

COMPARACION DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA
DETERMINAR IONES Cl^- DURANTE EL CURADO DE CONCRETO
CONTAMINADO CON $NaCl$ y $CaCl_2$

Graciela González, Eleazar Robles,
Noelis Romero y José Castro
Laboratorio de Electroquímica
Facultad de Ingeniería
Universidad del Zulia
Maracaibo, Venezuela

RESUMEN

Se presenta el seguimiento de la concentración de ion cloruro libre contenido en probetas de concreto sin contaminar y contaminadas con $NaCl$ y $CaCl_2$. La concentración de sal adicionada fue de 0.0; 0.1; 0.2; 0.5; 1.0; 2.0 y 5.0% en base a la mezcla. El análisis de iones cloruro se hizo mediante cuatro métodos analíticos, a saber: potenciométrico directo y de titulación potenciométrica automática, ambos con electrodos selectivos, gravimétrico y de Mohr. Se demuestra la aceptación de cualquiera de los cuatro métodos para determinar iones cloruro en el rango de 0.018 a 2.800%. Siendo el método gravimétrico el menos deseable, debido al tiempo y costo del análisis y a la necesidad de destreza del operador. El ion cloruro proveniente de los contaminantes $NaCl$ y $CaCl_2$ reacciona con los reactivos del cemento más lentamente cuando se trata de la primera sal, posiblemente como consecuencia de diferentes mecanismos de reacción.

ABSTRACT

The concentration of free chloride ions as a function of curing time was determined for concrete probes. The chloride contamination was obtained using $NaCl$ and $CaCl_2$ at concentrations of 0.0 to 5.0% by weight of concrete. Four methods for the measurement of free chlorides were investigated. The methods studied were direct potentiometry using ion selective electrodes, automatic potentiometric titration using ion selective electrodes, gravimetric analysis and the Mohr method. Free chloride ion contents of 0.018-2.800% was found obtained. The results by all four methods was in good agreement. The gravimetric method requires a longer analysis time and is more expensive than the other methods. Chloride ions are known to react with components of the cement. In this study the chloride ions from calcium chloride apparently reacted more rapidly with the cement than the chloride ion from the sodium chloride. This may be due to a different reaction mechanism.

INTRODUCCION

En estudios sobre la química del concreto se

ha demostrado (1-3) que el ion cloruro que ingresa al concreto proveniente de los materiales usados en su preparación no permanecen libres en su totalidad, sino que por el contrario, pueden combinarse con otros reaccionantes presentes en la matriz del concreto y formar compuestos como cloro aluminato de calcio o sal de Friedel, cloro silicato tricálcico, sales complejas formadas con $Ca(OH)_2$ y $CaCl_2$ que pueden precipitar en el cemento portland cuando las concentraciones de $CaCl_2$ son altas. Al cloro aluminato tricálcico le atribuyen algunos autores (4) el efecto acelerante del fraguado cuando se adiciona $CaCl_2$ con este fin. Sin embargo, Rosemberg (5) ha atribuido el efecto acelerante del $CaCl_2$ a la rapidez del proceso de cristalización, ya que encontró que la velocidad de reacción para la formación del cloro aluminato tricálcico es lenta en comparación con la rapidez del fraguado.

El método de análisis recomendado según normas COVENIN (6) para determinar iones Cl^- en cemento es el gravimétrico. Sin embargo, se han comparado (7) varios métodos para determinar el mencionado ion en las materias primas del concreto y se han reportado los métodos de titulación potenciométrica con electrodos selectivos y de fluorescencia con rayos X, como los mejores.

En este trabajo se presenta un seguimiento de la concentración de ion Cl^- libre, a los 7, 14, 21 y 28 días del curado de probetas de concreto conteniendo concentraciones de Cl^- en el rango de 0.0 a 5.0% en peso como $NaCl$ y como $CaCl_2$, en base a la mezcla. El mismo estudio fue aplicado a probetas de concreto colocadas en agua destilada durante tres y seis meses después del curado. En la determinación de la concentración de iones Cl^- libres se compararon las técnicas potenciométrica directa y de titulación automática con electrodos selectivos, con los métodos de Mohr y Gravimétrico.

