

Consideraciones sobre el valor límite del contenido de $\text{SO}_4^{=}$ en los áridos y materias primas para el hormigón

Prof. Dr. F. GOMA

Laboratorio de la Unidad de Construcción de la Escuela Técnica Superior de Arquitectura de Barcelona

RESUMEN

En este trabajo se señala la importancia de tres aspectos principales relativos a la presencia de compuestos de azufre en el hormigón: i) el contenido máximo de sulfatos en áridos, especificado en la norma española para hormigón; ii) el método analítico normalizado hasta el presente en España para la determinación de compuestos de azufre en áridos para hormigón; y iii) los problemas causados por la presencia de sulfuros y sulfatos en el hormigón.

El autor sugiere la posibilidad de revisar el límite actual para el contenido de azufre en cualquier grado de valencia en los áridos y en otros componentes del hormigón, así como la de distinguir entre azufre en estado de sulfuro y en estado de sulfato en el contenido total de azufre en los áridos, teniendo en cuenta los distintos efectos nocivos de uno y otro estado del azufre de los áridos, en el hormigón.

SUMMARY

The present paper points out the importance of three main subjects concerning the presence of sulphur compounds in concrete: i) the maximum sulphate content of concrete aggregates specified in the Spanish concrete standard; ii) the standardized analytical method to determine sulphur compounds in aggregates for concrete; and iii) the troubles caused by sulphides and sulphates in concrete.

The author suggests the possibility to revise the present limit for the content of sulphur in any state of valence in aggregates and other concrete materials, as well as the convenience to distinguish sulphur as sulphide from sulphur as sulphate in the total sulphur content of the aggregates, taking into account the different detrimental effects of both forms of sulphur in concrete.

INTRODUCCION

En la actualidad la instrucción para el hormigón armado y en masa EH-80 (1) contempla la presencia de los compuestos del azufre bajo la forma exclusiva de $\text{SO}_4^{=}$ y la cantidad máxima admisible está cifrada en un valor de 1,20 % en los áridos finos y en los gruesos.

El método para la determinación analítica de los compuestos de azufre está especificado en la norma UNE 7.245, la cual ha sido recientemente objeto de estudio crítico posterior para algunos autores, como los que se citan (2) y (3). En sus conclusiones se ve la necesidad de adoptar un método que permita diferenciar la presencia de sulfuros de forma cuantitativa, incluso en pequeñas cantidades.

Aparte de las conocidas dificultades creadas por las fases de sulfuros en los hormigones, está la dificultad que producen los sulfatos por sí mismos, debido a las formaciones de sulfoaluminatos de cualquier especie, y también por la expansión que produce la sulfatación del mismo hidróxido de cal, según se ha tratado por gran número de autores (4).

VALOR POTENCIAL DE LOS SULFOALUMINATOS EN EL HORMIGON USUAL

Hemos hecho un cálculo para tratar de evaluar de forma cuantitativa el valor potencial de los sulfoaluminatos en los hormigones de tipo usual más corriente en la construcción, para

ver la cantidad de aluminatos que es posible considerar en un hormigón cuando se totaliza la reacción que conduce a su formación. Para ello hemos partido de un hormigón de las siguientes características:

Dosificación de cemento 300 kg/m³; cantidad de agua 180 litros/m³; contenido de C₃A en el cemento 13 % (potencial según BOGUE); contenido de SO₃ en el cemento 3,3 %; contenido de áridos finos 35,9 %; contenido de áridos gruesos 49,0 %; densidad aparente del hormigón asentado 2.350 kg/m³.

Hemos considerado el caso de un cemento P-450 usual en el que el C₃A potencial puede ser 13,0 %. Para simplificar, hemos considerado la formación de un trisulfoaluminato únicamente, en un caso que, aunque poco frecuente, ha sido observado en Cataluña, consistente en un filler de cenizas volantes que contiene SO₄⁼, en las que hemos considerado un contenido promedio en SO₃ de 4,5 %, establecido estadísticamente a través de múltiples ensayos.

En la tabla I se exponen los valores potenciales relacionados con los parámetros del hormigón y su contenido en SO₄⁼ total en %.

CAUSAS INTRINSECAS DE LIMITACION DE LA DURABILIDAD DEL HORMIGON

Entendemos como causas intrínsecas limitadoras de la durabilidad del hormigón, las que se derivan de la propia composición del hormigón acabado y puesto en obra después del asentamiento y endurecimiento. En este sentido, son importantes los parámetros físicos como: la porosidad, penetrabilidad, estados de fisuración por diversas condiciones de curado, etc. Pero, de especial interés es la propia composición química en cuanto a contenido de C₃A, de Ca(OH)₂, de sales alcalinas, de adiciones químicas correctoras, de especies químicas en ciertos áridos y del contenido total de sulfatos, siendo este último punto el que tratamos de considerar aquí.

Sobre el SO₄⁼ se apoya, en conjunción con el contenido de C₃A, la limitación de la durabilidad por la formación de los sulfoaluminatos. Un resumen de lo tratado en la bibliografía sobre este punto se halla expuesto en el texto ya citado (4).

