:** Hormigón proyectado, sorción de vapor de agua, difusión de cloruros, carbonatación, áridos reciclados, acelerante libre de álcali.

## **ABSTRACT**

Shotcrete is a growing up technique, especially useful for slopes, tunnelling or structure reparations. The aim of this study is to establish if the use of recycled aggregates and alkali free accelerators generates a worst behaviour in terms of water vapour sorption, chlorides diffusion or CO<sub>2</sub> diffusion.

The water vapour sorption isotherms (WVSI), have been established by the gravimetric method performing the saturated salt solution test. To determine the chlorides diffusion after 45 days in contact with a saline solution, the concentrations of total and free chlorides at different depths have been quantified, then, using Fick's formula, diffusion coefficients of chlorides have been computed. What concerns to the CO<sub>2</sub> diffusion coefficient was quantified, using the Fick's formula, by measuring the carbonation front of the samples subjected to an accelerated carbonation process for 45 days.

In conclusion, the results of this tests indicate that the use of recycled aggregates, generally, decrees the durability performance of the shotcrete compared to shotcrete with only natural aggregates. Meanwhile, the alkali free accelerator, improves the results of alkaline accelerators.

**Key words:** Shotcrete, water vapour sorption, chlorides diffusion, carbonation, recycled aggregates, alkali free accelerators.

# ÍNDICE DE CONTENIDO

## ESTUDIO DE LA DURABILIDAD DE HORMIGONES PROYECTADOS...IV

AGRADECIMIENTOS .....	i
RESUMEN.....	iv
ABSTRACT.....	v
ÍNDICE DE CONTENIDO.....	v
ÍNDICE DE TABLAS .....	x
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xii
1 INTRODUCCIÓN .....	15
2 OBJETIVOS .....	18
2.1 Objetivo principal .....	18
2.2 Objetivos específicos .....	18
3 ESTADO DEL CONOCIMIENTO .....	19
3.1 Hormigón proyectado .....	19
3.1.1 Historia.....	19
3.1.2 Técnicas de ejecución .....	21
3.1.3 Ventajas y propiedades .....	22
3.1.4 Estandarización y caracterización .....	22
3.1.5 Composición del hormigón proyectado .....	23
3.1.6 Acelerantes .....	24
3.1.7 Reacción acelerante-cemento .....	25
3.2 Durabilidad del hormigón .....	28
3.2.1 Corrosión del acero.....	28
3.2.2 Penetración y difusión de cloruros .....	30
3.2.3 Penetración y difusión de CO <sub>2</sub> .....	32
3.2.4 Movimiento de humedad .....	34
3.2.5 Sorción de vapor de agua.....	35
3.2.6 Permeabilidad .....	36
3.3 Áridos reciclados.....	37
4 MATERIALES Y METODOLOGÍA .....	38
4.1 Materiales .....	38
4.2 Ensayo absorción/desorción de vapor de agua .....	39



4.3	Ensayo cloruros totales y libres .....	41
4.3.1	Cloruros totales .....	42
4.3.2	Cloruros libres .....	42
4.4	Carbonatación .....	43
4.4.1	Difracción de Rayos X – DRX .....	44
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	47
5.1	Proceso de absorción/ desorción de agua .....	47
5.2	Cloruros totales y libres .....	49
5.3	Penetración y difusión CO <sub>2</sub> .....	52
5.3.1	Penetración y coeficiente de difusión de CO <sub>2</sub> .....	52
5.3.2	Cambio mineralógico debido al CO <sub>2</sub> (DRX) .....	54
6	CONCLUSIONES .....	58
7	FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN .....	61
8	REFERENCIAS .....	62

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Tipos de acelerantes de fraguado [7].	24
Tabla 2. Fases principales del cemento y contenidos en porcentaje sobre el conjunto de la masa total [7].	25
Tabla 3. Fases hidratadas del cemento [7].	26
Tabla 4. Posibles reacciones al utilizar acelerantes de fraguado [7].	28
Tabla 5. Valores umbrales de las normas ACI y EHE [19].	30
Tabla 6. Diseños de mezcla de los hormigones ensayados – Proyección 1.	39
Tabla 7. Diseños de mezcla de los hormigones ensayados – Proyección 2.	39
Tabla 8. Diseños de mezcla de los hormigones ensayados – Proyección 3.	39
Tabla 9. Coeficiente de difusión y concentración en superficie de cloruros totales.	51
Tabla 10. Coeficiente de difusión y concentración en superficie de cloruros libres.	52
Tabla 11. Tabla con el promedio de las dos caras del coeficiente de difusión de CO <sub>2</sub> .	52
Tabla 12. Grados de saturación en bajas HR.	59
Tabla 13. Grados de saturación de los hormigones P1 y P2.	59

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Máquina original utilizada en 1907 para recubrir la fachada del Field Museum of Chicago [12].	19
Figura 2. ‘Nozzleman’ aplicando hormigón proyectado para una instalación de almacenamiento de agua en Pittsburgh, 1919 [13].	20
Figura 3. Sistema robotizado utilizado para la proyección de hormigón [15].	20
Figura 4. Esquema proceso en seco [2].	21
Figura 5. Esquema proceso en húmedo [2].	21
Figura 6. Curva de calor de hidratación del cemento Portland y sus fases en función del tiempo [1].	27
Figura 7. Proceso de corrosión de la armadura de acero despasivada [4].	29
Figura 8. Dibujo explicativo de la presencia de cloruros en el hormigón [4].	32
Figura 9. Conservación de las muestras para cálculo de sorción de vapor de agua.	40
Figura 10. Balanza utilizada para el pesaje de las muestras para sorción de sorción. Laboratorio de materiales – DECA.	41
Figura 11. Foto del girabotellas. Laboratorio de materiales – DECA.	42
Figura 12. Equipo de titración utilizada para la determinación de cloruros libres en las muestras. Laboratorio de materiales – DECA.	43
Figura 13. Difractómetro modelo D2phaser de la marca Bruker. Laboratorio de materiales – DECA.	45
Figura 14. Difractómetro modelo D2phaser de la marca Bruker en funcionamiento. Laboratorio de materiales – DECA.	45
Figura 15. Portamuestras del difractómetro modelo D2phaser de la marca Bruker. Laboratorio de materiales – DECA.	46
Figura 16. Evolución del grado de saturación según la humedad relativa en la que se conservaban para hormigón P1. A la izquierda acelerante alcalino (R), a la derecha, libre de álcalis (F).	48
Figura 17. Evolución del grado de saturación según la humedad relativa en la que se conservaban para hormigón P2. A la izquierda acelerante alcalino (R), a la derecha, libre de álcalis (F).	48
Figura 18. Evolución del grado de saturación según la humedad relativa en la que se conservaban para hormigón P3. A la izquierda acelerante alcalino (R), a la derecha, libre de álcalis (F).	49
Figura 19. Cloruros totales y libres, hormigón P1, junto sus respectivas aproximaciones con la fórmula de Fick. A la izquierda acelerante alcalino (R), a la derecha, libre de álcalis (F).	50
Figura 20. Cloruros totales y libres, hormigón P2, junto sus respectivas aproximaciones con la fórmula de Fick. A la izquierda acelerante alcalino (R), a la derecha, libre de álcalis (F).	50

Figura 21. Cloruros totales y libres, hormigón P3, junto sus respectivas aproximaciones con la fórmula de Fick. A la izquierda acelerante alcalino (R), a la derecha, libre de álcalis (F).....	51
Figura 22. Penetración frente de carbonatación (mm) vs $t$ del hormigón P1.....	53
Figura 23. Penetración frente de carbonatación (mm) vs $t$ del hormigón P2.....	53
Figura 24. Penetración frente de carbonatación (mm) vs $t$ del hormigón P3.....	54
Figura 25. Espectro DRX para los hormigones P1R y P1F, no carbonatadas frente carbonatadas.....	55
Figura 26. Espectro DRX para los hormigones P2R y P2F, no carbonatadas frente carbonatadas.....	56
Figura 27. Espectro DRX para los hormigones P3R y P3F, no carbonatadas frente carbonatadas.....	57



## 1 INTRODUCCIÓN

El hormigón proyectado es una técnica en la que la mezcla de hormigón se rocía directamente sobre la superficie que soportara al hormigón. Fue inventada en 1907 por el taxidermista Carl Akeley, y hoy un día es la técnica más utilizada para estabilizar taludes de tierra y túneles. Las principales ventajas de esta técnica son la gran resistencia a corto plazo y el poco encofrado que necesita [1,2].

La técnica del hormigón proyectado consiste en bombear neumáticamente el hormigón hasta la boquilla, donde se incorpora aire a presión, y rociar la mezcla sobre la superficie deseada. Existen dos procesos de ejecución: El proceso seco, consiste en bombear la mezcla de cemento y áridos hasta la boquilla y en ésta añadir el agua; y el proceso húmedo, que consiste en bombear hasta la boquilla la mezcla de hormigón ya mezclada con agua (generalmente desde planta). [1,2]. Las muestras utilizadas en este proyecto se han extraído de un hormigón proyectado mediante el proceso húmedo

El uso de hormigón proyectado aumenta cada día, y las propiedades iniciales han sido sujeto de estudio muchas veces, pues es a su temprana edad cuando destacan sus propiedades frente al hormigón convencional. Sin embargo, sus propiedades a largo plazo y su capacidad de resistir los ataques químicos no han sido estudiadas con tanta frecuencia, pese a que muchos de estos ataques pueden generar daños significativos en el material o la estructura [3].

Para que un hormigón sea duradero, es muy importante evitar la presencia de agua en el interior de éste, pues por culpa del agua, los agentes agresivos, como cloruros o  $\text{CO}_2$ , pueden penetrar e iniciar los procesos corrosivos en la armadura. Los cloruros son compuestos, presentes en ambientes marinos, que en cantidad suficiente pueden depasivar y corroer la armadura. El  $\text{CO}_2$ , es un compuesto con una concentración que puede ser muy alta en entornos urbanos capaz de bajar el pH del hormigón y destruir la capa pasivante corroyendo la armadura de la misma forma que los cloruros [4,5]. Según el estudio [6], la concentración de  $\text{CO}_2$  en zonas urbanas puede ser hasta un 30% superior a las zonas rurales.

El hormigón proyectado debe tener una resistencia inicial alta para así poder aguantar su propio peso y pequeñas cargas iniciales. La función de los acelerantes es acelerar el proceso de conversión de  $\text{C}_3\text{A}$  a etringita. Los acelerantes, aunque son muy eficaces, tienen una base alcalina muy contaminante y peligrosa para el ser humano. Por eso, se han desarrollado acelerantes libres de álcalis, pero al ser productos novedosos, todavía se estudian los efectos, a corto y largo plazo, sobre el hormigón [1,7].

Con el mismo objetivo con el que aparecieron los acelerantes libres de álcalis, mejorar la sostenibilidad del producto ya existente, se utilizan los áridos reciclados. El sector de la construcción es uno de los más contaminantes en el mundo, entre otros motivos, por el uso de materiales no renovables consumiendo recursos naturales. Es por eso, que es vital el uso de áridos reciclados y disminuir el impacto del sector en el medio ambiente. Aprovechando que el sector de la demolición está en auge y crea una cantidad ingente de residuos. A una parte de estos residuos se les da una segunda vida como áridos, reduciendo el impacto ambiental de ambos sectores. Este trabajo estudia algunos fenómenos de durabilidad de hormigones proyectados con áridos reciclados de la construcción[8,9].

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo principal**

El objetivo principal de este trabajo es el estudio de la durabilidad de hormigones proyectados desde la perspectiva del movimiento del agua en el ambiente hacia el interior del mismo y la histéresis del agua dentro de éste, la penetración de cloruros y la carbonatación acelerada de hormigones proyectados que contienen áridos naturales y áridos reciclados junto acelerantes libres de álcalis y acelerantes alcalinos y diferente ratio agua/cemento.

### **2.2 Objetivos específicos**

Para llevar a cabo el objetivo principal, se deben cumplir los siguientes objetivos específicos.

- Búsqueda bibliográfica sobre los temas relacionados con el trabajo.
- Realizar la adecuación de las probetas para la realización de los diferentes ensayos planteados.
- Establecer la capacidad de absorción y desorción de las muestras y así como su histéresis.
- Determinar la penetración de cloruros al interior de los hormigones, tanto totales, como libres. Así como también determinar los coeficientes de difusión según la ley de Fick.
- Cuantificar la profundidad de carbonatación de los hormigones sometidos a un proceso acelerado, como también la determinación del coeficiente de carbonatación de los mismos según la ley de Fick.
- Efectuar un análisis de los cambios de fase debido al proceso de carbonatación por medio de la técnica de difracción de rayos X.
- Analizar y discutir los resultados de los diferentes ensayos y extraer conclusiones sobre la capacidad de absorción y desorción y la capacidad de resistir el ataque por cloruros y por carbonatación.



### 3 ESTADO DEL CONOCIMIENTO

#### 3.1 Hormigón proyectado

El hormigón proyectado, o en inglés, “*sprayed concrete*” o en su defecto “*shotcrete*”, es una técnica de ejecución donde mezcla de cemento, árido, agua y, comúnmente aditivos y fibras de acero, se rocía a presión sobre la superficie, formándose así, una masa densa y homogénea [10].

Esta técnica es especialmente útil para aplicaciones como pueden ser reparaciones de estructuras, soporte de tierras y rocas en excavaciones, como soporte a corto plazo o para estructuras de retención de agua, gracias a su rápido fraguado, a la alta densidad que consigue, a las excelentes características de unión y a la posibilidad de hormigonar lugares de difícil acceso [2,11].

##### 3.1.1 Historia

El inventor del hormigón proyectado es el taxidermista Carl Akeley (1864-1926), que inventó en 1907, la primera máquina capaz de proyectar la mezcla de cemento y arena, para reparar la fachada del ‘*Field Columbian Museum*’ en Chicago (EE UU) dónde trabajaba [12]. Años más tarde, en 1911, el invento fue patentado y pasó a conocerse como la pistola de cemento “*Cement Gun*”, y el material proyectado como “*Gunité*”. Ese mismo año, la compañía “*Cement Gun Company*” compro la patente y expandió su uso [1,2].



Figura 1. Máquina original utilizada en 1907 para recubrir la fachada del Field Museum of Chicago [12].

Durante los próximos años, el uso de esta técnica se extendió para prácticas como la reparación de construcciones, la estabilización de taludes o la protección del metal

contra incendios. Sin embargo, la llegada de la Segunda Guerra Mundial hizo que el desarrollo se parase y no se retomase hasta años más tarde. Fue en los años 60, en los que un nuevo proceso de pulverización se inventó, el proceso de mezclado en seco [1].



Figura 2. 'Nozzleman' aplicando hormigón proyectado para una instalación de almacenamiento de agua en Pittsburgh, 1919 [13].

Y un poco más tarde, a mediados de los años 70, gracias a los avances químicos en el sector del cemento, apareció un nuevo proceso en el que se incorporaba, a la máquina, la mezcla de hormigón ya con agua, y se bombeaba hasta la boquilla [1].