PARTE EXPERIMENTAL

PREPARACION DE LAS PROBETAS

Se prepararon 126 probetas de 5 x 10 x 10 cm con la siguiente composición 14.6% de cemento portland I, 45.6% de agregado, 30.4% y 9.4% de arena y agua respectivamente. En el agua de mezclado se disolvieron las sales $NaCl$ y $CaCl_2$ en las cantida-

des requeridas para obtener 0.1; 0.2; 0.5; 1.0; 2.0 y 5.0% de sal en base al peso de mezcla. Preparándose 18 probetas de concreto por cada concentración de sal e igual número de probetas de concreto no contaminado con cloruro (blancos). A las 24 horas después de preparadas las probetas, se mantuvieron en ambiente húmedo, ternas de probetas por concentración y por cada sal a los 7, 14, 21 y 28 días para ser analizadas. A los 28 días, las probetas restantes se sumergieron en agua destilada hasta una altura de cuatro cm y se analizaron ternas de probetas por concentración y por cada sal a los tres y seis meses de sumergidas.

Se trabajó con concentraciones de cloruro igual y mayor a 0.1%, en base a dos observaciones:

(i) Para interpretar mejor el efecto de los iones Cl^- libres durante y después del curado del concreto, sobre el comportamiento electroquímico de electrodos de referencia diseñados en el laboratorio (8,9) y empotrados en concreto contaminado con las mismas concentraciones de NaCl y CaCl_2 .

(ii) Por haberse encontrado 0.1% de NaCl ó de CaCl_2 como la concentración límite para mantener pasivado el acero en probetas de concreto (9). En consecuencia, se consideró interesante comparar el contenido de Cl^- libre encontrado a esta concentración con mayores concentraciones susceptibles de producir corrosión al refuerzo de acero del concreto.

EXTRACCION DE CLORURO LIBRE

Cada probeta se secó a 110°C (mufla Sybron-FA 1850-1) durante una hora, luego se trituró y pulverizó (pulverizador Retsh SKI) y se pasó por un tamiz No. 200 (malla 0.074 mm). Se pesaron 50.0000 g de muestra húmeda y se sometieron a agitación durante una hora con 150 ml de agua. Se filtró utilizando papel de filtro Watman No. 4 y una bomba de vacío. El filtrado se enrazó a 250 ml con agua destilada, este extracto acuoso se acidificó con HNO_3 10^{-2}M a $\text{pH } 2.85 \pm 0.16$ (10).

De los extractos acuosos de cada muestra se tomaron alícuotas para analizar ion Cl^- por cuatro métodos: Potenciométrico directo con electrodo selectivo para cloruro, Titulación Potenciométrica automática con el mismo electrodo selectivo para cloruro (ORION, 94-17), Mohr y gravimétrico.

PROCEDIMIENTO

A las muestras analizadas por el método Potenciométrico Directo con el electrodo selectivo para Cloruros se le adicionó NaNO_3 para regular la fuerza iónica a concentración 1M . Se utilizó un potenciómetro (CORNING-125) para obtener lecturas en mV y la correspondiente concentración se obtuvo a partir de curvas de calibración recientes. Mientras que en el método de titulación con AgNO_3 y detección con electrodo selectivo, la concentración se determinó automáticamente (Titróprocessor Metrohm 636). Los métodos de Mohr y gravimétrico se realizaron siguiendo las recomendaciones convencionales.

RESULTADOS Y DISCUSION

Todos los resultados se expresan en porcentaje en peso de ion Cl^- libre, en base a muestra seca. A los valores reportados se les descontó el encontrado en el blanco (0.094 a 0.039).