Cuando existe la posibilidad de que todo el aluminato reactivo frente al sulfato contenido en un hormigón, preparado con cemento portland ordinario, se transforme en sulfoaluminatos en el seno de un hormigón con pH muy alcalino, existe riesgo de expansión (5). Entonces, es usual el empleo de un cemento resistente a los sulfatos (4), con bajo contenido de C₃A. Cuando el hormigón trabaja en inmersión total o parcial, en función de su permeabilidad puede ser más rápida la reacción y ofrecer más riesgo. El sulfato puede provenir *del exterior* del propio hormigón o *de su interior*; en este caso es una causa intrínseca. Las fuentes ordinarias de sulfato en el interior del hormigón son usualmente —aparte del que aporta el cemento—: los áridos y, muy eventualmente, algún tipo de filler activo, como algunas cenizas volantes que tienen sulfatos en cantidad notable.

Algunas normas se refieren al contenido de sulfato en los terrenos circundantes al hormigón como, por ejemplo, la de la Building Research Station (6). El criterio general para el empleo del cemento portland ordinario es que estos terrenos tengan un contenido de SO₃ igual o inferior a 0,2 %. En estas condiciones solamente una fracción reducida de aluminatos podrá ser transformada en sulfoaluminatos y, en consecuencia, la expansión será también reducida.

Es lógico que estas mismas condiciones de bajo contenido en SO₃ —o las más próximas a ellas— *se den, asimismo, en el interior del hormigón*, y nos parece conveniente conside-

TABLA I

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Tabla I	Dosificación de cemento en Kgs/m^3 y filler	$\text{C}_2\text{A}, \text{H}_3$ Potencial debido sólo al cemento a 100% de hidrólisis Kgs/m^3	SO_4^- necesario para formar sulfatoaluminatos $3\text{S.C.}, \text{C}_3\text{A}, \text{H}_3, \text{H}_2$ $\text{Kgs}/\text{m}^3 - \%$	SO_4^- aportado por cemento $\text{Kgs}/\text{m}^3 - \%$	SO_4^- aportado por filler $\text{Kgs}/\text{m}^3 - \%$	SO_4^- aportado por áridos $\text{Kgs}/\text{m}^3 - \%$	SO_4^- total $\text{Kgs}/\text{m}^3 - \%$	$\text{SO}_2/\text{cemento}$	$\text{SO}_2, \%$ respecto al cemento	$\%$ de $3\text{S.C.}, \text{C}_3\text{A}, \text{H}_3$ respecto del máximo que se pueda formar (col. 3)	
1	Horningón usual con áridos correctos de 0,2 % en SO_4^-	300	41,6 1,9	13,9 0,6	11,9 0,5	-	3,7 0,2	15,6 0,7	0,043	4,3	37,5
2	Horningón usual con áridos en el límite $\text{SO}_4^- 1,2 \%$	300	41,6 1,9	13,9 0,6	11,9 0,5	-	22,1 1,0	34,0 1,6	0,094	9,4	82,0
3	Horningón usual con áridos correctos y con filler en sustitución de cemento	200	27,7 1,3	9,2 0,4	7,9 0,4	4,5 0,2	3,7 0,2	16,1 0,7	0,067	6,7	58,1
4	Horningón usual con áridos en el límite $\text{SO}_4^- 1,2 \%$ y con filler en sustitución de cemento	200	27,7 1,3	9,2 0,4	7,9 0,4	4,5 0,2	22,1 1,0	34,5 1,6	0,143	14,4	124,5

Hipótesis de partida para los cálculos

C_2A en cemento - potencial 13,0 %
 SO_3 en el cemento 3,3 %
 Áridos finos en horningón 35,9 %
 Áridos gruesos en horningón 49,0 %
 Agua en horningón 180 litros/ m^3

Densidad aparente del horningón asentado 2.350 Kg/m^3
 Densidad aparente horningón seco 2.170 " "
 Resultados referidos a 100 % de hidrólisis y reacción total -en sentido potencial, no real .
 Ausencia de aluminatos activos en filler (no considerados)
 Contenido en SO_2 en filler activo (ceniza volante) 4,5 %
 Kgs/m^3 de horningón asentado .
 % es referido al horningón asentado y seco .

rar que, al revisar el valor máximo de tolerancia de sulfatos en los áridos de un hormigón, este punto de vista pueda dar alguna luz.