La utilización de sistemas robotizados de pulverización de la mezcla y los nuevos avances químicos en la elaboración del hormigón, hacen que hoy en día, el hormigón proyectado tenga muchos usos en el mundo de la construcción [1]. Un informe publicado por Allied Market Research [14], valoró el mercado global de hormigón proyectado en 4,441 millones de dólares en el año 2015, y preveía que el sector creciese hasta los 7,819 millones de dólares en el año 2022.

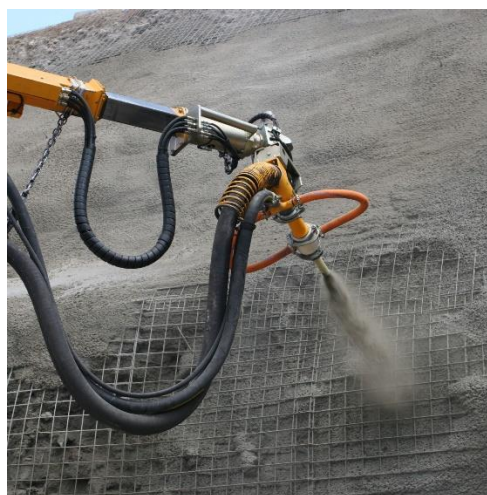


Figura 3. Sistema robotizado utilizado para la proyección de hormigón [15].

### 3.1.2 Técnicas de ejecución

A continuación, se explican las dos técnicas de ejecución que se han desarrollado desde el 1907 hasta hoy.

El proceso en seco consiste en mezclar en la entrada de la máquina, polvo de cemento y árido. Esta mezcla avanza hasta la boquilla gracias a una corriente de aire a gran velocidad, y es en la propia boquilla dónde se añade el agua. Es el especialista, el que ajusta la cantidad de agua en la boquilla, en función del flujo de mezcla [1]. En la Figura 4 podemos ver el esquema.

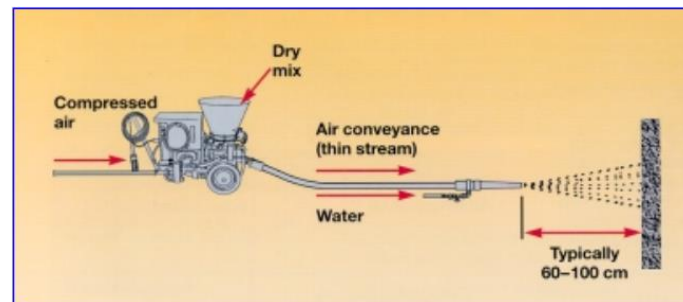


Figura 4. Esquema proceso en seco [2].

En cambio, en el proceso en húmedo, se suministra la mezcla ya hidratada al sistema y se bombea hasta la boquilla [2]. Como se ve en la Figura 5, es aquí, donde se incorpora el flujo de aire comprimido que proyecta el hormigón uniformemente en su lugar compactándose por su propia velocidad. En la boquilla, también se añaden los aditivos especificados en el proyecto por el ingeniero [1].

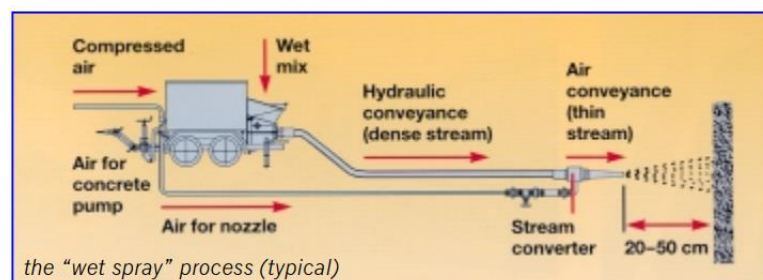


Figura 5. Esquema proceso en húmedo [2].

Actualmente, el proceso en húmedo es mucho más común. Se debe a que este presenta grandes ventajas respecto al proceso en seco. Por ejemplo, en el proceso en húmedo, la ratio agua/cemento es fija y se establece de antemano, obteniendo un producto más homogéneo. Otras ventajas, son la reducción del efecto de rebote o la reducción de la cantidad de polvo generada [1].

Sin embargo, el proceso en seco se sigue utilizando para elementos de baja responsabilidad estructural o pequeñas obras debido al reducido tamaño del sistema y al menor mantenimiento. Pues cuando usamos el proceso en húmedo, éste se ha de sellar y lubricar previamente a su uso, y limpiar después de utilizarlo [1].

Para nuestro caso de estudio se ha utilizado la técnica en húmedo puesto que esta técnica es más utilizada.

### 3.1.3 Ventajas y propiedades

Las principales ventajas del hormigón proyectado frente al convencional son, su capacidad de soportarse a sí mismo en vertical, o en compresión, y el poco encofrado que requiere, sobre todo, cuando el encofrado significaría un sobre coste muy importante o es impracticable, cuando es muy difícil acceder al área de trabajo o cuando se necesitan diferentes espesores y/o capas muy finas/formas curvas [1,11].

Además, tiene una serie de propiedades que suponen ventajas respecto al hormigón fraguado *in-situ* [2]:

- Bajo ratio agua/cemento: Esto es especialmente cierto en el proceso en seco y, gracias a un plastificante también en el proceso en húmedo.
- Alta resistencia a corto y largo plazo: La alta resistencia a compresión se obtiene gracias a la baja relación agua/cemento, y a la alta densidad que se consigue con la compactación. Esta puede llegar a ser hasta un 30% superior.
- Alta densidad y baja permeabilidad: La alta densidad que se consigue conlleva a una baja permeabilidad y a una baja absorción de agua, aumentando así su durabilidad.
- Mejora la fuerza de unión: La adhesión con el entorno suele ser excelente si éste está bien preparado.
- Alta velocidad, alto volumen de salida: Gracias a la alta velocidad de salida, se pueden proyectar grandes volúmenes de cemento rápidamente.

### 3.1.4 Estandarización y caracterización

Las principales organizaciones que históricamente han creado guías y recomendaciones son el *American Concrete Institute (ACI)* y la *European Federation of Producers and Applicators of Specialist Products for Structures (EFNARC)*. Con estas recomendaciones y guías, se han creado las normas Eurocódigo 2 y EHE-08, que rigen los estándares que ha de cumplir el hormigón proyectado [1].

EFNARC, siguiendo los estándares europeos EN, ha creado dos documentos técnicos, el *European Specifications for Sprayed Concrete* y el *Execution of Spraying*, con diferentes recomendaciones. El documento, *European Specifications for Sprayed Concrete*, menciona los requisitos que han de tener los materiales y la composición de estos, basados en la durabilidad del hormigón proyectado. Además, incorpora aspectos de ejecución de la pulverización o de la composición de la mezcla. Por otro lado, el documento, *Execution of Spraying*, describe una serie de trabajos preparatorios para

antes y después del uso del sistema, así como trabajos preparatorios para el lugar de aplicación [1].

### 3.1.5 Composición del hormigón proyectado

Debido a su diferente método de puesta en obra, necesita una normativa propia para su composición.

El cemento debe cumplir con la norma UNE-EN 197-1:2011, como todos los cementos comunes, así como la norma UNE-EN 206-1:2008, para aspectos como: especificación, prestaciones, producción o conformidad [1]. Por otro lado, la relación agua/cemento más frecuente es 0.45 [2], cumpliendo con la recomendación de EFNARC de no superar la relación máxima agua/cemento de 0.55 [1,10].

La gradación de los agregados debe tener una fracción fina (hasta 20mm) más importante que la de un hormigón convencional [1,2]. La fracción más fina, ayuda a los áridos más grandes a viajar a través del sistema. Otra ventaja es, que la fracción más fina crea un “colchón” en la superficie de aplicación para los agregados de mayor tamaño y reduce el efecto de rebote [1].

Otros componentes importantes en el hormigón moderno son las adiciones. Estas se empezaron a usar para reducir el contenido de clínker, que es altamente contaminante. De esta forma, al mejorar los procesos de producción y reducir el uso de clínker, se disminuyen las emisiones de CO<sub>2</sub>. A estos cementos con adiciones se les denominan (CEM II). Con todo, en España la práctica sigue siendo utilizar cemento de alto contenido de clínker (CEM I) [1].

Las adiciones son materiales que, al añadirse, confieren al hormigón unas características especiales o mejoran algunas de sus propiedades. Estos son materiales, puzolánicos, inorgánicos o con hidraulicidad latente, deben seguir los estándares de la UNE-EN 934-5:2009.

Otros compuestos incorporados al hormigón, que modifican sus características como el fraguado, son los superplastificantes o los aceleradores de fraguado. Estos aditivos químicos (polímeros) no pueden superar el 10% del peso del cemento y ayudan, sobre todo, a reducir los efectos de porosidad y rebote. Los acelerantes y los superplastificantes están regulados por la norma UNE-EN 934-5:2009 [1,10].

Los acelerantes son muy eficaces para reducir el rebote y mejorar la unión con el entorno. Reducir el efecto de rebote es muy importante, porque el rebote implica que una parte del material no se une al resto, repercutiendo en la composición del hormigón puesto en obra, además de una importante repercusión económica. Al

incorporar los acelerantes en la mezcla, cambiamos la consistencia de líquida a plástica [1].

Por el contrario, los superplastificantes, mejoran la trabajabilidad, facilitando el bombeo de la mezcla por el sistema y evitando su fraguado durante el transporte hasta su colocación final. Mejorar la trabajabilidad también significa, que podemos usar una menor relación agua/cemento, lo cual, ayuda a reducir la porosidad, pues una parte del aire utilizado para pulverizar la mezcla queda atrapado [1]. Generalmente, en el proceso en húmedo, los aditivos se añaden en la mezcladora o planta de hormigón.

### 3.1.6 Acelerantes

La función de los acelerantes de fraguado es potenciar las reacciones químicas que producen el fraguado en la matriz. En la Tabla 1 se muestra, la dosis necesaria y el pH de los tipos de acelerantes existentes clasificados según su composición química [7].

Tabla 1. Tipos de acelerantes de fraguado [7].

Propiedades	Tipo de acelerante		
	Alcalino		Libre de álcali
	Base aluminato	Base silicato	Base sulfato de aluminio
Rango de dosis (%)	3-6	12-15	4-7
pH	13-14	12-13	3

Originalmente, los acelerantes estaban basados en productos alcalinos, los cuales son muy dañinos para la salud humana y el medio ambiente. Estos acelerantes están compuestos por una base de silicatos y aluminatos de sodio o potasio modificados. Los acelerantes con base silicato tienen un efecto cuasi inmediato, pero generan subproductos muy amorfos que reducen notablemente la resistencia a largo plazo, es por esto que los acelerantes con base de aluminatos hicieron obsoletos a aquellos con base de silicato [1,7].

Actualmente, los acelerantes más utilizados en hormigón proyectado siguen siendo aquellos con base de aluminatos de sodio y potasio. Durante el proceso de hidratación, los acelerantes alcalinos ayudan a que el  $C_3A$  se transforme en etringita, o en su defecto, en monosulfoaluminato de calcio ( $Al_2(SO_4)_3$ ), introduciendo una gran cantidad de iones  $[Al(OH)_4]^-$ , y así, incrementar la resistencia inicial [1,7].

Sin embargo, los acelerantes más modernos, con una base de sulfato de aluminio, son libres de álcali, pues el principal problema de los acelerantes basados en aluminatos es que tienen un pH 13 y supone un peligro para el ser humano y ecológico. Estos

acelerantes libres de álcali, incorporan iones  $Al^{3+}$  que al reaccionar con el  $OH^-$ , dan lugar a  $[Al(OH)_4]^-$  [1,7].

Otro punto a favor de los acelerantes libres de álcalis, es la mejora de la resistencia a compresión a largo plazo, gracias a la incorporación de sulfatos en la base. Por el contrario, para conseguir unas propiedades similares a corto plazo, los nuevos acelerantes requieren de una dosis mayor [1,7].

Por último, cabe mencionar, que en diversos estudios se ha observado que los acelerantes libres de álcali, son muy sensibles a la composición del cemento, es decir, cuanto más alto sea el porcentaje de clínker, más eficaces son a muy corto plazo, lo que significa que estos acelerantes funcionan mejor con cementos tipo CEM I, que con cemento CEM II [1].

### 3.1.7 Reacción acelerante-cemento

En este apartado se explica cuando y como actúa el acelerante en la hidratación del cemento reduciendo el tiempo de fraguado de horas a minutos[1]. Primero se muestra el proceso de hidratación del cemento y así entender mejor el uso de acelerantes.

El cemento Portland es un compuesto anhidro conformado por clínker y yeso (Tabla 2) que al entrar en contacto con agua suceden una serie de reacciones químicas que causan el endurecimiento, fraguado, y dotan de propiedades mecánicas al material [7].

Tabla 2. Fases principales del cemento y contenidos en porcentaje sobre el conjunto de la masa total [7].

Componente	Compuesto	Fórmula	Fase	Formula simplificada	Porcentaje de Masa (%)	Ec (#)
Clínker	Silicato tricálcico	$3CaO \cdot SiO_2$	Alita	$C_3S$	50-70	1
	Silicato dicálcico	$2CaO \cdot SiO_2$	Belita	$C_2S$	15-30	2
	Aluminato tricálcico	$3CaO \cdot Al_2O_3$	Aluminato	$C_3A$	5-10	3
	Ferrito aluminato bicálcico	$Ca_2(Al_{0,5}Fe_{0,5})_2O_5$	Ferrita	$C_3AF$	5-15	4
Sulfato de calcio	Sulfato cálcico dihidratado	$3CaO \cdot SO_3 \cdot 2H_2O$	Yeso	$C\bar{S}H_2$	2-5	5
	Sulfato cálcico hemidrato	$3CaO \cdot SO_3 \cdot 0,5H_2O$	Hemihidrato	$C\bar{S}H_{0,5}$	2-5	6
	Sulfato cálcico	$3CaO \cdot SO_3$	Anhidrita	$C\bar{S}$	1-2	7

Estas reacciones químicas son exotérmicas, y generalmente se describen con una gráfica de flujo de calor en función del tiempo (Figura 6), en la que se diferencian las 5 fases descritas a continuación. Los compuestos hidratados, resultantes de dichas reacciones, se muestran en la Tabla 3 [7].

Tabla 3. Fases hidratadas del cemento [7].