En las tablas No. 1 y 2 se muestran los resultados obtenidos de ion cloruro mediante los métodos: potenciométrico directo (MPD), titulación potenciométrica (MTP), ambos con electrodos selectivos, gravimétrico (MG) y Mohr (MM). La tabla No. 1 contiene los resultados provenientes de probetas contaminadas con NaCl y la tabla No. 2 aquellos referidos al CaCl_2 . En ambas tablas se incluye el porcentaje de sal agregado. Puede observarse que los valores encontrados para ambas sales son muy similares por cualquiera de los cuatro métodos de análisis usados, por lo que se aceptó una sola determinación por los métodos de Mohr y gravimétrico. Para visualizar mejor esta comparación se presenta en la tabla No. 3 el porcentaje de desviación de la media de los resultados tabulados en las tablas No. 1 y 2. En la tabla No. 3 se agrupan tres rangos de concentración de ion Cloruro libre, correspondiendo al menor de ellos el mayor número de determinaciones (n), lo que le da confiabilidad a la comparación de los cuatro métodos. Las desviaciones encontradas pueden aceptarse desde el punto de vista analítico ya que todas están por debajo del 10%, a excepción de (13.7%) la presentada por el método gravimétrico en el rango de 2.63-2.80% de ion Cl^- libre. Esta mayor desviación coincide con el menor número de determinaciones en el mencionado rango, no cumpliéndose lo mismo para los otros métodos, a pesar de presentar igual número de determinaciones para todos ellos (n entre 5 y 8).

En base a que los resultados obtenidos mediante los cuatro métodos utilizados son aceptables, es conveniente comparar parámetros operacionales utilizados en la obtención de los resultados presentados en este trabajo. En la tabla No. 4 puede observarse que la menor concentración mínima detectable se encontró con los métodos potenciométricos con electrodos selectivos, mientras que con el método gravimétrico concentraciones inferiores a 0.021% de ion Cl^- libre no pudieron detectarse aún utilizando el crisol ASTM 4-5-5 (F), ya que el AgCl formado no fue retenido durante la filtración. En todos los métodos se trabajó a pH menor de 7 para evitar formación de CO_3^{2-} , al reaccionar el CO_2 del aire con el OH^- presente en las muestras de concreto bajo la forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La presencia de CO_3^{2-} hace disminuir el contenido de iones Cloruro libres en los extractos acuosos de las muestras de concreto, lo cual podría deberse a adsorción u oclusión de estos iones por el CaCO_3 .

El costo por análisis, según el método utilizado se puede estimar principalmente en base al consumo de solución de AgNO_3 y de la instrumentación utilizada. El uso de tituladores automatizados, en caso de poseerlos en el laboratorio representa economía en reactivos, rapidez y mejor precisión en el análisis. Sin embargo, en caso de no poseer titulador automatizado, la titulación potenciométrica

con electrodos selectivos puede realizarse manual, manteniendo la ventaja con respecto al método de Mohr de obviar la apreciación del analista en la determinación del punto final de la valoración. Ya que el punto de equivalencia estaría dado por la mayor diferencia de potencial obtenida entre dos adiciones sucesivas de la solución de AgNO_3 . El método gravimétrico en comparación con los otros métodos aplicados en este trabajo presenta como limitación el tiempo requerido para realizar el análisis, debido a las precauciones que deben tenerse para evitar exceso de AgNO_3 en el precipitado de AgCl , así como también pérdida de AgCl por redisolución, peptización o por atravesar el medio filtrante del mismo.

Como puede deducirse de las tablas No. 3 y 4, el MPD además de ser rápido, no necesita del consumo de AgNO_3 como reactivo valorante, de requerir de equipos tan sencillos como un pH metro, es recomendable para un lote de ocho o más muestras, ya que su precisión compite con los otros métodos probados. Sin embargo, en este trabajo se utilizaron los resultados obtenidos mediante el MPD únicamente como base para seleccionar la concentración de AgNO_3 valorante, para el MTP.

Los resultados obtenidos con este último método son los discutidos a continuación.

