

Actualización Tecnológica

Cloruros y Aditivos



The Chemical Company

Los cloruros son derivados del cloro, un metaloide que - tal como el oxígeno - constituye uno de los elementos básicos de la naturaleza. La mayoría de los materiales contiene cloruros, bien sea en cantidades mínimas no detectables, o de porcentajes elevados tal como es el caso de los cloruros de sodio de calcio. El cloruro de sodio también es conocido como la sal de mesa común; el cloruro de calcio tuvo amplio uso como acelerador del fraguado del cemento Pórtland hasta épocas recientes.

Introducción

El efecto acelerador del cloruro de calcio sobre el fraguado del cemento Pórtland ha sido conocido desde 1851. Este efecto, combinado con el aumento que el compuesto provoca en la resistencia inicial del concreto, llevó a su uso bien sea por sí solo o como ingrediente mayoritario en los aditivos aceleradores del concreto². Los aditivos que contienen cantidades intencionales de cloruro de calcio u otros compuestos de cloruro reciben el nombre de “portadores de cloruros”, mientras que los “no portadores de cloruros” son aquellos que carecen de cantidades agregadas de tales compuestos.

Dado que los cloruros existen naturalmente en la mayoría de los materiales, es muy probable que se encuentren aunque sea en trazas incluso en aditivos no portadores de cloruros. A esas trazas o cantidades mínimas se les llama frecuentemente “cloruros de fondo”. Normalmente la cantidad de iones cloruro presentes en un aditivo se expresa como un porcentaje del peso del aditivo, o en partes por millón. Los aditivos portadores de cloruros pueden contener aproximadamente un 22 % (220 000 partes por millón) de iones cloruro en peso, en comparación con menos que el 0.3 por ciento (3000 partes por millón) para los aditivos no portadores de cloruros.

Debido al efecto potencial adverso de los cloruros en la corrosión del acero de refuerzo, tanto la norma ACI 318/318R, “Código de construcciones para estructuras de concreto y notas³”, y la norma ACI 301, “Especificaciones para concreto estructural⁴”, prohíben el uso de cloruros de calcio o de aditivos que contengan cloruros, añadidos intencionalmente, en el concreto reforzado o pretensado. Sin embargo, ni la ACI 318/318R o ACI 301 limitan el contenido de iones de cloruro en aditivos que no lleven cloruros. En el pasado, algunos fabricantes de aditivos han establecido, arbitrariamente, un límite máximo de 0.05 % de iones cloruro por peso para los aditivos no portadores de cloruros. Esta cifra no sólo carece de fundamento o razón, sino que es errónea. Esta afirmación es totalmente infundada y errónea, y los ingenieros deben ser conscientes de los problemas y de las pautas referentes al contenido de iones cloruro de los aditivos de concreto. Tal como se muestra posteriormente en esta publicación, los aditivos no portadores de cloruros que contienen porcentajes de iones cloruro inferiores al 0.5 por ciento en peso, aportan una mínima fracción al contenido total de iones cloruro de la mayoría de las mezclas de concreto.

Determinación de cloruros en concreto

Los iones cloruro están usualmente enlazados con la matriz endurecida (incluso los agregados) además de estar presentes en la solución de poros. Los expertos en corrosión concuerdan frecuentemente en que sólo aquellos iones cloruro que estén fácilmente disponibles en la solución de poros representan un riesgo de corrosión para el acero del concreto.

Para determinar la cantidad de iones cloruro presentes en el concreto o en sus constituyentes, se utilizan regularmente los métodos de solubilidad en ácido o en agua. El ensayo de solubilidad en ácido mide la cantidad de cloruros solubles en ácido nítrico, y por tanto incluye los iones cloruros enlazados con la matriz endurecida (incluyendo los agregados).

Por otra parte, el método de solubilidad en agua mide únicamente los cloruros que puedan ser extraídos en agua bajo condiciones específicas. Este método es menos confiable que el ensayo de solubilidad en ácido debido al efecto sobre los resultados que tienen factores tales como el tiempo de extracción, la temperatura, el tamaño de la muestra y la edad del concreto.

Si bien el método de solubilidad en ácido es más popular debido a su confiabilidad, sus resultados incluyen aquellos cloruros que podrían no afectar la corrosión del sistema.