Fases Hidratadas	Fórmula	Fórmula simplificada	Reacciones Químicas	Ec (#)
Portlandita	$\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	CH	$2\text{C}_3\text{S} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CSH} + 3 \text{CH}$	8
Silicato Cálcico hidratado	$\text{XC}_2\text{S} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	C-S-H	$2\text{C}_2\text{S} + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CSH} + 2 \text{CH}$	9
Aluminato tetracálcico tetrahidratado	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_4\text{AH}_{19(13)}$	$2\text{C}_3\text{A} + 21\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_4\text{AH}_{19(13)} + \text{C}_2\text{AH}_8$	10
Aluminato dicálcico octahidratado	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{AH}_8$	$\text{C}_4\text{AH}_{19(13)} + \text{C}_2\text{AH}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{AH}_6 + \text{H}_2\text{O}$	11
Hidrogranate	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{AH}_6$	$\text{C}_3\text{A} + 26 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{CSH}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{32}$	12
Etringita	$6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$	$\text{C}_3\text{A} + 26\text{H}_2\text{O} + 3\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$	13
Monosulfoaluminato de calcio	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{12}$	$2\text{C}_3\text{A} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32} \rightarrow \text{C}_3\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$	14

- Fase 1: En esta fase, comienza la hidratación superficial de los granos de cemento con la disolución del yeso, de los silicatos y del  $\text{C}_3\text{A}$ , formándose etringita alrededor de éste último. Es en esta primera fase cuando, debido a la formación de etringita, se pierde la plasticidad en la mezcla. Esta fase dura apenas unos minutos y como se muestra en la Figura 6, sucede una importante caída en el flujo de calor [1,7].

- Fase 2: La formación de etringita se acelera y el hormigón empieza a asentarse o a adquirir consistencia [1]. Esta fase se caracteriza por la baja aportación calorífica [3].

- Fase 3: Empieza la formación de CH (Portlandita) y la hidratación de los silicatos cálcicos formando CSH, dotando a la mezcla de resistencia. Esta fase produce una alta cantidad de calor que da lugar al segundo pico que se observa en la Figura 6 y coincide con el tiempo de fraguado.

- Fase 4: Durante esta fase, la hidratación de los sulfatos ya está casi completa y baja la velocidad de formación de CSH y CH [1]. Es por esto que el flujo de calor desciende.



- Fase 5: Esta última fase, fuera de la Figura 6, debido a que dura días y no horas, se caracteriza por el aumento del tamaño de las cadenas de CSH y por mejorar el vínculo árido pasta [7].

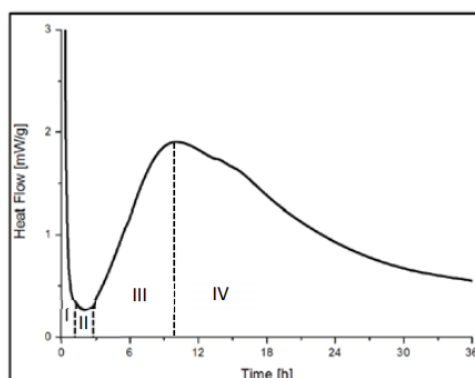


Figura 6. Curva de calor de hidratación del cemento Portland y sus fases en función del tiempo [1].

Ahora que ya se ha descrito como se hidrata el cemento Portland, ya se puede describir como los acelerantes modifican y/o aceleran la hidratación de los sulfatos y los silicatos introduciendo iones de aluminio adicionales. En lo que respecta a la hidratación de los sulfatos, que ocurre durante la fase 1 y 2, el acelerante agiliza la formación de etringita y en caso no haber sulfatos suficientes para la cantidad de aluminatos disponibles, monosulfoaluminato ( $Al_2(SO_4)_3$ ) [7].

Justo por este motivo, se deduce que el contenido de sulfatos condiciona el hidrato formado en la reacción de los aluminatos. Si la relación en la mezcla de  $Al^+ / SO_4^{2-}$  es igual a 0,66 el hidrato formado es etringita. Si esta relación es superior a 2, entonces se forma monosulfoaluminato. En caso de encontrarnos entre estos dos valores, encontraremos una mezcla de ambos productos [7].

Por otro lado, está la hidratación de los silicatos, donde se distinguen dos periodos en la modificación de la hidratación de los mismos debido a la introducción de acelerantes en la mezcla. El primer periodo sucede durante la primera fase. El acelerante fomenta la disolución de la alita ( $C_3S$ ) y así reduce el tiempo de inducción. El segundo periodo de modificación ocurre durante la fase dos y tres. Durante la fase dos, debido a la cantidad extra de iones de aluminio introducidos por el acelerante de fraguado, se favorece la formación de monosulfoaluminatos en vez de etringita. Dicha fase se deposita reduciendo la solubilidad de la partícula y puede llegar a reducir la hidratación de la alita en la fase tres [7].

En la Tabla 4 se muestran algunas de las reacciones causadas por la cantidad extra de iones de aluminio introducidos por los acelerantes.

Tabla 4. Posibles reacciones al utilizar acelerantes de fraguado [7].

Reacción	Ec (#)
$Al^{3+} + 3OH^{-} \rightleftharpoons Al(OH)_3 + OH^{-} \rightleftharpoons [Al(OH)_4]^{-}$	15
$2[Al(OH)_4]^{-} + 6 Ca^{2+} + 4OH^{-} + 3SO_4^{-2} + 26H_2O \rightleftharpoons C_4A\bar{S}H_{12}$	16
$2[Al(OH)_4]^{-} + 4 Ca^{2+} + 4OH^{-} + SO_4^{-2} + 6H_2O \rightleftharpoons C_4A\bar{S}H_{12}$	17
$2[Al(OH)_4]^{-} + 4 Ca^{2+} + 6OH^{-} + 6H_2O \rightleftharpoons C_4AH_{13}$	18
$2[Al(OH)_4]^{-} + 2 Ca^{2+} + 2OH^{-} + 3H_2O \rightleftharpoons C_2AH_8$	19
$1,8[Al(OH)_4]^{-} + 4 Ca^{2+} + 5OH^{-} + 1,1SO_4^{-2} + Na^{+} + 9,9H_2O \rightleftharpoons C_4A_{0,9}\bar{S}_{1,1}Na_{0,5}H_{12}$	20

### 3.2 Durabilidad del hormigón

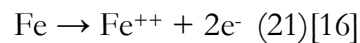
En este apartado, se explican los principales problemas que tiene el hormigón proyectado armado, empezando por cómo funciona la corrosión de la armadura, que da resistencia a tracción al conjunto de la estructura. Después se habla del ingreso de dos agentes externos capaces de iniciar los procesos corrosivos de la armadura como son los cloruros y el CO<sub>2</sub>, y por último se trata los métodos de ingreso de agua hacia el interior del hormigón. Mencionar, la escasez de información disponible sobre la durabilidad del hormigón proyectado debido a los pocos estudios relacionados con este tema.

#### 3.2.1 Corrosión del acero

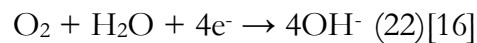
Proteger la armadura de la corrosión es una de las claves más importantes en el diseño de estructuras. El hormigón, es capaz de resistir grandes esfuerzos a compresión, pero tiene un comportamiento asimétrico, es decir, su resistencia frente a esfuerzos a tracción es de alrededor del 10% de la capacidad resistente a compresión. Es por esto, que muchas estructuras de hormigón incorporan una armadura de acero, la cual debe resistir los esfuerzos a tracción.

La armadura embebida en el hormigón está protegida por una capa alcalina, conocida como capa pasivante. Esta capa pasivante se puede destruir mediante dos mecanismos: uno causado por reducción de pH a causa de la carbonatación, y otro, por el ingreso de iones de cloruro. Al destruirse esta capa, en una zona localizada de la armadura, se crea una diferencia de potencial que crea una pequeña corriente eléctrica. La armadura que conserva la capa pasivante, tiene un potencial más noble [16].

La diferencia de potencial es un proceso electroquímico, que causa la corrosión de las barras de acero, al formar una pila de corrosión. En un extremo se genera un cátodo, en el que se da un proceso de reducción, y en el otro, un ánodo donde se produce la oxidación. En el ánodo, se da el proceso de liberación de los electrones, por ende, los iones positivos de hierro ( $\text{Fe}^{+2}$ ) se encuentran disueltos en la solución de los poros y los electrones liberados, viajan a través de la barra hasta el cátodo [16].



En el cátodo, estos electrones ( $4e^-$ ) reaccionan con agua y oxígeno, formando iones  $\text{OH}^-$ .



Estos iones, se moverán a través de los poros hasta el ánodo dónde se encuentran los iones positivos de hierro. Es en este momento, en el que se producen las reacciones que generan productos de corrosión [ $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ] completando así el ciclo.

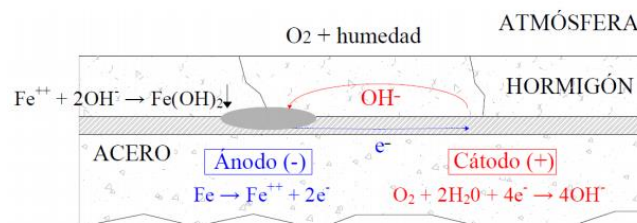
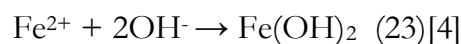


Figura 7. Proceso de corrosión de la armadura de acero despasivada [4].

Una vez visto el proceso de corrosión, cabe destacar la importancia del agua dentro del hormigón, pues está proporciona transporte a los iones  $\text{OH}^-$  y alojamiento a los iones  $\text{Fe}^{2+}$ . Además, la reacción (23) tiene lugar en el agua. Por este motivo, si el hormigón está seco, la corrosión es mínima [16,17].

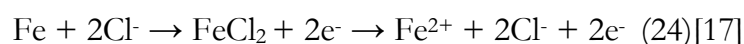
Cuando la armadura de acero se corroe, la sección efectiva de éste se reduce, lo que implica, una reducción del límite elástico y de la capacidad resistente del acero. Esta reducción en el comportamiento mecánico de la estructura tiene el efecto secundario de pérdida de ductilidad en la estructura, muy importante para la seguridad.

Otra desventaja es, el aumento de volumen que experimenta el acero al corroerse. Como consecuencia de esta expansión, se generan unas tensiones de tracción

alrededor de las barras de acero que pueden crear fisuras y proyecciones del recubrimiento, ya que esta expansión puede ser, en el peor de los casos, de hasta 6 veces el volumen original del acero. Por último, la corrosión del acero también supone unas pérdidas económicas, pues se está pagando por un acero que no aporta nada a la estructura.

### 3.2.2 Penetración y difusión de cloruros

El ataque por cloruros sucede cuando, a una profundidad igual al espesor de recubrimiento de la armadura, penetran los cloruros con una concentración suficiente para que, junto con la presencia de agua y oxígeno, la capa de pasivación de la armadura se destruya e iniciarse así la corrosión de la armadura de forma local (picadura) [17–19].



Esta concentración límite se conoce como valor umbral y varía en función de las condiciones de contorno (humedad, resistividad y alcalinidad del hormigón), del ambiente de exposición y del tipo de hormigón, aunque generalmente se encuentra alrededor del 0.15% por peso de cemento [16,18,19].

En la Tabla 5, se muestran las concentraciones límite de cloruros, totales o libres, que marcan la Instrucción de Hormigón española (EHE) o el código americano ACI 318 respectivamente, en función del tipo de armado y del tipo de ambiente al que está expuesto [19].

Tabla 5. Valores umbrales de las normas ACI y EHE [19].

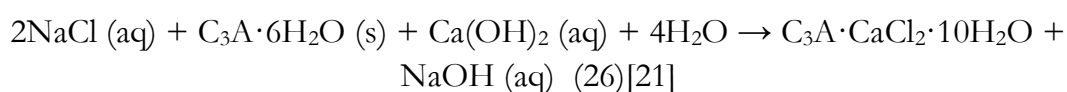
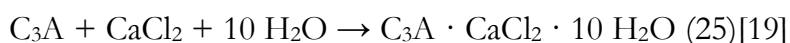
Cl <sup>-</sup> (% en peso de cemento)	Tipo de hormigón	Norma
0.06% de cloruros libres.	Pretensado.	ACI 318-99
0.15% de cloruros libres.	Armado, con exposición a cloruros.	ACI 318-99
1.00% de cloruros libres.	Armado, en ambiente seco.	ACI 318-99
0.30% de cloruros libres.	Hormigón armado, resto de los ambientes.	ACI 318-99
0.40% de cloruros totales.	Armado.	EHE
0.20% de cloruros totales.	Pretensado.	EHE

Determinar la cantidad de iones de cloro libres en la solución, resulta mucho más difícil que determinar los iones totales en el hormigón. A causa de ello, la EHE limita el contenido de cloruros a 3 g/l [4].

Los cloruros provienen, o de una fuente externa, como agua de mar o descongelantes químicos, o de una fuente interna, es decir, provienen de los propios materiales de fabricación del hormigón (aditivos, áridos y cemento) [4,20].

Parte de los cloruros que consiguen penetrar en el hormigón, quedan retenidos por los hidratos del cemento mediante dos mecanismos. El primer mecanismo se conoce como fijación y ocurre en la fase de hidratación de los aluminatos, y el segundo, se denomina adsorción superficial, y sucede en la fase de silicato hidratado [21].

Una parte de los cloruros que penetran, reaccionan químicamente con los aluminatos (primer mecanismo de retención) formando sal de Friedel (19) y otras sales.



La capacidad de fijación del cemento mediante el primer mecanismo de retención, está directamente condicionada por la cantidad de aluminatos ( $C_3A$  y  $C_4FA$ ). Por eso, es especialmente relevante, cuando los cloruros se introducen en las primeras horas, porque luego, los aluminatos reaccionan con los sulfatos con los que forman reacciones más fuertes, y se reduce el aluminato disponible. Estas reacciones químicas (25; 26) sólo son reversibles, cuando en el hormigón endurecido hay una intrusión de sulfatos, ya que estos son capaces de desplazar a los iones de cloruro y liberarlos a la solución [21,22].

Los cloruros retenidos con el segundo mecanismo, quedan adsorbidos sobre el gel de silicatos ( $C_2S$  y  $C_3S$ ), ya sea entre sus capas o atados a estos. Siendo la hidratación del cemento, la variable más importante para la capacidad de adsorción, las cantidades más significativas de absorción suceden durante los primeros 21 días de edad, aunque el gel de silicatos puede adsorber cloruros hasta la saturarse [21,22].

Es importante mencionar, que el mecanismo de adsorción puede ser revertido y liberar los cloruros, si sucede el proceso de carbonatación, ya que la adsorción también es dependiente del pH. Además, los mecanismos de interacción son directamente dependientes de la concentración de cloruros [4,21].

El resto de los cloruros que penetran en el hormigón, entre un 50 y 75%, no quedan adsorbidos o fijados y se les denomina cloruros libres. Son estos cloruros libres, los considerados reactivos, pues son estos los iniciantes de la corrosión de la armadura del hormigón [4,21].

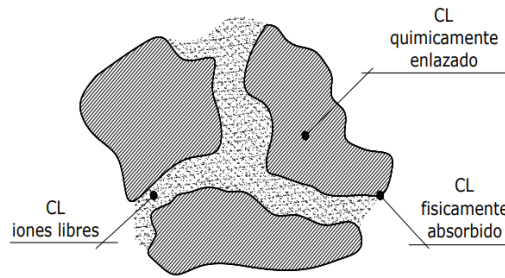


Figura 8. Dibujo explicativo de la presencia de cloruros en el hormigón [4].