En estudios anteriores (9) sobre polarización anódica del refuerzo de acero del concreto realizadas después de 180 días de preparadas las probetas y de haber estado sumergidas en igualdad de condiciones a las usadas en este trabajo se comprobó que la concentración de 0.1% de las sales adicionales no rompe la película de pasivación del acero. En consecuencia, se discuten por separado los resultados de cloruro libre provenientes de probetas contaminadas con 0.1% de sal y luego se comparan con los resultados obtenidos a otras concentraciones. También es conveniente enfocar por separado la discusión de los resultados obtenidos durante y después del curado del concreto, ya que los últimos son debidos principalmente a fenómenos de difusión.

Según los resultados de la tabla No. 1, la capacidad de reacción de los componentes del concreto con 0.061% de iones Cl^- incorporados a la mezcla se agotó durante la primera semana del curado, ya que hasta los 28 días el porcentaje de ion Cl^- libre se mantuvo aproximadamente constante, combinándose el 0.037% (0.061-0.024) del cloruro agregado.

A pesar de que la diferencia porcentual de iones Cl^- aportado al concreto al adicionar 0.1% CaCl_2 es solamente 0.004% mayor que la proveniente de la adición de 0.1% de NaCl , al comparar la primera columna de las tablas No. 1 y 2 se observa un comportamiento diferente, probablemente debido a los diferentes cationes que acompañan al ion Cl^- . Manifestándose menor tendencia del concreto a reaccionar con los iones Cl^- provenientes del CaCl_2 , ya que el porcentaje de cloruro libre es un poco mayor que en el caso del contaminante NaCl .

Con los resultados de cloruro libre obtenidos después de 180 días para probetas contaminadas con 0.1% de NaCl (0.017% Cl^-) y 0.1% de CaCl_2 (0.057% Cl^-) no es posible establecer un rango de porcentaje de cloruro libre permisible en el concreto y que no deteriore la película de pasivación, ya que cuando el concreto fue contaminado con 0.2% de cualquiera de las dos sales usadas, el porcentaje de iones cloruro libres (0.046 y 0.045%) estaría en el rango permitido, pero el acero no muestra pasivación (9) a esa misma concentración.

Comparando los resultados obtenidos para iones cloruro libres provenientes de concentraciones adicionales mayores que 0.1% de cualquiera de las sales usadas como contaminantes, se observa que en general son mayores los correspondientes al NaCl . Lo cual, parece indicar que el "concreto" reacciona más lentamente con el ion Cl^- proveniente de esta sal, que con el cloruro procedente de la sal CaCl_2 . Se ha encontrado (11) que el ion Na^+ ablanda la matriz del concreto, atribuyéndosele esta propiedad a la posibilidad de formación de hidróxidos de sodio, que posteriormente reaccionan con los silicatos de aluminio y de calcio aumentando su solubilidad. Este tipo de ataque de parte del ion Na^+ podría ser la causa de un mayor contenido de ion Cl^- libre cuando el contaminante es NaCl .

Los resultados después de haber difundido iones Cl^- de las probetas de concreto hacia el agua destilada durante 180 días, concuerdan con lo discutido anteriormente, es decir, las probetas contaminadas con NaCl continúan presentando mayor contenido de ion Cl^- libre que aquellas cuyo contaminante fue CaCl_2 , por lo que puede concluirse que la difusión de ion Cl^- fue semejante en presencia de ambas sales.

CONCLUSIONES

Dada la semejanza en los resultados obtenidos con los cuatro métodos utilizados para determinar ion Cl^- en concreto en el rango 0.018 y 2.800%, pueden utilizarse en el siguiente orden de preferencia: Método potenciométrico directo, método de titulación potenciométrica automática ambos con electrodos selectivos, método de Mohr y método Gravimétrico.

Con los estudios realizados hasta ahora no es posible establecer un rango de porcentaje de ion Cl^- libre permisible en el concreto y que no deteriore la película de pasivación del acero.