Cloruros y Aditivos

Los resultados de estudios realizados por la Administración Federal de Autopistas¹³ (Federal Highway Administration o FHWA) y otros organismos indican que, en promedio, el contenido de iones cloruro solubles en agua en el concreto es aproximadamente un 50 a 75 por ciento del contenido de iones cloruros solubles en ácido del mismo concreto. Sin embargo, estos valores no son absolutos debido a la variabilidad inherente del método de solubilidad en agua.

Cálculo del contenido de cloruros en concreto (según ACI 318)

En la sección 4.4.1 del ACI 318/318R se establece lo siguiente:

“Para protección anticorrosiva del acero de refuerzo en el concreto, es preciso que la concentración máxima de iones cloruros solubles en agua, provenientes de los ingredientes (incluso agua, agregados, materiales cementicios y aditivos), en concreto de 28 a 42 días de edad, no exceda los límites especificados en la tabla 4.4.1”.

Tales límites son los mismos que aparecen en la Tabla 1. En la nota que acompaña al código de construcción, se establece además lo siguiente:

“Los procedimientos de ensayo, deben seguir los requerimientos de la norma ASTM C 1218. Como una evaluación inicial, se puede determinar el contenido total de iones cloruro en ingredientes individuales. Si tal contenido, calculado en base a las proporciones del concreto, excede los especificados en la tabla 4.4.1, podría requerirse determinar el contenido de iones cloruro solubles en agua de muestras de concreto endurecido según se describe en la guía ACI 201.”

Ejemplo de un cálculo hecho en ingredientes de concreto

El cálculo del contenido de iones cloruro en concreto, valiéndose de los iones cloruro obtenidos de ingredientes individuales, es muy sencillo. Los pasos son los siguientes:

1. Determinar la proporción de mezcla (masa, dosificación, etc.) para cada uno de los ingredientes del concreto, W_i .
2. Obtener el contenido de iones cloruro de cada ingrediente, $[Cl]_i$ (como un porcentaje por peso del ingrediente).
3. Para determinar la cantidad de iones cloruro aportada por cada ingrediente (a excepción de los aditivos), llevar a cabo el cálculo siguiente: Iones cloruro aportados por el ingrediente = $W_i \times [Cl]_i$
4. Para determinar la cantidad de iones cloruro aportada por un aditivo, utilizar la Ecuación 1.

Ecuación 1: Cloruros aportados por el aditivo (lb/yd³)=

Dosificación Aditivo fl oz/100 lb	X	Densidad del aditivo Lb/gal 128 fl oz/gal	X	Densidad del aditivo Lb/gal 128 fl oz/gal	X	Contenido de iones de cloruro en aditivo % CR
---	---	--	---	--	---	--

5. (Añadir el ion cloruro aportado por cada ingrediente y dividir el total por la masa de cemento en la mezcla (expresado en porcentaje).

Para fines de ilustración, estudiemos los cuatro casos siguientes para un concreto que contenga 366.7 Kg/m³ (650 lb/yd³) de cemento y una relación de agua-cemento de 0.40.

Límites de iones de cloruro (según el ACI)

A pesar de los efectos beneficiosos que tienen los cloruros sobre el fraguado y la resistencia inicial del concreto hecho con cemento Portland, también es cierto que muchos estudios han demostrado que a ciertas cantidades propician la corrosión del acero en el concreto^{5,6}. Esto ha llevado a restringir la cantidad permisible de tales iones en el concreto antes de comenzar su exposición en servicio. Tres comités técnicos del ACI han establecido límites de iones cloruro en el concreto, a saber: ACI 201: Durabilidad del concreto⁷; ACI 222: Corrosión de metales en el concreto⁸, y ACI 318: Código de construcciones de concreto³. Sobre la base de los conocimientos actuales, ACI 201 recomienda límites que concuerdan con los establecidos en la norma ACI 222. En la Tabla 1 se muestra un resumen de los límites recomendados por ACI 222 y ACI 318.

Cloruros y Aditivos

Tabla 1. Límites de iones cloruro en el concreto antes de su exposición en servicio (según recomendaciones del ACI).