El estudio [22] menciona la existencia de una relación en la interacción pasta/cemento, y que esta, está directamente relacionada con la concentración de cloruros en la solución de los poros. Establecer esta relación es muy importante, pues sólo son los cloruros libres, como ya se ha mencionado, aquellos que producen la corrosión del acero.

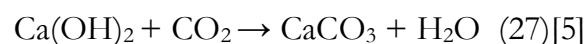
Para calcular la capacidad de retención, se han formulado varios modelos matemáticos de isoterma como son el de Langmuir, el de Freundlich o el de Brunauer-Emmet-Teller (BET). Es importante destacar el uso del término “isoterma”, por la dependencia del fenómeno de adsorción con la temperatura [21,22].

La capacidad de adsorción se determina como la pendiente de la isoterma de adsorción, y resulta dependiente de la concentración de cloruros libres. De los tres modelos, es el modelo de Freundlich el que presenta una mejor correlación de adsorción y fijación-adsorción [21].

La resistencia a la penetración de cloruros de un hormigón depende principalmente de los parámetros de porosidad e interconectividad, debido a que los cloruros libres, se encuentran disueltos en los poros del hormigón [23].

### 3.2.3 Penetración y difusión de CO<sub>2</sub>

La carbonatación del hormigón es un proceso que genera una disminución del pH causada por las reacciones químicas del CO<sub>2</sub>, presente en la atmosfera, con los compuestos de calcio hidratados (Ca(OH)<sub>2</sub> y C-S-H) [5]. Estas reacciones se presentan en las formulas (21; 22) descritas a continuación.

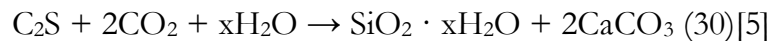
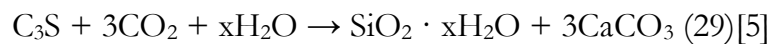


Para prolongar la vida útil del hormigón armado, es vital retrasar esta bajada del pH en el hormigón que rodea la armadura. Gracias a la alta alcalinidad de los compuestos hidratados del hormigón, el acero se mantiene pasivado, pero éste empieza a

corroerse, cuando el pH es menor de 9.5 y pierde la capa pasivante que lo protege [5,24].

Los productos de hidratación tienen un pH de 12.5, pero cuando estos reaccionan químicamente con factores atmosféricos como CO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>, y desaparecen estos productos, el pH baja [5]. Se dice, que el hormigón ha sido carbonatado cuando el pH baja de 9, es decir, cuando toda la portlandita se ha convertido en carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>) y el C-S-H se ha descalcificado, pero esta última situación se da solamente en situaciones extremas. Esta definición del frente de carbonatación, permite medir la profundidad del mismo rociando en la pasta un indicador de pH como la fenolftaleína [24,25].

Es importante mencionar, que el CO<sub>2</sub>, también puede reaccionar con los silicatos de calcio no hidratados y carbonatarlos [5].



El avance del frente carbonatado se puede medir mediante dos modelos. El primero, se basa en la termodinámica y, el segundo, asume que la cinética gobierna las reacciones, prediciendo un frente de carbonatación más suave que el obtenido mediante la primera aproximación [25].

Por lo general, el modelo cinético está más aceptado, ya que la entrada de CO<sub>2</sub> al hormigón es mucho más rápida que la descalcificación del C-S-H o la disolución de la portlandita. Estas reacciones lentas, resultan en un frente de carbonatación más amplio [25].

Para un cálculo ajustado de la vida útil de la estructura, es importante separar el frente de carbonatación en dos partes. Una primera zona de carbonatación completa, donde el pH es igual o inferior a 9, y una zona de semi-carbonatación, donde el pH se mueve entre 9 y 11.5 [24].

Comúnmente, se calcula la vida útil de la estructura, en función del tiempo que tarda, el espesor que cubre la armadura, en carbonatarse completamente. Pero, como sugiere el estudio de [24], es más prudente considerar también, el frente semi-carbonatado, pues esta reducción inicial del pH, puede iniciar la destrucción de la capa pasivante de la armadura y permitir que otros factores externos inicien la corrosión de la armadura.

Otro factor que condiciona la penetración del CO<sub>2</sub> en el hormigón, es la humedad relativa del mismo. Si el hormigón está demasiado seco, el CO<sub>2</sub> no tiene agua suficiente para difundirse al interior del hormigón. Por el contrario, si está demasiado húmedo, los poros se encuentran bloqueados y tampoco puede difundirse. El máximo de carbonatación sucede cuando la humedad relativa se encuentra entre el 50% y el

70%. Afortunadamente, la mayoría de los climas en Europa mantienen la humedad por debajo del 60% [26].

Según el documento [26], existen factores internos que ayudan a resistir la penetración de CO<sub>2</sub>. Factores como la calidad del hormigón, el tipo de cemento, la relación agua/cemento o el tiempo de curado, son factores clave para resistir la difusión hacia el interior del CO<sub>2</sub>. Este mismo documento, dice que el cemento Portland, es más resistente a la difusión del CO<sub>2</sub>, que cualquier cemento con adiciones.

El modelo más común para predecir el avance de la carbonatación, utilizado incluso por la EHE, se basa en la segunda ley de Fick [26].

$$X(t) = K_c \sqrt{t} \quad (31)[26]$$

Dónde X es la profundidad del avance, t es el tiempo y K<sub>c</sub> [mm/year<sup>1/2</sup>] es el coeficiente de carbonatación. Este coeficiente depende de la humedad relativa y de los factores internos. El modelo chino, es el que mejor aproxima este coeficiente [26].

Las estructuras cercanas a los núcleos urbanos, son más susceptibles de sufrir un ataque por carbonatación, debido a la alta concentración de CO<sub>2</sub> en el aire.

Sin embargo, como dijo Hansson en 2007, la carbonatación no implica grandes cambios en la resistencia y permeabilidad del hormigón. Las reacciones del CO<sub>2</sub>, tanto con los productos hidratados como con los productos sin hidratar, precipitan los carbonatos de calcio en los poros y liberan agua, que hidratará los granos de cemento sin hidratar remanentes.

### 3.2.4 Movimiento de humedad

La difusión es el movimiento de iones o partículas en un electrolito a causa de una diferencia de concentración. Este movimiento, se produce de la región con más concentración a la región con menos, y mientras exista esta diferencia, habrá un gradiente de energía libre entre las dos regiones [4,23].

El proceso de difusión se estudia bajo un punto de vista macroscópico, pues no se puede seguir el movimiento de cada partícula individual. Es un proceso lento, en comparación con la absorción capilar, pero es un mecanismo de transporte importante, cuando el hormigón está casi o totalmente saturado [4].

Utilizando la ley de Fick, podemos generar un modelo de cálculo para estimar el flujo de iones [4].

$$J_c = -D \frac{dc}{dx} \quad (32)[4]$$



El coeficiente de difusión,  $D$ , se define como la velocidad de transferencia de la sustancia difundida en una unidad de área, dividido por el gradiente de concentración del espacio de selección (Crank, 1975) [4]. El coeficiente de difusión es una propiedad característica de los materiales porosos, como es el caso del hormigón [23].

El coeficiente de difusión se puede estimar con el ensayo ASTM C1556-04. Es importante, recordar que mientras la muestra siga teniendo capacidad de unión, el flujo de material es bajo y se puede subestimar el coeficiente de difusión. Es por esto, que en el ensayo ASTM se considera el coeficiente constante [23].

Sin embargo, este coeficiente puede cambiar en función de las condiciones que se deseen considerar. Partiendo del coeficiente de difusión natural de cada especie. Este coeficiente ( $D_n$ ) depende de los iones libres en el sistema, aunque debido al acoplamiento eléctrico de los iones y de la actividad química de estos, puede haber errores en la estimación [4].

Cuando además de los iones que se mueven, se considera la microestructura porosa del hormigón, se denomina coeficiente de difusión efectiva ( $D_{eff}$ ) y sólo se tienen en cuenta los iones libres en la solución dentro del poro. También se define un coeficiente para régimen estacionario ( $D_s$ ) y otro para régimen no estacionario ( $D_{ns}$ ) [4].

### 3.2.5 Sorción de vapor de agua

Muchos de los procesos dañinos para el hormigón requieren de agua, químicos disueltos y oxígeno. Es por esto, que conocer el comportamiento del movimiento de humedad del ambiente hacia el hormigón, es un tema crítico junto con evitar el libre movimiento del agua a través de la red porosa del hormigón, y así, predecir y mejorar la durabilidad de las estructuras con hormigón armado [27].

Con el afán de conocer dicho movimiento de humedad desde el ambiente hacia el interior del hormigón, se han establecido lo que se conocen como isothermas de sorción de vapor de agua (ISVA), mediante el método experimental de solución salina saturada. Estas isothermas de sorción son de gran ayuda al mostrar la histéresis del hormigón [27].

Dichas isothermas de sorción de vapor de agua (ISVA), indican el contenido de agua dentro del hormigón para estar en equilibrio termodinámico con la humedad relativa del entorno. Este equilibrio termodinámico de la fase gaseosa porosa con la HR tarda varias semanas en llegar por la muy lenta cinética de movimiento de humedad en medios mesoporosos como el hormigón [27].

Existen cuatro métodos diferentes para dibujar estas curvas (ISVA). El primero, método de división de flujo, mezcla aire seco y saturado. El segundo, consiste en variar la presión, la temperatura o ambas. El tercero es el método volumétrico que cambia isotérmicamente la presión de vapor en un sistema de vacío y por último, el

método gravimétrico que tiene temperatura constante y presión atmosférica. El método gravimétrico es el utilizado en este estudio [27].

La diferencia entre la cantidad de agua para las curvas de desorción y absorción en equilibrio a una misma HR, se conoce como histéresis. Dicha diferencia entre curvas, se debe al bucle de Van der Waals de un fluido confinado, cuya forma se ve afectada en particular por el grado de constricción de los poros, "efecto botella de tinta" junto a las posibles diferentes formas (curvaturas) de la interfaz líquido-vapor [27].

La histéresis se ve acentuada por los efectos cinéticos, los cuales complican y retrasan el alcance del equilibrio en todo el rango de HR. Por otro lado, esta histéresis se puede reducir aumentando la temperatura. El aumento de la temperatura comporta un aumento de la velocidad de difusión del gas (vapor de agua + aire seco), es decir, favorece la desorción, acercando la isoterma a la de absorción. Es por esto y por la dependencia de la temperatura de la tensión superficial y de la densidad del agua líquida, por lo que es tan importante mantener la temperatura constante durante el ensayo gravimétrico [27].

Los resultados del estudio [27], muestran que la histéresis se acentúa en el rango medio de HR ( $HR \approx 44\%$ ), debido al "efecto botella de tinta". Sin embargo, para humedades relativas bajas ( $HR < 33\%$ ) este efecto pierde relevancia y la histéresis entre la isoterma de desorción y absorción se reduce. Durante la desorción, el agua entre capas del CSH se elimina, es decir, la estructura del gel CSH se contrae, este fenómeno se conoce como un proceso irreversible.

En el rango de humedades relativas altas ( $HR > 76\%$ ) es difícil alcanzar el equilibrio porque la sensibilidad en este rango de humedad relativa se acentúa con la temperatura, pues esta genera un fenómeno condensación-desorción inestable, conocido como macro-condensación. Además, el método gravimétrico induce cierta variabilidad al medir las probetas, que se agrava con humedades relativas altas [27].

### 3.2.6 Permeabilidad

La permeabilidad se define como la facilidad con la que un flujo, de líquido o gas, atraviesa un material poroso bajo la acción de un cabezal de presión, como retención de líquidos. La permeabilidad de una estructura depende de la matriz porosa y de la viscosidad del líquido o gas entrante [4,28]. Sin embargo, la permeabilidad del agua a través del hormigón varía entre  $10^{-16}$  y  $10^{-10}$  m/s [23].

El hormigón tiene una matriz naturalmente densa que dificulta el empuje de agua incluso a alta presión, siendo capaz de neutralizar rápidamente el gradiente de presión. Por este motivo, cuando se anula la presión exterior, pasa a ser el transporte capilar el mecanismo de transporte predominante que mueve el agua a una mayor profundidad [23,28].

Como la permeabilidad depende directamente del tipo de matriz porosa, este problema se supera fácilmente reduciendo el tamaño de los poros y la

interconectividad de estos. Esto, se puede conseguir reduciendo la relación agua/cemento o utilizando adiciones [28].

### 3.3 Áridos reciclados

El árido reciclado es una de las formas más efectivas de reducir el consumo de recursos naturales de una de las industrias más perjudiciales para el medio ambiente como es el sector de la construcción, ya que alrededor del 75% del hormigón está conformado por los agregados. Este árido reciclado, puede provenir de diferentes fuentes. Por ejemplo, los áridos utilizados en este estudio provienen de los residuos de construcción. Otros ejemplos son los áridos procedentes de residuos de la acería o los áridos procedentes de residuos de vidrio, aunque estos últimos no son tan populares [8].

Hay que destacar, que el árido reciclado, generalmente tiene más dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) que un árido natural, aunque su componente químico más abundante sigue siendo el óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ). Además, tiene una alta porosidad, especialmente en la fracción más fina, por lo que requiere de más agua, y complica predecir cómo será su trabajabilidad [9].

En el estudio [9] se dice, que en el hormigón con áridos reciclados aumenta la permeabilidad a los gases, lo que significa, que los poros están conectados y puede conllevar a problemas de carbonatación.

En otro estudio [17], y directamente relacionado con la durabilidad del hormigón, se ha observado que, a más fracción fina de árido reciclado, mayor es el coeficiente de difusión de cloruros, siendo los cloruros, como ya se ha dicho en este estudio, dañinos para la armadura del hormigón.

De normal, el hormigón utilizando árido reciclado tiene menos resistencia que al usar árido natural, sin embargo, no presenta grandes problemas en alcanzar el mínimo de resistencia para el hormigón de clase C25/30 [9].

## 4 MATERIALES Y METODOLOGÍA

En este bloque se explican las metodologías seguidas para caracterizar las propiedades físicas y químicas del hormigón proyectado. Los resultados de los test explicados a continuación se analizarán en el siguiente capítulo.

La fase experimental consiste en el estudio de cuatro aspectos relativos a la durabilidad de los hormigones, que se centran en diferentes formas de ataque o problemas del hormigón. El primer experimento descrito trata sobre los procesos de sorción y desorción de humedad de los diferentes tipos de hormigones utilizados. Los siguientes dos experimentos consisten en determinar la concentración de cloruros libres, totales y los coeficientes de difusión a cloruros. El último experimento es un estudio de la penetración de CO<sub>2</sub> de forma acelerada, y como afecta en la mineralogía del material.

Toda la fase experimental se ha llevado a cabo en los Laboratorios de Materiales de Construcción (B1-004 y B1-S1) del Departamento de Construcción en la Universidad Politécnica de Cataluña (UPC), Barcelona, España.