La reacción de ion Cl^- con los reactivos presentes en el concreto parece ser más lenta y/o presentar diferente mecanismo de reacción cuando se trata de contaminante NaCl que en el caso de CaCl_2 .

Tabla No. 1

Porcentaje de ion Cloruro libre proveniente de muestras de concreto contaminado con NaCl según el siguiente orden :

MTP ... % Promedio de 3 pruebas
 MPD ... % Promedio de 3 pruebas
 MG ... % Obtenido de 1 prueba
 M.Mohr. % Obtenido de 1 prueba

Tiempo (días)	%NaCl		Tiempo (días)				
	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	5.0	
7	0.024	0.056	0.182	0.456	0.974	3.535	
	0.025	0.056	0.211	0.456	0.922	2.800	
	*	0.085	0.169	0.401	0.814	3.088	
	0.039	0.108	0.186	0.452	0.936	3.328	
14	0.030	0.064	0.311	0.530	0.929	3.192	
	0.028	0.064	0.311	0.506	0.848	2.770	
	0.021	0.047	0.221	0.521	0.899	2.853	
	0.035	0.070	0.300	0.510	0.895	2.938	
21	-	-	0.252	0.471	0.871	2919	
	-	-	0.255	0.451	0.831	2630	
	-	-	0.190	0.403	0.840	+	
	-	-	0.230	0.452	0.807	+	
28	0.025	0.080	0.248	0.555	1.138	2883	
	0.027	0.083	0.261	0.504	1.040	2640	
	0.033	0.065	0.224	0.515	0.976	+	
	0.030	0.084	0.243	0.532	0.888	+	
90	0.018	0.060	0.181	0.335	0.726	1.489	
	0.019	0.061	0.184	0.352	0.685	1.480	
	*	0.076	0.165	0.237	+	+	
	0.026	0.072	0.188	0.217	+	+	
180	0.017	0.046	0.338	0.264	0.576	1.294	
	0.018	0.045	0.275	0.282	0.525	1.190	
	0.026	0.048	0.130	0.260	0.428	1.228	
	0.026	0.046	0.137	0.261	0.431	1.248	

+ No se analizó
 - No se retiraron probetas
 * No se pudo determinar, atravesó el medio filtrante

Tabla No. 2

Porcentaje de ion cloruro libre proveniente de muestras de concreto contaminada con CaCl₂ según el siguiente orden :

MTP ... % Promedio de 3 pruebas
 MPD ... % Promedio de 3 pruebas
 MG ... % Obtenido de 1 prueba
 M.Mohr. % Obtenido de 1 prueba

Tiempo (días)	%CaCl ₂		Tiempo (días)				
	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	5.0	
7	0.108	0.091	0.157	0.347	0.930	2.019	
	0.111	0.109	0.162	0.325	1.020	1.930	
	0.092	0.082	0.116	0.291	0.804	1.885	
	0.092	0.099	0.141	0.293	0.888	1.889	
14	0.041	0.047	0.174	0.397	0.903	2.297	
	0.041	0.049	0.179	0.459	0.926	2.220	
	+	0.047	0.140	0.348	0.691	1.970	
	+	0.052	0.155	0.391	0.873	2.196	
21	0.050	0.044	0.166	0.378	0.756	2.463	
	0.052	0.046	0.161	0.433	0.796	2.390	
	0.063	0.054	0.140	0.269	0.724	1.908	
	0.055	0.055	0.155	0.289	0.742	2.041	
28	0.047	0.041	0.180	0.374	0.685	2.316	
	0.051	0.047	0.171	0.405	0.706	1.420	
	0.041	+	+	0.341	0.594	1.376	
	0.050	+	+	0.389	0.640	1.469	
90	0.045	0.039	0.145	0.307	0.627	1.157	
	0.049	0.042	0.144	0.267	0.665	1.320	
	0.051	0.031	0.147	0.228	0.596	1.651	
	0.055	0.041	0.155	0.245	0.633	1.296	
180	0.057	0.045	0.116	0.286	0.611	0.987	
	0.065	0.050	0.111	0.337	0.637	1.280	
	+	0.053	0.101	0.233	0.534	0.790	
	+	0.044	0.115	0.256	0.588	0.886	