ACI 222R-01 Contenido máximo de iones cloruros (% del peso del cemento)			ACI 318/318R-05 ASTM C 1218 -Contenido máximo de iones cloruro solubles en agua (edad 28 a 42 días)		
	Soluble en ácidos	Solubles en agua			Máximo contenido de iones cloruro (% de peso de cemento)
Categoría	ASTM C 1152	ASTM C 1218	Soxhlet*	Tipo de miembro	
Concreto preesforzado	0.08	0.06	0.06	Concreto preesforzado	0.06
Concreto reforzado en condiciones húmedas	0.10	0.08	0.08	Concreto reforzado expuesto a cloruros durante el servicio	0.15
Concreto reforzado en condiciones secas	0.20	0.15	0.15	Concreto reforzado que estará seco o protegido de humedad durante servicio	1.00
				Otra construcción reforzada de concreto	0.30

* El método de ensayo Soxhlet es descrito en ACI 222.1

Tal como puede notarse en la tabla 1, los comités ACI 222 y 318 establecen límites diferentes para los distintos miembros especificados. Además, estos límites están basados en dos diferentes procedimientos de ensayos (ACI 222 utiliza un método de determinación de cloruros solubles en ácido, mientras que ACI 318 utiliza uno de solubilidad en agua) y Soxhlet es un procedimiento de extracción (ACI 221.19). El procedimiento del ensayo Soxhlet, descrito en la ACI 222.1, está dirigido a ser usado en concreto endurecido para determinar los cloruros solubles en agua en el concreto procedente de todos los ingredientes de la mezcla de concreto. Este procedimiento fue desarrollado para permitir el uso de algunos agregados portadores de altos contenido de cloruros, que históricamente se desempeñaron bien y que no inician ni contribuyen a la corrosión del acero en el concreto. LA ASTM C1152 /C1152M10 y ASTM C1218/C 1218M11 sobre métodos de ensayo de cloruros, envuelve el uso de de material pulverizado y como tal, no distingue entre cloruros portados o no portados por los agregados. En 2002 ASTM Internacional aprobó la norma ASTM C1524, "Método estándar de ensayo de cloruros extraídos del agua de agregados (Método Soxhlet)12," esencialmente para usarse con agregados que contuvieran altos niveles de cloruros. La ASTM C1524 es una variación del procedimiento de extracción descrito en ACI 222.1.

ACI 318/318R recomienda un contenido máximo solamente en relación a los cloruros solubles en agua (basado en la ASTM C1218/C 1218M), debido a los requerimientos de los códigos de construcción para concreto estructural, los ingenieros especifican las cantidades máximas recomendadas por la ACI 318/318R.

Cloruros y Aditivos

CASO No. 1- Concreto Simple (sin aditivos)

El contenido de cloruros aportados por los ingredientes del concreto básico se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Cálculo del contenido de cloruros en concreto simple basados en ingredientes de concreto

Inгредиente del Concreto	Cantidad (lb/yd ³)	Contenido de iones cloruro* (%)	Cálculo	Cloruro aportado (lb/yd ³)
Cemento	650	0.0022	650 x 0.0022%	= 0.014
Aridos finos	1230	0.0113	1230 x 0.0113%	= 0.139
Áridos gruesos	1800	0.0160	1800 x 0.016%	= 0.288
Agua	260	250 ppm	260 x 250 x 10 ⁻⁶	= 0.065
			TOTAL	= 0.506
Por tanto,		CONTENIDO DE CLORUROS EN EL CONCRETO (% de cemento)	$\frac{0.506}{650} \times 100$	0.078%

*Contenido nominal de iones cloruro en los ingredientes (por peso)

CASO No. 2. Concreto Simple + Aditivos conteniendo 0.05% Cl

Supongamos que la mezcla de concreto del CASO n.º 1 fue tratada con 15 fl oz/cwl de un aditivo reductor del agua de alto rango (HRWRA – por su sigla en inglés) y 2 fl oz/cwl de un aditivo inclusor de aire (AEA), ambos con un contenido de ion cloruro inferior al 0.05 por ciento por peso del aditivo. Suponiendo que un galón de aditivo pesa 10.7 libras, la cantidad de cloruros aportada por los dos aditivos es:

$$\text{HR WRA: } \frac{15 \text{ fl oz}}{100 \text{ lb}} \times 650 \text{ lb/y d}^3 \times \frac{10.7 \text{ lb/gal}}{128 \text{ fl oz/gal}} \times 0.05\% \text{ Cl}^- = 0.004 \text{ lb Cl}^-/\text{yd}^3$$

$$\text{AEA: } \frac{2 \text{ fl oz}}{100 \text{ lb}} \times 650 \text{ lb/y d}^3 \times \frac{10.7 \text{ lb/gal}}{128 \text{ fl oz/gal}} \times 0.05\% \text{ Cl}^- = 0.0005 \text{ lb Cl}^-/\text{yd}^3$$