### 4.1 Materiales

Las probetas utilizadas, de hormigón proyectado, pertenecen al hormigón proyectado utilizado para la tesis doctoral de Pedro Ríos, de la Universidad Politécnica de Cataluña.

Ríos ejecutó tres diferentes proyectados (P1, P2 y P3), caracterizados de la siguiente forma:

- P1: 100% agregado natural fino y grueso,  $a/c = 0.45$ .
- P2: Agregado natural fino, agregado reciclado grueso,  $a/c = 0.45$ .
- P3: Agregado natural fino, agregado reciclado grueso,  $a/c = 0.60$ .

A cada tipo de proyectado se le ha añadido dos tipos diferentes de acelerantes.

- R: Acelerante alcalino.
- F: Acelerante libre de álcalis.

Esto suma un total de 6 hormigones proyectados diferentes, todos ejecutados con la técnica en húmedo, ya explicada en el capítulo 3.1.2. En las tablas 6, 7 y 8 se encuentran las proyecciones de los 6 diferentes hormigones proyectados.

Tabla 6. Diseños de mezcla de los hormigones ensayados – Proyección 1.

H°	Agua (kg)	Cemento (kg)	Árido Natural 0/2(kg)	Árido Natural 0/4(kg)	Árido Natural 4/11(kg)	Aditivo Masterease 3850 (kg)	Aditivo AKF 125 (kg)	Aditivo ALNA 73 (kg)
P1R	191	425	380	900	380	5.10	-	17
P1F	191	425	380	900	380	5.10	29.75	-

Tabla 7. Diseños de mezcla de los hormigones ensayados – Proyección 2.

H°	Agua (kg)	Cemento (kg)	Árido Natural 0/2(kg)	Árido Natural 0/4(kg)	Árido Natural 4/11(kg)	Aditivo Masterease 3850 (kg)	Aditivo AKF 125 (kg)	Aditivo ALNA 73 (kg)
P2R	191	425	380	900	403	5.10	-	17
P2F	191	425	380	900	403	5.10	29.75	-

Tabla 8. Diseños de mezcla de los hormigones ensayados – Proyección 3.

H°	Agua (kg)	Cemento (kg)	Árido Natural 0/2(kg)	Árido Natural 0/4(kg)	Árido Natural 4/11(kg)	Aditivo Masterease 3850 (kg)	Aditivo AKF 125 (kg)	Aditivo ALNA 73 (kg)
P3R	255	425	380	900	403	5.10		21.25
P3F	255	425	380	900	403	5.10	34	-

## 4.2 Ensayo absorción/desorción de vapor de agua

El ensayo para encontrar las curvas de secado y adsorción de un hormigón, fue desarrollado en 2009 por Poyet [29]. Este es un ensayo muy sencillo, tanto de preparar como de realizar, pero a la vez, muy sensible e implica mucho tiempo.

Para obtener las curvas de absorción y desorción, se exponen discos de alrededor de 5 mm a diferentes humedades relativas constantes hasta que estos logren alcanzar un grado de saturación de equilibrio.

Los discos se colocan en un recipiente cerrado herméticamente junto con una solución salina que, sin estar en contacto con las muestras, mantiene la humedad constante.

La mitad de las muestras, se usan para dibujar las curvas de absorción y la segunda mitad para las curvas de desorción. La primera mitad, se seca en una estufa a temperatura de 40 °C durante una semana, de esta manera toda el agua en el interior de las muestras se elimina. El resto de las muestras, se saturan estando 3 horas bajo agua con una bomba de vacío y reposando durante las 24h siguientes en el vacío generado.

Como se muestra en la Figura 9, en cada recipiente se han colocado cuatro discos. Estos han estado expuestos a porcentajes de humedad relativa (11%, 33%, 57%, 75% y 86%) en diferentes recipientes. Dos discos eran del hormigón con acelerante alcalino (R) y dos del hormigón con acelerante libre de álcalis.

Para cada porcentaje de humedad relativa, se requieren dos recipientes, uno para graficar la curva de absorción y otro para graficar la curva de desorción. Esto se repite para los 3 hormigones utilizados en este proyecto (P1, P2 y P3). En total, se han utilizado 119 muestras repartidas en 30 recipientes.



Figura 9. Conservación de las muestras para cálculo de sorción de vapor de agua.

Las muestras se han pesado hasta 8 veces, una vez por semana, en una báscula de precisión, hasta la diezmilésima de gramo. La media de estos ocho pesos, ha sido la utilizada para graficar las curvas de absorción y desorción. Puntualizar, que la toma de datos, duró 5 meses. Debido al Covid-19 y a la imposibilidad de acceder al laboratorio se tuvo que parar los ensayos, modificando así la idea inicial de tomar las muestras cada dos semanas en vez de semanalmente.



Figura 10. Balanza utilizada para el pesaje de las muestras para sorción de sorción. Laboratorio de materiales – DECA.

### 4.3 Ensayo cloruros totales y libres

En el ensayo para determinar los cloruros libres y totales se han preparado cilindros de los 6 hormigones. Estos cilindros se han pintado con pintura impermeable por el lateral y una cara (inferior), exponiendo sólo una cara (superior) a la penetración de cloruros y han estado sumergidos durante 45 días en una solución de cloruro de sodio (165 g NaCl/ 1 H<sub>2</sub>O).

De cada cilindro, se han extraído discos de diferentes profundidades. Empezando con un disco de 1 mm y aumentando cada vez un milímetro el grosor del disco en la dirección expuesta a la penetración de cloruros. Posteriormente, estos discos han sido machacados y convertidos en polvo que pasa por el tamiz 63 micras.

Cuando, gracias a los ensayos descritos a continuación se hayan encontrado los porcentajes de cloruros totales y libres en las muestras y a que profundidad, se determinan los coeficientes de difusión de cloruros con la ecuación de Fick.

$$C(x, t) = C_s - (C_s - C_i) \cdot e^{\sqrt{x/4 \cdot D_e \cdot t}} \quad (33)$$

Dónde  $D_e$  es el coeficiente de difusión de cloruros,  $x$  es la profundidad,  $t$  es el tiempo (45 días),  $C$  es la concentración de cloruros, totales o libres,  $C_i$  es la concentración inicial de cloruros en el hormigón y  $C_s$  es la concentración de cloruros en superficie.

### 4.3.1 Cloruros totales

El porcentaje de cloruros totales en el hormigón, se determina colocando 50 ml de agua destilada con el polvo de hormigón, y una vez esté bien agitado se debe añadir 50 ml de ácido nítrico diluido a 1+2. La mezcla se ha de calentar hasta que hierva y dejar 1 minuto así. Con la disolución en abolición se añade 5 ml de nitrato de plata y se deja por 1 minuto más. Este ensayo se realiza según la norma UNE EN 1744-1.

En un matraz a parte se pone un filtro y se lava con ácido nítrico diluido a 1/100. Se filtra la mezcla y se limpia el vaso de precipitados donde estaba y la varilla con ácido nítrico (1/100) sobre el filtro hasta que las aguas de lavado totalicen 200 ml.

Con la solución a temperatura ambiente, se añade 5 ml de disolución de sulfato de hierro (III) y se valora con la solución de tiocianado, agitando vigorosamente, gota a gota, hasta que una gota de esta solución produzca una coloración marrón claro que no desaparezca y se anota el volumen de tiocianato ( $V_1$ ).

Utilizando la formula X, se puede determinar el contenido de cloruros en porcentaje.

$$C_a = 0,3545 \times (5 \cdot 10 C_T V_1)/m \quad (34)$$

Dónde  $m$  es la masa de la muestra de polvo ensayada (en gramos),  $V_1$  es el volumen de tiocianado y  $C_T$  es la concentración de la disolución de tiocianato (en moles/litro).

### 4.3.2 Cloruros libres

Para determinar los cloruros libres se han seleccionado muestras, en polvo, de profundidades alternadas empezando por la 3 capa con un mínimo de 4 profundidades diferentes. Las muestras en polvo se mezclaron con 40 ml de agua destilada y puestos durante 20 minutos en un girabotellas. Las mezclas del polvo de hormigón en agua, una vez pasados los 20 minutos, se han filtrado utilizando un filtro de papel y una máquina de vacío, eliminando así los residuos no disueltos.

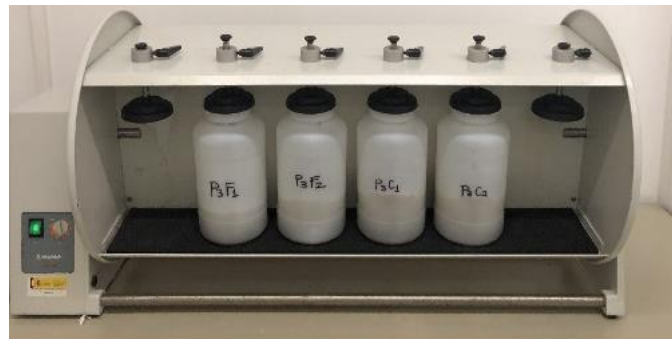


Figura 11. Foto del girabotellas. Laboratorio de materiales – DECA.

Las soluciones con los cloruros libres del hormigón, se procesan con un tritador, que gracias al nitrato de plata y un electrodo, nos permite conocer la concentración en la



mezcla. Su funcionamiento consiste en inyectar nitrato de plata que reacciona con los iones de cloro y aumenta la conductividad de la solución. Cuando la solución se satura, la reacción se invierte y se vuelven a liberar los iones de cloro, bajando la conductividad. En este momento se toma el porcentaje de iones de cloruros que da el equipo junto con la cantidad de nitrato utilizado.

Es importante mencionar que el tritador necesita de 50 ml de solución, por lo que se ha de preparar previamente otra disolución, con una relación 10 ml de solución con cloruros más 40 ml de agua destilada. Esto permite que si ocurre cualquier error, no se destruya toda la muestra.



Figura 12. Equipo de titración utilizada para la determinación de cloruros libres en las muestras. Laboratorio de materiales – DECA.

#### 4.4 Carbonatación

Las muestras de los 6 hormigones han sido expuestas durante 45 días en una cámara de CO<sub>2</sub> con una concentración del 100%. Dichas muestras, son unos cilindros que se han pintado por el lateral y una cara (inferior), de tal manera que el ingreso del gas hacia el interior tenga una sola dirección. Después de los 45 días, las muestras se parten por la mitad y se mide la zona carbonatada con un pie de rey. La zona carbonatada se determina de la manera explicada en el bloque previo. De esta manera se puede calcular el coeficiente de carbonatación ( $K_c$ ) utilizando la fórmula de Fick. En el caso de este estudio, se han tomado cuatro medidas en cada mitad, y el cálculo del coeficiente de carbonatación se ha realizado con la media de estas.

A continuación, de ambas mitades, se extrae con un percutor eléctrico, 5 gramos de muestra en polvo de la parte carbonatada y de la no carbonatada, tratando de evitar los áridos pues estos pueden causar desviaciones en el análisis DRX. Esta muestra en polvo, se muele con un mortero de Ágata, y pasa por un tamiz de 63 micras obteniendo así una muestra suficientemente fina para el análisis en el difractor.

La muestra de alrededor de 5 gramos, se coloca en el portamuestras del difractor, que manteniendo la posición horizontal, rota para minimizar los efectos de orientación preferente que puedan tener los cristales y favorecer la orientación al azar.

#### **4.4.1 Difracción de Rayos X – DRX**

El objetivo de la difracción de rayos X es identificar la naturaleza de la fracción cristalina e inorgánica de la muestra. Pudiendo así identificar posibles compuestos o cambios en la mineralogía dañinos para el material.

Gracias a un difractor modelo D2phaser de la marca Bruker con radiación  $K\alpha$  Cu ( $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ ), monocromador de grafito y detector de centelleo tipo LynxEye, se analizan las muestras bajo unas condiciones del tubo de rayos X de 10 mA y 30 kV. La velocidad angular de  $0,010 (2\theta)$  cada segundo, con un rango de barrido de  $2\theta$  entre  $4^\circ$  y  $70^\circ$  y rotación del porta muestras de 15 rev/min.

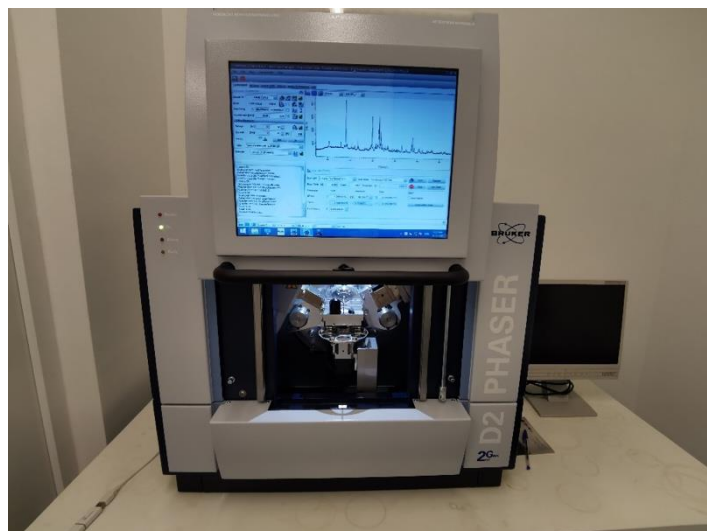


Figura 13. Difractómetro modelo D2phaser de la marca Bruker. Laboratorio de materiales – DECA.

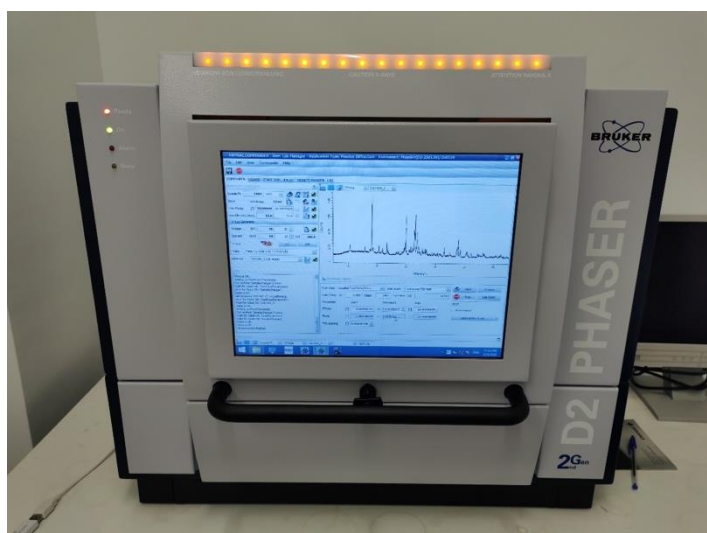


Figura 14. Difractómetro modelo D2phaser de la marca Bruker en funcionamiento. Laboratorio de materiales – DECA.