+ No se analizó

Tabla No. 3

Comparación de la desviación de la media de los % de ion Cl ⁻ libre $(\bar{x} - x / \bar{x}) 100^*$ y sus correspondientes números de determinaciones n									
Rango % Cl ⁻ libre	M P D		M T P		M G		M M		
	*	n	*	n	*	n	*	n	
0.018 - 0.685	3.50	46	1.10	50	3.80	44	5.60	47	
0.831 - 1.480	4.08	12	1.44	13	5.86	9	3.20	15	
2.630 - 2.800	1.43	8	10.70	8	13.70	7	1.57	5	

Tabla No. 4

Comparación de los métodos utilizados para determinar ion Cl^- en muestras de concreto contaminado con $NaCl$ y $CaCl_2$				
Parámetro	Gravimétrico	Mohr	Potenc. Directo con E.S.	Titulación Potenciométrica con E.S.
C.M.D(%)	0.021*	0.026	0.018	0.017
pH	2 a 5	6 a 7	5.85 ± 0.16	5.85 ± 0.16
Fundamento	Obtención Cuantitativa de $AgCl$.	Valoración colorimétrica	Ec. Nernst con Electrodo Selectivo	Ec. Nernst con Electrodo Selectivo
Tiempo analítico min/muestra	40	5	1.10	1
$AgNO_3 \sim 5 \times 10^{-2} M$ ml/muestra	3 a 20	10 a 20	-	0.5 a 3
Instrumentación	-	-	potenciómetro	Titroprocessor Metrohm E 636

* Utilizando crisol ASTM 4-5-5(F)

- No se requiere

REFERENCIAS

- 1) BALASUBRAMANIAN, T.M. and RAJAGOPALAN, K.S., J. of Iron and Steel Eng. May 1968.
- 2) THEISSING, E., HEST-WARDENIER, P., Wind, G.: Cement and Concrete Research, Vol. 8, 1878.
- 3) TENOUTASSE, N.: Proc, 5th Int. Symp. Chem. Cement. Part II Vol. II. Tokyo, 1968.
- 4) SHWIETE, H.E. and LUDWIG, U. : Proce. 5th Int. Symp. Chem. Cement. Part II, Vol. II. p.37. Tokyo, 1968.
- 5) ROSENBERG, A.M. : J. of the Amer. Concrete Inst. 1964.
- 6) NORMAS COVENIN. Agregados para Concreto : "Ensayos de Laboratorio y Especificaciones". Comité Conjunto del Concreto Armado. Caracas, 1976, 3a. edición.
- 7) MORENO, F. y ESTUVE, J. : Materiales de la Construcción No. 170. Abril, Mayo, Junio, 1978.
- 8) DAMIA, DE, G.G., MONTILLA S. y OCANDO A. : Memorias de la VI Reunión Lationamericana de Electroquímica y Corrosión, Vol. I, Oaxtepec, México, B-22, p. 312.
- 9) DAMIA, DE, G.G., LAMBO M.L. y COLMENARES R.: "Evaluación Electroquímica de un electrodo de Hg/HgO introducido en Concreto". 4a. Jornadas Científico Técnicas, Facultad de Ingeniería.
- 10) ROMERO, NOELIS A., ROBLES, ELEAZAR E. : "Seguimiento de las Concentraciones de Cloruro durante el Fraguado del Concreto". Trabajo Especial de Grado. Universidad del Zulia, Facultad de Ingeniería, Julio 1984.
- 11) LOCKE, CARL E., DEHCHANIAN, CHANGIZ and GIBBS, LANE : Congreso de Corrosión Metálica, Los Angeles, 1983, Corrosion/83, NACE, Houston, Texas.

Recibido el 31 de mayo de 1985