CASO No. 3. Concreto Simple + Aditivo conteniendo 0.5% Cl

Ahora supongamos que los aditivos HRWRA y AEA utilizados en el caso n.º 2 contienen 0.5 por ciento de iones cloruro por peso del aditivo. En este caso, la cantidad de cloruros aportados por los dos aditivos es:

$$\text{HR WRA: } \frac{15 \text{ fl oz}}{100 \text{ lb}} \times 650 \text{ lb/y d}^3 \times \frac{10.7 \text{ lb/gal}}{128 \text{ fl oz/gal}} \times 0.50\% \text{ Cl}^- = 0.041 \text{ lb Cl}^-/\text{yd}^3$$

$$\text{AEA: } \frac{2 \text{ fl oz}}{100 \text{ lb}} \times 650 \text{ lb/y d}^3 \times \frac{10.7 \text{ lb/gal}}{128 \text{ fl oz/gal}} \times 0.50\% \text{ Cl}^- = 0.005 \text{ lb Cl}^-/\text{yd}^3$$

CASO No. 4. Concreto Simple + un aditivo conteniendo 22% Cl

Para fines de comparación, supongamos que el concreto fue tratado con 32 fl oz/cwl de un aditivo que contenía un 22 por ciento por peso de iones cloruro. La cantidad de cloruros aportados por el aditivo con cloruro es:

$$\frac{32 \text{ fl oz}}{100 \text{ lb}} \times 650 \text{ lb/y d}^3 \times \frac{10.7 \text{ lb/gal}}{128 \text{ fl oz/gal}} \times 22\% \text{ Cl}^- = 3.825 \text{ lb Cl}^-/\text{yd}^3$$

El total de contenido de iones cloruro para los cuatro casos discutidos están resumidos en la Tabla 3.

Cloruros y Aditivos

Tabla 3. Efecto de los aditivos en un concreto con el contenido de cloruros, calculado

Cálculo del contenido total de cloruros (lb/yd³)

Ingrediente Concreto	CASO No.1	CASO No.2	CASO No.3	CASO No.4
Concreto simple	0.506	0.506	0.506	0.506
AEA	-	0.0005	0.005	-
HRWRA	-	0.004	0.041	-
Aditivo con cloruros	-	-	-	3.825
TOTAL	0.506	0.511	0.552	4.331
CONTENIDO DE CLORUROS DEL	0.078	0.079	0.085	0.666

Al comparar los datos del CASOS N.º 1 y CASO No. 2 mostrados en la Tabla 3, puede notarse que los aditivos no portadores de cloruros aumentarán el contenido total de iones cloruro en SOLAMENTE 0.001 % del peso de cemento. Asimismo, los datos muestran que aun si se aumentara el contenido de iones cloruro a 0.5 % por peso, los aditivos no portadores de cloruros aumentarían el contenido total de iones cloruros en el concreto en SOLAMENTE 0.006 % por peso del cemento. Estos aumentos son despreciables, y se encuentran dentro de los límites establecidos en ACI 318 para el concreto reforzado expuesto a cloruros en servicio.

En contraste, los cálculos muestran que una cantidad de 32 fl oz/cwt de un aditivo clorinado típico aumentará el contenido total de cloruros en 0.588 por ciento por peso de cemento. Conforme al código de construcción ACI 318, tal mezcla de concreto no es adecuada para utilizarse en estructuras de concreto reforzado que estarán expuestas a cloruros durante su vida en servicio.

Sin embargo, debe notarse que en conformidad con los requisitos del código de construcción ACI 318/ACI 318R, las muestras de concreto endurecido pueden ensayarse para determinar la cantidad de cloruros solubles en agua en un tiempo de 28 a 42 días para determinar si cumplen con los límites. La razón de ello es que una porción de los cloruros presentes en el concreto en el momento de la colocación estaría enlazada en la matriz endurecida durante el proceso de hidratación. Tal como se mencionó anteriormente, usualmente estos cloruros no suponen riesgos de corrosión.

Conclusiones

De la información presentada en este documento, podemos derivar las conclusiones siguientes:

1. Es prácticamente imposible desarrollar un aditivo completamente libre de cloruros.
2. Las declaraciones referentes a un supuesto límite máximo de cloruros para aditivos no portadores de cloruros de no más de 0.05 por ciento por peso del aditivo [500 partes por millón]) carecen de fundamento.
3. El uso de un aditivo no portador de cloruros, que tenga un contenido de ion cloruro no mayor que 0.5 por ciento por peso del aditivo, lleva a un aumento despreciable del contenido total de iones cloruro en el concreto.
4. Los aditivos portadores de cloruros pueden contribuir significativamente al contenido total de iones cloruro, y deben utilizarse de la manera apropiada.