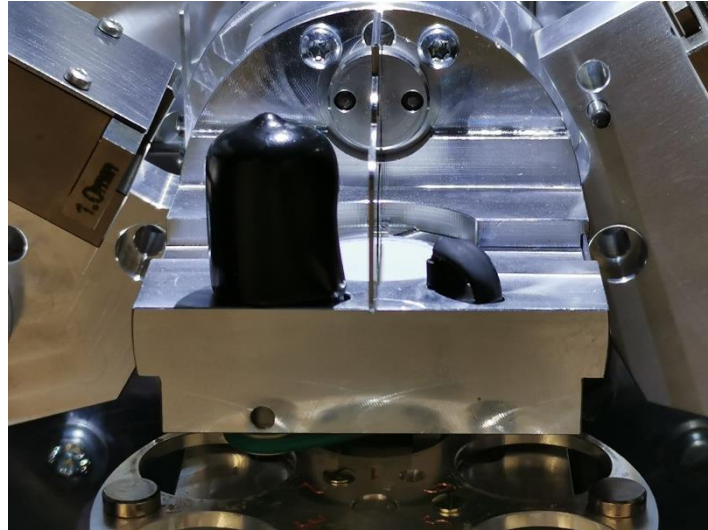


Figura 15. Portamuestras del difractómetro modelo D2phaser de la marca Bruker. Laboratorio de materiales – DECA.

Mediante el archivo de fichas del JCPDS (*Joint Committee for Powder Diffraction Standards*), se reconocen los diferentes compuestos que conforman la muestra.

En los difractogramas se representa la intensidad de difracción en función de  $2\theta$ , donde  $\theta$  es el ángulo entre el haz de rayos X y el plano cristalino que difracta. El ángulo de difracción  $\theta$  se relaciona con la distancia entre planos,  $d$ , y la longitud de onda del rayo incidente,  $\lambda$ , a través de la fórmula de Bragg.

$$\lambda = 2 d \sin \theta \quad (35)$$

En resumen, la difracción es esencialmente un fenómeno de dispersión en el que cooperan un gran nº de átomos. Puesto que los átomos están dispuestos periódicamente en una red los rayos dispersados por ellos tienen unas relaciones de fase definidas entre ellos; estas relaciones de fase son tales que en la mayoría de las direcciones se produce una interferencia destructiva, pero en unas pocas direcciones se produce una interferencia constructiva y se forman rayos difractados [30].

## 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Esta sección trata de mostrar los resultados obtenidos de los ensayos descritos en el apartado 4 y destacar aquellos aspectos que son relevantes para este caso de estudio, y después poder concluir que aspectos en el hormigón son más efectivos frente a la intrusión y retención de agua, frente al ataque por cloruros o frente a la carbonatación. A continuación se presentan los datos en el mismo orden que se han descrito los ensayos.

### 5.1 Proceso de absorción/ desorción de agua

A continuación se presentan las curvas de absorción y desorción para los 6 tipos de hormigón ensayado. Cada punto, representa el grado de saturación promedio de los dos discos que utilizaban el mismo acelerante y se encontraban junto en el recipiente al mismo porcentaje de humedad relativa. Este promedio tiene una desviación media menor al 0.02%, por lo que se han descartado algunos valores.

Las probetas han estado separadas según el tipo de hormigón proyectado y el proceso, absorción o desorción. En las gráficas, se procesó de absorción se denomina seco, pues la humedad relativa inicial en las muestras es 0%, y el proceso de desorción se denomina saturado, pues las probetas están saturadas inicialmente.

En la Figura 16 se puede observar como el hormigón P1 con acelerante alcalino tiene un grado de saturación más alto, sobre todo en las muestras saturadas, es decir, aquellas que deben secarse, generando así un mayor residuo de agua cuando el hormigón se ha saturado.

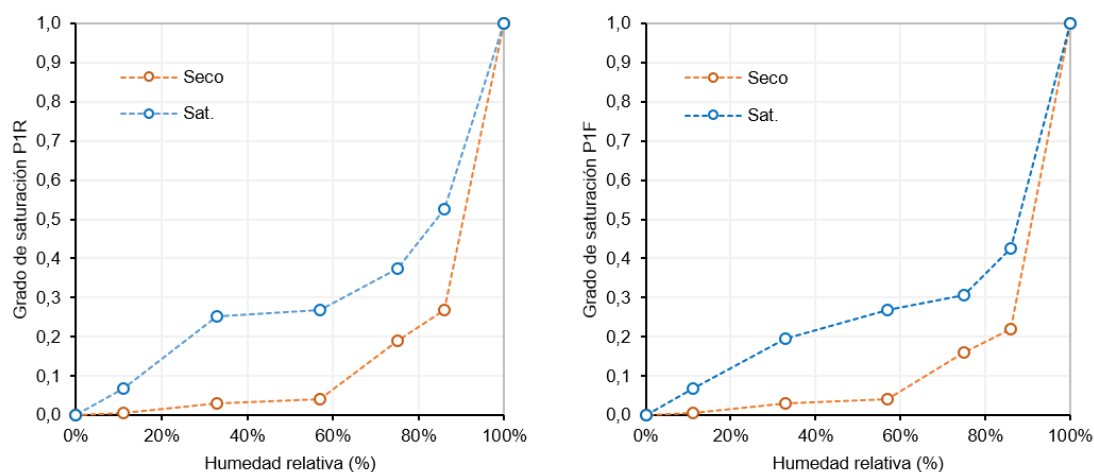


Figura 16. Evolución del grado de saturación según la humedad relativa en la que se conservaban para hormigón P1. A la izquierda acelerante alcalino (R), a la derecha, libre de álcalis (F).

La Figura 17 muestra como la influencia del acelerante en el hormigón P2 se reduce y ambos hormigones tienen una gráfica muy similar.

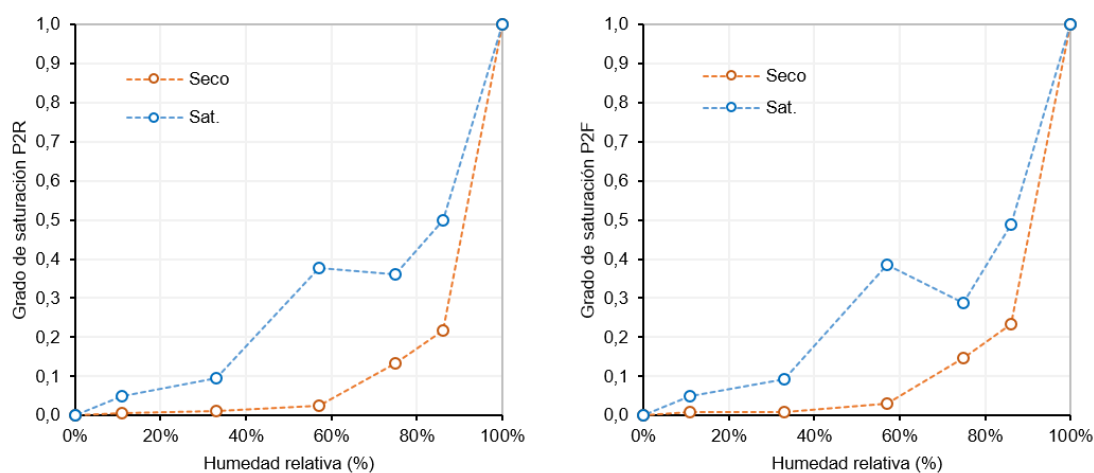


Figura 17. Evolución del grado de saturación según la humedad relativa en la que se conservaban para hormigón P2. A la izquierda acelerante alcalino (R), a la derecha, libre de álcalis (F).

En cuanto al hormigón P3, la gráfica de la Figura 18 igual que en el hormigón P2, el acelerante apenas tiene importancia. Sin embargo, a diferencia de en el hormigón P2, los resultados de las muestras saturadas sometidas a un ambiente de baja humedad, muestran grandes grados de saturación, en las muestras previamente saturadas, indicando una baja capacidad de desorción.

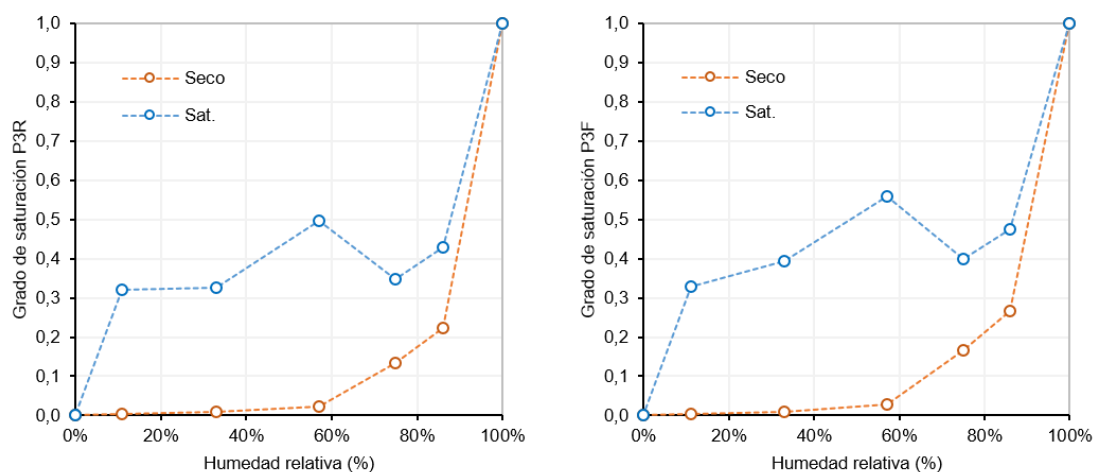


Figura 18. Evolución del grado de saturación según la humedad relativa en la que se conservaban para hormigón P3. A la izquierda acelerante alcalino (R), a la derecha, libre de álcalis (F).

En este punto, vistas las 6 gráficas, se puede destacar la baja influencia que tiene el acelerante, sea alcalino o no, sobre la capacidad de absorción y desorción, de aquellos hormigones que utilizan áridos reciclados en la fracción gruesa (P2 y P3). Por el contrario, el hormigón proyectado (P1) con sólo áridos naturales y acelerante alcalino (R), muestra grados de saturación mayores que el hormigón con acelerante libre (F).

También, se observa como los hormigones P1 y P2 tienen unas gráficas muy similares, esto puede deberse a que ambos tienen la misma relación agua/cemento. Se puede ver, como el hormigón P3, que tiene una relación a/c más elevada que los hormigones P1 y P2 ( $a/c = 0.45$ ), tiene un comportamiento relativo a la histéresis más acentuado, reteniendo más agua con baja HR e igual con HR altas. Esto puede significar, que el árido reciclado tiene una influencia menor en el comportamiento histerético del hormigón, y la influencia de la relación a/c es mayor.

## 5.2 Cloruros totales y libres

En las siguientes figuras se muestra la concentración de cloruros, totales y libres, conforme avanza la profundidad de la muestra ensayada, junto con la predicción modelizada con la ecuación de Fick.

En la Figura 19, se muestra el hormigón con áridos naturales (P1). El hormigón P1, con acelerante libre de álcali (F), permite una menor penetración de cloruros totales en sus capas exteriores. Sin embargo, la retención de cloruros es menor, por este motivo, ambos tienen una concentración de cloruros libres similar en las capas superficiales. Aun así, los dos hormigones tienen una concentración de cloruros en sus capas interiores muy pequeña.

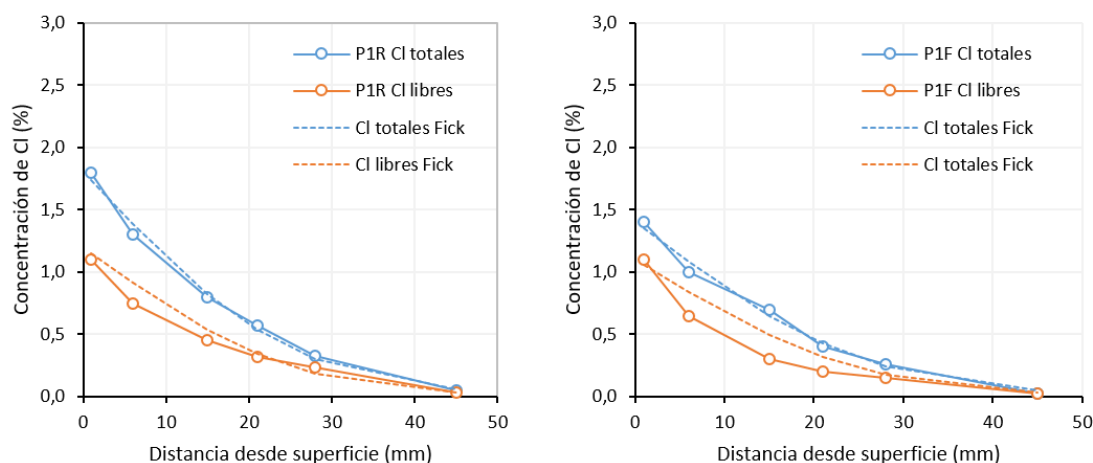


Figura 19. Cloruros totales y libres, hormigón P1, junto sus respectivas aproximaciones con la fórmula de Fick. A la izquierda acelerante alcalino (R), a la derecha, libre de álcalis (F).

En la siguiente figura, se puede ver como los dos hormigones P2 (R y F) permiten de igual forma la entrada inicial de cloruros, y fijan una cantidad de cloruros muy similares. Aunque, el hormigón con acelerante libre de álcali (F), dificulta más el ingreso de cloruros hacia el interior de éste.

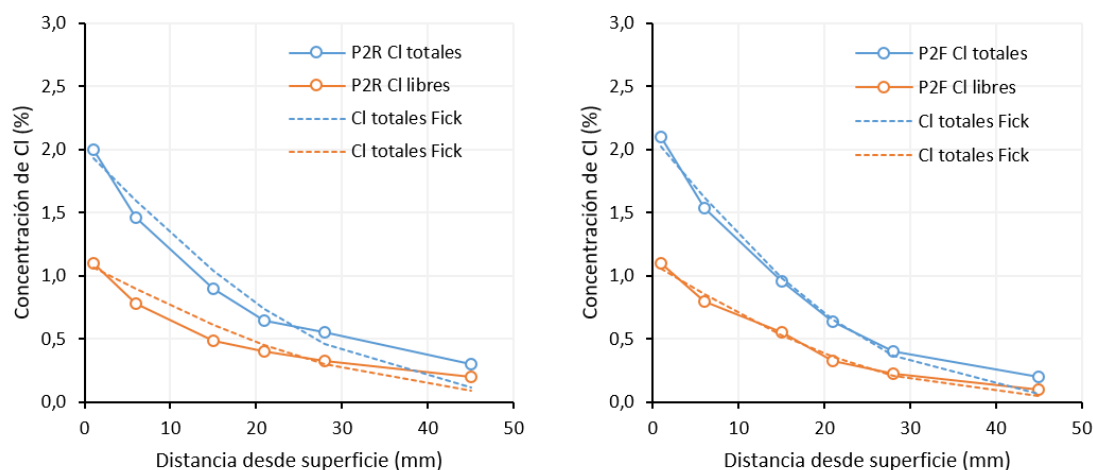


Figura 20. Cloruros totales y libres, hormigón P2, junto sus respectivas aproximaciones con la fórmula de Fick. A la izquierda acelerante alcalino (R), a la derecha, libre de álcalis (F).

La concentración de cloruros en superficie, en el hormigón P3, Figura 21, es muy similar para los dos hormigones (R y F), aunque ligeramente superior para aquel que usa acelerante alcalino (R). Sin embargo, el hormigón con acelerante libre de álcali (F), igual que en el hormigón P2, dificulta más la penetración de los cloruros a más profundidad.



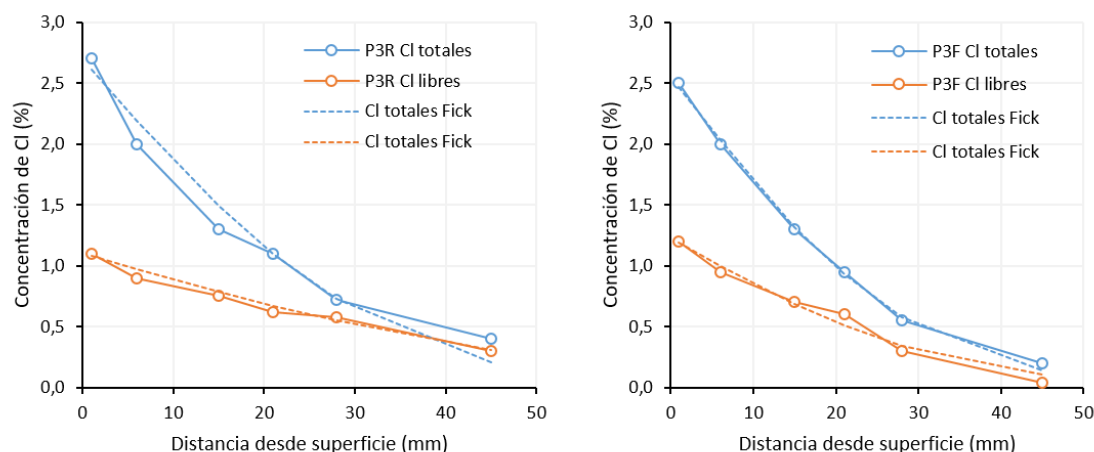


Figura 21. Cloruros totales y libres, hormigón P3, junto sus respectivas aproximaciones con la fórmula de Fick. A la izquierda acelerante alcalino (R), a la derecha, libre de álcalis (F).

En la comparación del hormigón P1 conformado por áridos naturales, con los hormigones P2 y P3 conformados por áridos reciclados, se observa, que la concentración de cloruros totales en las primeras capas es menor para el hormigón P1, no así, la concentración de cloruros libres que es similar para los tres, alrededor del 1% sobre el peso total de la muestra.

Siguiendo con la comparativa, la concentración de cloruros en las capas más profundas también es mayor en los hormigones con áridos reciclados. Siendo el hormigón P3 R aquel, con peor resultado en concentración de cloruros en la última capa.

Destacar también, la influencia de la relación agua/cemento en la concentración de cloruros totales. Al comparar el hormigón P2 con el P3, se detecta, en el hormigón P3, una mayor concentración de cloruros totales en las capas exteriores. Esto puede deberse a que este hormigón tiene una relación a/c mayor. Sin embargo, la concentración de cloruros es similar en las capas interiores, lo que indica que el hormigón P3 tiene más retención de cloruros.

Como se menciona en la metodología, se utiliza el método de Fick para calcular el coeficiente de difusión de cloruros ( $D_e$ ) ya que es una buena aproximación como se ha podido ver en las figuras previas. En las tablas 9 y 10, se muestran los coeficientes de difusión de cloruros y concentraciones de cloruros en superficie.

Tabla 9. Coeficiente de difusión y concentración en superficie de cloruros totales.

	<b>P1R Cl totales</b>	<b>P1F Cl totales</b>	<b>P2R Cl totales</b>	<b>P2F Cl totales</b>	<b>P3R Cl totales</b>	<b>P3F Cl totales</b>
Cs (%)	1,81	1,41	2,00	2,11	2,70	2,56
De (m <sup>2</sup> /s)	5,14E-11	5,19E-11	6,91E-11	5,42E-11	8,18E-11	6,77E-11

Tabla 10. Coeficiente de difusión y concentración en superficie de cloruros libres.

	<b>P1R CI libres</b>	<b>P1F CI libres</b>	<b>P2R CI libres</b>	<b>P2F CI libres</b>	<b>P3R CI libres</b>	<b>P3F CI libres</b>
Cs (%)	1,20	1,10	1,10	1,10	1,10	1,23
De (m <sup>2</sup> /s)	4,83E-11	4,92E-11	8,11E-11	5,76E-11	2,15E-10	8,38E-11

Estas tablas recalcan la influencia de los áridos reciclados y de la relación agua/cemento en la concentración de cloruros totales en superficie. También destacan el hecho de que los hormigones con acelerante alcalino y áridos reciclados, tienen un coeficiente de difusión mayor.

### 5.3 Penetración y difusión CO<sub>2</sub>

#### 5.3.1 Penetración y coeficiente de difusión de CO<sub>2</sub>

Como se mencionó en la metodología, el ensayo de penetración de CO<sub>2</sub> se hizo en una cámara con una concentración de CO<sub>2</sub> del 100%. En la Tabla 11, se muestran los resultados del coeficiente de penetración K<sub>c</sub>, utilizando la ecuación de Fick ya descrita, dónde se observa, que los hormigones con áridos naturales obtienen un coeficiente de penetración menor.

Tabla 11. Tabla con el promedio de las dos caras del coeficiente de difusión de CO<sub>2</sub>.

	<b>P1R</b>	<b>P1F</b>	<b>P2R</b>	<b>P2F</b>	<b>P3R</b>	<b>P3F</b>
K <sub>c</sub> (mm/día <sup>0,5</sup> )	0,17	0,19	0,29	0,28	0,27	0,46
Desviación media	0,28	0,29	0,28	0,50	0,41	0,79
Error relativo (%)	1,70	1,52	0,97	1,78	1,52	1,74

En la Tabla 11, también se observa, como los hormigones con acelerante libre de álcali, tienen un coeficiente mayor, a excepción del hormigón P2, y como el hormigón P3F, tiene un coeficiente de penetración muy elevado. Esto puede deberse, aparte de por la utilización de áridos reciclados y acelerante libre de álcali, por la relación agua/cemento elevada.

En las siguientes figuras, se grafican las medidas de penetración del frente carbonatado frente la raíz del tiempo, siendo la pendiente de cada función el coeficiente de difusión de CO<sub>2</sub>.

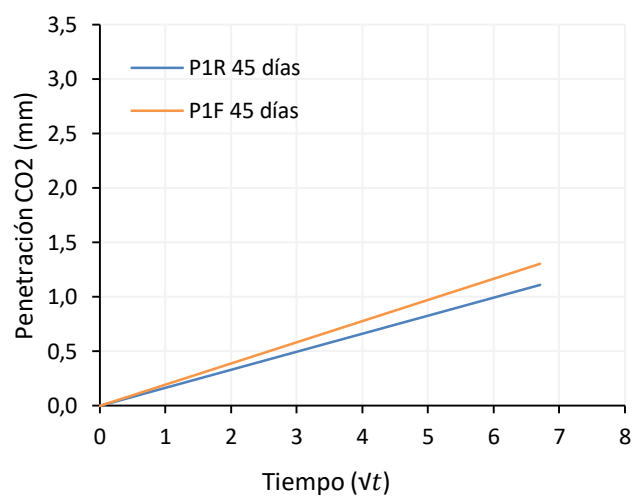


Figura 22. Penetración frente de carbonatación (mm) vs  $\sqrt{t}$  del hormigón P1.

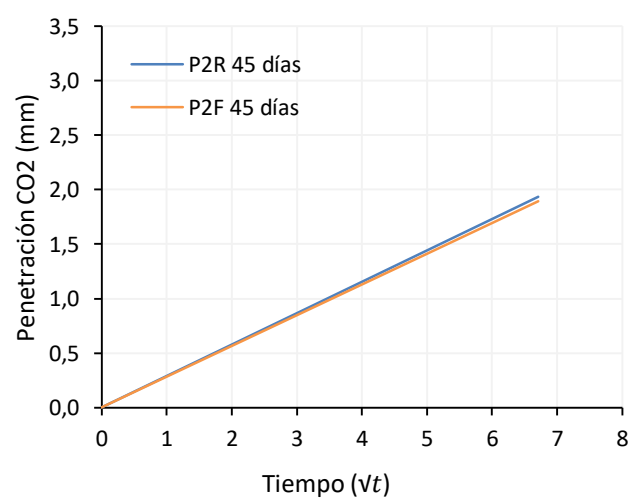


Figura 23. Penetración frente de carbonatación (mm) vs  $\sqrt{t}$  del hormigón P2.

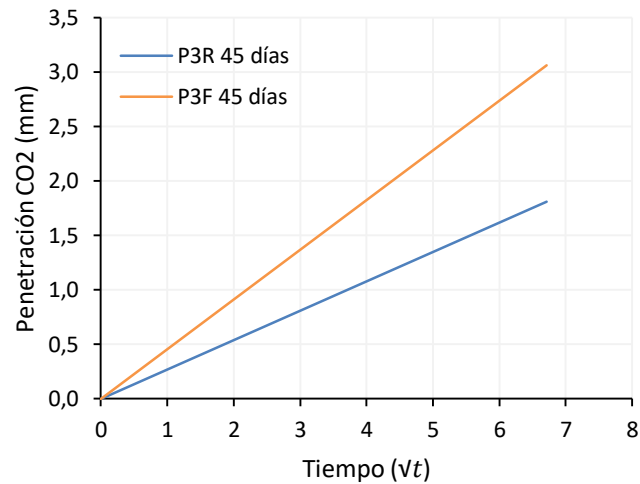


Figura 24. Penetración frente de carbonatación (mm) vs  $\sqrt{t}$  del hormigón P3.

### 5.3.2 Cambio mineralógico debido al CO<sub>2</sub> (DRX)

Primero de todo mencionar que aquellos picos no marcados son aquellos que marcan la presencia de calcita (CaCO<sub>3</sub>) presente en el hormigón esté carbonatado o no, aunque habrá más calcita en aquel hormigón que se haya carbonatado.

En el difractograma de la Figura 25, hormigones P1F y P1R, se puede observar que los picos causados por la portlandita desaparecen, indicando así, que las muestras se han carbonatado. En ambas muestras, el difractómetro DRX ha detectado trazas de etringita y yeso, siendo mayor en el P1R.

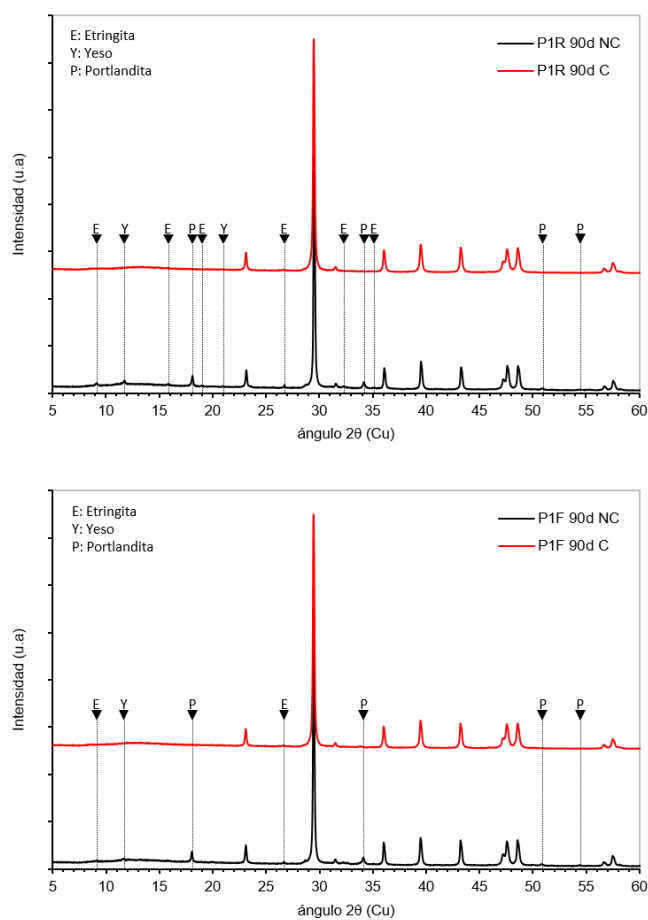


Figura 25. Espectro DRX para los hormigones P1R y P1F, no carbonatadas frente carbonatadas.

La Figura 26, muestra los difractogramas de los hormigones P2R y P2F. En ambos difractogramas los picos causados por portlandita desaparecen, es decir, las muestras se han carbonatado. En ambos difractogramas se ha detectado la presencia de yeso, pero sólo se detecta dolomita en el hormigón con acelerante libre de álcali.

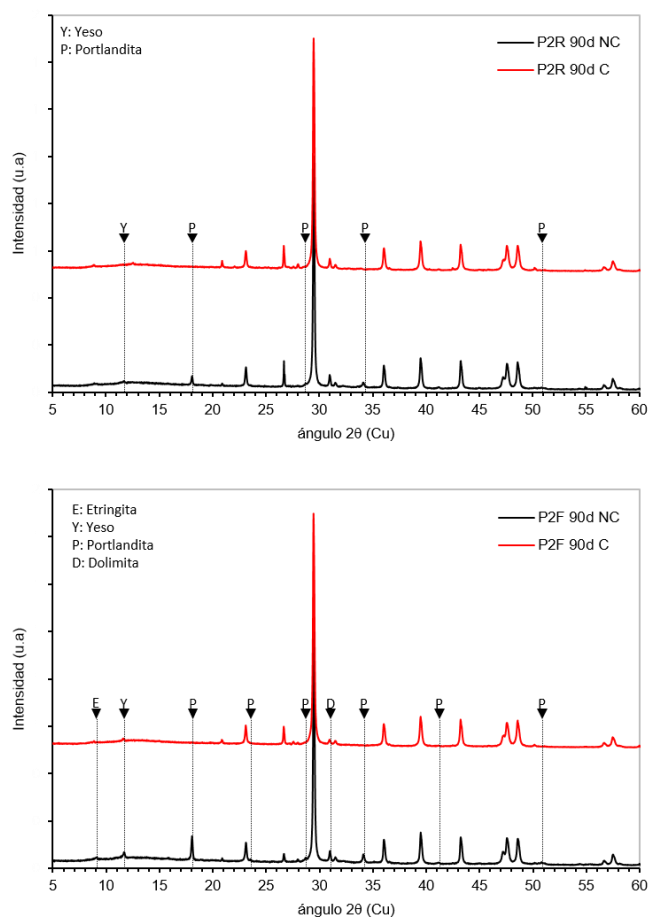


Figura 26. Espectro DRX para los hormigones P2R y P2F, no carbonatadas frente carbonatadas.