Especificación sugerida para aditivos

De acuerdo a las provisiones corrientes para aditivos químicos ACI 318 y ACI 301, se recomienda la siguiente contenido para especificación:

1. No se debe utilizar cloruro de calcio o aditivos que contengan cloruros en concreto reforzado o concreto pretensado.

Cloruros y Aditivos

2. Cuando corresponda, deben realizarse cálculos de iones cloruro conforme al reglamento ACI 318/ACI 318R.

Referencias

1. Millar, W. y Nichols, C.F., "Improvements in Means of Accelerating the Setting and Hardening of Cements", Patente 2886, Londres, Inglaterra, 4 de marzo de 1885.
2. CONCRETE ADMIXTURES HANDBOOK-Properties, Science, and Technology, editado por Ramachadran, V.S., Noyes Publication, Park Ridge, Nueva Jersey, 1984, 626 págs.
1. Código de construcción requerimientos para concreto estructural (ACI 318-05) y Notas (ACI 318R-05), American Concrete Institute, Detroit, 432 pp.
2. ACI 301-05 Especificación para Concreto Estructural, American Concrete Institute, Detroit, 49 pp.
3. Monfore, G.E. and Verbeck, G.J., "Corrosión de Cables Postensados en el Concreto", Journal of the American Institute, Vol. 32, No. 4, Nov. 1960, pp. 491-515.
4. Spellman, D.L. y Stratfull, R.F., "Cloruros y deterioración de tableros de puentes", Estado de California, División de Carreteras – Departamento de materiales e investigación, Informe de investigación No. M&R635116-4, Nov. 1969, 29 pp.
5. ACI 201.2R-01 Guía para Concreto Durable, American Concrete Institute, Detroit, 41 pp.
6. ACI 222R-01 Protección contra la corrosión de metales en el concreto, American Concrete Institute, Detroit, 41 pp.
7. ACI 222.1-96 Método estándar provisional para el ensayo de los cloruros solubles en agua disponibles para corrosión de acero en morteros y concreto usando el extractor Soxhlet, American Concrete Institute, Detroit, 3 pp.
8. ASTM C 1152/C 1152M-04 Método de ensayo estándar para cloruros solubles en ácido en morteros y concreto, ASTM International, West Conshohocken, 4 pp.
9. ASTM C 1218/C 1218M-99 Método de ensayo estándar para cloruros solubles en agua en morteros y concreto, ASTM International, West Conshohocken, 3 pp.
10. ASTM C 1524-02 Método de ensayo estándar para cloruros extraíbles del agua en agregados (Método Soxhlet), ASTM International, West Conshohocken, 4 pp.
11. Berman, H.A., "Determinación de cloruros en la matriz de cemento Portland, mortero y concreto endurecido", Informe No. FHWA-RD-72-1, Federal Highway Administration, Sept. 1972, 22 pp

Información adicional

BASF Construction Chemicals, es el proveedor líder de aditivos innovadores, en la especialidad de concreto para ser usados en, premezclados, prefabricados y en productos manufacturados de concreto, construcción subterránea y pavimentos. Se usa la reconocida línea de productos Master Builders para mejorar la colocación, bombeo, acabado, apariencia y características de desempeño del concreto.

BASF Construction Chemicals

Latinoamérica Norte

Mexico - Av. Insurgentes sur 975, Mexico

Tel: (55) 5325 5643 – www.basf-cc.com.mx

Costa Rica Parque Industrial Zeta de Alajuela, Alajuela

Tel: 506-2440-9110 – www.centroamerica.basf-cc.com

Panamá Calle 50 Torre Global Park, Piso 12, Of. 12-04 , San Francisco

Tel: 507-300-1360 - www.centroamerica.basf-cc.com

Puerto Rico y el Caribe Carr. 183 Km. 1.7 Caguas, Bo. Tomas de Castro, Puerto Rico

Tel: 1 787-258 2737 - www.caribbean.basf-cc.com

Rep. Dominicana Gustavo Mejia Ricard # 11, Ed. Rogama, 3er piso, Sto Domingo

Tel: 809 334-1026 - www.basf-cc.com.do