En la próxima figura, se ve, gracias a los picos de portlandita que desaparecen, que el hormigón se ha carbonatado. También se observa, la presencia de yeso en ambos hormigones y de dolomita en el hormigón con acelerante libre de álcali.

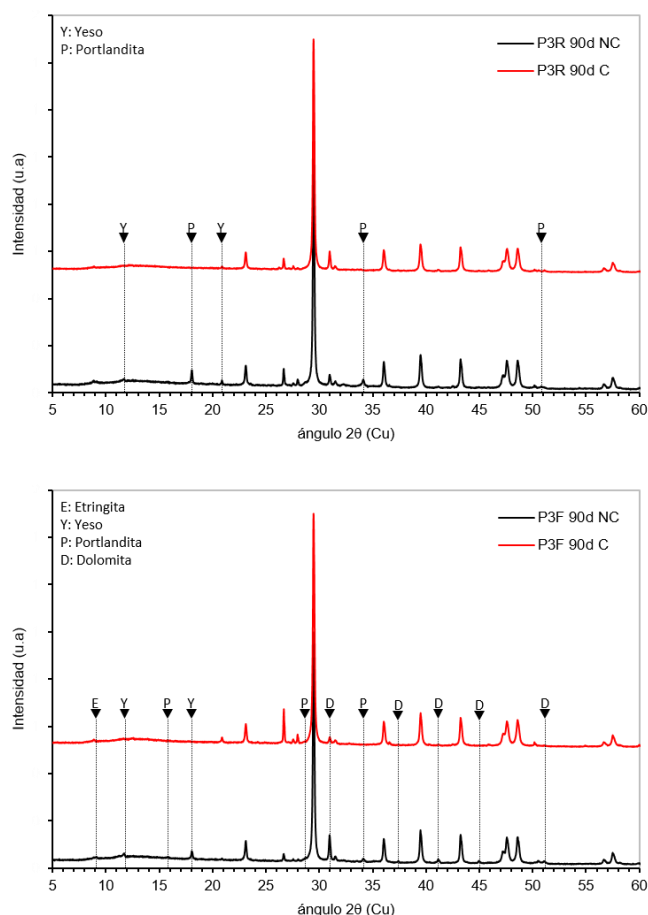


Figura 27. Espectro DRX para los hormigones P3R y P3F, no carbonatadas frente carbonatadas.

Al observar la información de los difractogramas realizados a los seis hormigones, ve que en los hormigones con áridos reciclados y acelerante libre de álcalis, hay presencia de dolomita procedente del árido natural de la fracción fina.

Otra observación es la desaparición de la etringita en los hormigones carbonatados. La etringita, formada en exceso por el acelerante, en el interior aún sigue presente, pero al entrar en contacto con el  $\text{CO}_2$ , pasa a monocalcioaluminato, aunque no se alcance a verlo con el análisis DRX.

Mencionar también la presencia de yeso en los hormigones se puede deber a un exceso de aditivo acelerante. La presencia de este compuesto en los hormigones P1, con áridos naturales, descartaría que su aparición se deba a los áridos reciclados.

## 6 CONCLUSIONES

En este trabajo se realiza una campaña experimental relativa a determinar la durabilidad de hormigones proyectados, a partir de la cual se puede concluir que:

- El hormigón con áridos reciclados da resultados similares en absorción/desorción de humedad, pero peores resultados en cuanto a difusión y concentración de cloruros y de difusión de CO<sub>2</sub>. En resumen, los hormigones con áridos reciclados presentan peores resultados en dos de los tres campos.
- Los acelerantes no tienen apenas relevancia en la absorción/desorción de humedad. Sólo se aprecian diferencias en el hormigón P1 (áridos naturales), presentando grados de saturación más altos el hormigón con acelerante alcalino. En cuanto a la difusión de cloruros, también ocurre que los resultados del coeficiente de difusión, en hormigones con acelerantes alcalinos, son peores. Por último, es el acelerante libre de álcali quien tiene iguales o peores coeficientes de difusión de CO<sub>2</sub>. En definitiva, el acelerante libre de álcali presenta mejores resultados tanto para absorción/desorción como para la difusión de cloruros pero peores para difusión de CO<sub>2</sub>.
- En el ensayo de absorción/desorción de humedad, se ve clara la influencia negativa de aumentar la relación agua/cemento, pues el hormigón P3 tiene una histéresis más acentuada. Este aumento de la relación agua/cemento también influye negativamente en el ensayo de cloruros, ya que las concentraciones totales en superficie de éstos son las más altas. A pesar de esto, la concentración de cloruros en las capas interiores es similar a la del hormigón P2, es decir, tiene una retención de cloruros mayor que el hormigón P2. En cuanto a la difusión de CO<sub>2</sub>, parece que el aumento de la ratio a/c sólo es importante para el hormigón con acelerante libre de álcali (P3F). Resumiendo, en todos los casos, el aumento de la relación agua/cemento ha supuesto un empeoramiento del comportamiento en cuanto a durabilidad.

Por otro lado, las conclusiones que se pueden extraer referentes al experimento de sorción de vapor de agua son:

- La influencia negativa del acelerante alcalino sobre el hormigón P1, obteniendo grados de saturación iguales o superiores que con el hormigón con acelerante libre de álcali. Las diferencias más grandes entre los dos las encontramos en las humedades relativas del 33% y 86%, siendo los grados de saturación para el hormigón P1R (0,25 y 0,53) y para el hormigón P1F (0,20 y 0,42) respectivamente. Sin embargo, en los hormigones P2 y P3 no se observan diferencias significativas.



- Recalcar también la influencia negativa del aumento de la relación agua/cemento en el ensayo de sorción de humedad. Si miramos los resultados de grado de saturación del hormigón P3 en bajas humedades relativas (11%, 33%) son mucho mayores que para los hormigones P1 y P2.

Tabla 12. Grados de saturación en bajas HR.

HR	P1R	P1F	P2R	P2F	P3R	P3F
11%	0,07	0,07	0,05	0,05	0,32	0,33
33%	0,25	0,20	0,10	0,09	0,33	0,39

- Por el contrario, el uso de áridos reciclados no supone un mayor grado de saturación como se puede ver en la tabla siguiente al comparar los grados de saturación del hormigón P1 y P2, estos son bastante similares, sobre todo en baja y alta HR.

Tabla 13. Grados de saturación de los hormigones P1 y P2.

HR	11%	33%	57%	75%	86%
P1R	0,07	0,25	0,27	0,38	0,53
P1F	0,07	0,20	0,27	0,31	0,42
P2R	0,05	0,10	0,38	0,36	0,50
P2F	0,05	0,09	0,38	0,29	0,49

Comparando los datos obtenidos mediante los ensayos de cloruros libres y totales se puede extraer que:

- Los hormigones con áridos reciclados dan un [P2R (10%), P2F (49%), P3R (49%) y P3F (81%)] peores concentraciones superficiales de cloruros totales. Además estos hormigones también presentan peores concentraciones internas de cloruros totales y libres, concentraciones de un orden superior en todos los casos menos para el P3F (cloruros libres), aunque es el doble de concentración que su homólogo del hormigón P1.
- Un aumento de la ratio agua/cemento incrementa la concentración de cloruros totales en superficie. Al comparar los resultados del hormigón P2 con el P3, los resultados de las concentraciones del hormigón P3 son un [R (35%) y F (21%)] más altos. Por otro lado, la concentración de cloruros en el interior tanto libres como totales es similar independientemente de la relación a/c, esto supone que la retención de cloruros es mayor para el hormigón P3.

En relación al ensayo de carbonatación acelerada se puede plantear lo siguiente:

- El aumento de la relación agua/cemento sólo ha supuesto un comportamiento peor al juntarse con el acelerante libre de álcali, hormigón P3F. Al medir la profundidad del frente de carbonatación y calcular el coeficiente de difusión del hormigón P3F (alta relación a/c y acelerante libre de álcali), se ha observado que este hormigón presenta un coeficiente de difusión ( $K_c = 0,46 \text{ mm/día}^{0.5}$ ), que es un 65% mayor que el coeficiente de difusión del hormigón P2F y un 70% mayor que el P3R.
- Los áridos reciclados comportan unos coeficientes de difusión más altos. Siendo la media de los dos coeficientes del hormigón P2 es un 60% mayor que la media de los dos coeficientes del hormigón P1.
- La técnica de difracción DRX ha permitido determinar la presencia de portlandita en el hormigón no carbonatado y su desaparición en el hormigón carbonatado.
- También se ha podido ver, mediante la misma técnica de difracción, que el uso de acelerante alcalino o no, genera un alto contenido de etringita que al entrar en contacto con el  $\text{CO}_2$  se convierte, posiblemente, en monocarboaluminato.
- El yeso detectado mediante la técnica de difracción, se puede deber al uso excesivo del acelerante y no por el uso de áridos reciclados, pues también se ha detectado en el hormigón P1.

## **7 FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN**

Para futuras investigaciones se propone mejorar el proceso de pesaje de las muestras en el ensayo de sorción de vapor, pues es un ensayo muy sensible.

También, cambiar el proceso de obtención de polvo de cemento para el ensayo DRX, pues es difícil remover los áridos y distinguir la zona carbonatada sin el indicador de fenolftaleína, que de utilizarlo alteraríamos la muestra. Además, cambiando el proceso se podrían obtener resultados cuantitativos y no cualitativos como es el caso.

En el ensayo de DRX, se ha detectado la presencia de etringita en el hormigón no carbonatado pero no en el carbonatado, ésta se convierte en carboaluminato. Se propone hacer un estudio en detalle por microscopía electrónica (SEM) con el fin de encontrar el carboaluminato procedente de la carbonatación de la etringita. Debido a la baja cantidad de etringita restante en las muestras no carbonatadas, la cantidad de carboaluminato formado al carbonatarse dicha etringita no se encuentra por encima del límite de detección si se utiliza la técnica de difracción de rayos X.

De igual forma, se plantea un estudio cuantificando la presencia de yeso detectado en las muestras mediante el ensayo de DRX. Es importante conocer el origen, interno o externo, aunque probablemente proviene del acelerante, y su concentración para así verificar su durabilidad frente al ataque sulfático.

## 8 REFERENCIAS

- [1] Galobardes Reyes I. Characterization and control of wet-mix sprayed concrete with accelerators. Universitat Politècnica de Catalunya, 2013.
- [2] The sprayed concrete association. Introduction to sprayed concrete. 1999.
- [3] Montaña Perramon M. Study of the long-term properties of sprayed concrete. Universitat Politècnica de Catalunya, 2019.
- [4] Bernal Camacho JM. Evaluación de parámetros que influyen en el transporte de cloruros en hormigón parcialmente saturado. Universidad Politécnica de Madrid, 2014.
- [5] Chinchón-payá S, Andrade C, Chinchón S. Indicator of carbonation front in concrete as substitute to phenolphthalein. *Cem Concr Res* 2016;82:87–91. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.12.010>.
- [6] Ziska LH, Gebhard DE, Frenz DA, Faulkner S, Singer BD, Straka JG. Cities as harbingers of climate change: Common ragweed, urbanization, and public health. *J Allergy Clin Immunol* 2003;111:290–5. <https://doi.org/10.1067/mai.2003.53>.
- [7] Herrera Mesén C. Evaluación de mezclas proyectadas: Comportamiento y durabilidad. Universitat Politècnica de Catalunya, 2017.
- [8] Chan R, Liu X, Galobardes I. Parametric study of functionally graded concretes incorporating steel fibres and recycled aggregates. *Constr Build Mater* 2020;242:118186. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118186>.
- [9] Berredjem L, Arabi N, Molez L. Mechanical and durability properties of concrete based on recycled coarse and fine aggregates produced from demolished concrete. *Constr Build Mater* 2020;246:118421. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118421>.
- [10] EFNARC. European specification for sprayed concrete. 1996.
- [11] Zhang L, Morgan D, Mindess S. Comparative evaluation of transport properties of shotcrete compared to cast-in-place concrete. *ACI Mater J* 2016;113-M33:373–84. <https://doi.org/10.14359/51688829>.
- [12] Teichert P. Carl Akeley - A tribute to the founder of shotcrete. 2002:10–2.
- [13] Yoggy GD. The history of shotcrete. Part I of a three parts series. *Shotcrete Mag* 2000:1919–20.
- [14] Roy A. Shotcrete market size, share - Global industry growth, forecast to 2022 2017. <https://www.alliedmarketresearch.com/shotcrete-market> (accessed October 21, 2020).
- [15] Sika AG. Shotcrete - Sika Concrete n.d. <https://sikaconcrete.co.uk/products-systems/shotcrete/> (accessed October 21, 2020).
- [16] Consultants CTI. Chlorides in concrete. CTI technical note C2. 2004.

- [17] Wu P, Wang X, Huang T, Zhang W. Permeability and prediction of free chloride ion in recycled aggregate concrete with fly ash. *Int J Electrochem Sci* 2014;9:3513–35.
- [18] ACI. Chloride limits in the ACI 318 building code requirements. 1998.
- [19] Lanza V, Bermúdez MA, Alaejos P. Estudio comparativo de ensayos químicos para la medida de cloruros solubles en el hormigón. n.d.
- [20] Karthik O, Colin L, Rongjin H, Neal B. Evaluation of chloride limits for reinforced concrete Phase A. 2017.
- [21] Villagrán Z. Y, Matiasich C. Capacidad de fijación y adsorción de cloruros en morteros elaborados con diferentes cementos. *Cienc y Tecnol Del Hormigón* 2004;11:59–72.
- [22] Delagrave A, Marchand J, Ollivier J, Julien S, Hazrati K. Chloride binding capacity of various hydrated cement paste systems. *Adv Cem BASED Mater* 1997;6:28–35.
- [23] Chloride Resistance of Concrete. 2009.
- [24] Mi R, Pan G, Liew KM. Predicting carbonation service life of reinforced concrete beams reflecting distribution of carbonation zones. *Constr Build Mater* 2020;255. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119367>.
- [25] Georget F, Soja W, Scrivener KL. Characteristic lengths of the carbonation front in naturally carbonated cement pastes: Implications for reactive transport models. *Cem Concr Res* 2020;134. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106080>.
- [26] Elsalamawy M, Mohamed AR, Kamal EM. The role of relative humidity and cement type on carbonation resistance of concrete. *Alexandria Eng J* 2019;58:1257–64. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2019.10.008>.
- [27] Baroghel-Bouny V. Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials. Part I: Essential tool for analysis of hygral behaviour and its relation to pore structure. *Cem Concr Res* 2007;37:414–37. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.11.019>.
- [28] Hycrite delivering concrete solutions. Concrete durability. Understanding water transport mechanisms in concrete. 1998.
- [29] Sémété P, Février B, Pape Y Le, Delorme J, Sanahuja J, Legrix A, et al. Concrete desorption isotherms and permeability determination : effects of the sample geometry. 2015. <https://doi.org/10.1080/19648189.2015.1090930>.
- [30] Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Powder diffraction file search manual. Swarthmore, Pennsylvania, USA: 1980.