De los resultados expuestos en la Tabla I se deduce que la cantidad de $\text{SO}_4^{=}$, en el hormigón aportado por el cemento, es próxima al 0,5 % (columna 4) respecto al hormigón. El ión sulfato necesario para formar la cantidad total de trisulfoaluminato es del orden de cuatro veces más (columna 3). La cantidad aportada por los áridos, en el límite actual de su tolerancia de $\text{SO}_4^{=}$, es 1,0 % respecto al hormigón (columna 6). Por tanto, supone un aumento neto de formación de sulfoaluminato del 44,5 % en comparación, si el límite de $\text{SO}_4^{=}$ en los áridos fuera el 0,2 %, en lugar del 1,2 % establecido (columna 10, filas 1 y 2). Cuando exista una aportación de sulfatos por otra causa, como, por ejemplo, en el caso de cenizas volantes, el valor potencial de formación de trisulfoaluminato se eleva a 100 %, y se elevaría a 124,5 % si hubiera aluminato disponible para ello. Esto significa que un hormigón de tales características tiene “almacenada” una cantidad de sulfato superior a la necesaria para su contenido de aluminatos y en consecuencia, según su permeabilidad, penetrabilidad, fisuración, etc., cuando esté ubicado en inmersión o dentro de zonas freáticas, podrá ser portador de iones sulfato a los hormigones adyacentes.

EL CONTENIDO DE $\text{SO}_4^{=}$ EN LOS ARIDOS

El contenido de sulfato en los áridos es siempre muy bajo en una mayoría de casos, como hemos podido observar en numerosos resultados de su control en hormigón. Dejando a un lado la circunstancia de la presencia de piritas y pirrotinas en algunas calizas del carbonífero (4), la presencia de los sulfatos está vinculada a los terrenos que pertenecen al triásico. De los estudios acerca de la construcción de obras públicas en terrenos yesíferos (7) y de los estudios geológicos de estos terrenos se llega a la conclusión de que el yeso se halla precisamente en las capas arcillosas o con margas. Así, existe en las arcillas coloreadas verdosas o rojizas intercaladas en los materiales del Buntsandstein en sus capas superiores, en las arcillas rojizas del Muschelkalk medio, en las margas abigarradas del Keuper, siendo en cambio el contenido de $\text{SO}_4^{=}$ en las calizas e incluso dolomías, o en las areniscas de estos períodos, muy bajo, y, normalmente, inferior a un 0,2 %, a no ser que arrastren consigo alguno de los materiales arcillosos aludidos.

Otra fuente de materiales con presencia importante de sulfatos es: los terrenos de origen diapírico (4), en los que ocurre un hecho semejante; los materiales útiles para áridos normalmente contienen una exigua proporción de $\text{SO}_4^{=}$.

En este sentido, existe una mayoría muy extensa y generalizada de áridos que presentan un contenido inferior al 0,2 % de $\text{SO}_4^{=}$. Por tanto, es conveniente tratar de forma diferenciada aquellos áridos que contienen cantidades mayores de 0,2 % y aún, dentro de ellos, se debe discriminar aquellos que tengan una cantidad sensible de sulfuros, estableciendo sus diferentes categorías con respecto a su oxidabilidad y a su velocidad de oxidación en función de las condiciones del medio, aunque su presencia en el hormigón debe siempre desecharse.

Sería de gran interés conocer el comportamiento de cada uno de los tipos de sulfuro en los hormigones, para lo cual es necesario que las condiciones de curado de los mismos sean las que corresponden a las de inmersión de las probetas, y en períodos de tiempo superiores a un año como mínimo.

Queremos indicar con ello que el valor del contenido de sulfatos en los áridos es, en la mayoría de los casos, de 0,2 % en azufre hexavalente como máximo, y que valores superiores necesitarían, tal vez, un tratamiento distinto del ordinario en las normas.

FILLERS CON CONTENIDOS NOTABLES DE SULFATO. IMPORTANCIA DE LA RELACION SO_3 /CEMENTO

Cuando existen adiciones al hormigón, es decir, cuando la adición es introducida en el momento de la preparación del hormigón, y se trata de un filler que eventualmente puede contener sulfato en cantidades notables —como en el caso de algunas cenizas de lignitos—, la limitación de sulfato en los áridos de valor máximo 1,2 % permite la introducción de fillers de este tipo, o similares, en cantidades muy considerables como puede verse, y es en base a que el valor probable medio de sulfato *real* en los áridos usuales es inferior a 0,2 %.

En estas circunstancias se produce un incremento notable del valor potencial de los sulfoaluminatos, como se observa en los valores de la última columna de la Tabla I.

Cuando el contenido de sulfato en los áridos llegase a un valor próximo al límite establecido actualmente, pero inferior a él, se sobrepasaría el valor total de sulfato para saturar el C_4AH_{13} potencial; es decir, existiría —dentro del propio hormigón— un exceso de sulfato libre que aseguraría, cuando existiese penetración de agua, una reacción total de formación de sulfoaluminatos lenta y progresiva, si antes no se hubieran formado ya todos los sulfoaluminatos posibles. En los valores del caso expuesto en la Tabla I se aprecia, además, un exceso de sulfato en el hormigón disponible, valorado en casi 7 kg/cm³ (columna 3 y 7, fila 4), el cual, según las condiciones de permeabilidad y presencia de agua, podría ser objeto de transporte iónico de efecto incontrolado y podría aumentar la fuerza iónica del medio en relación con la presencia de armaduras y su posible corrosión.

Sobre la adición de fillers directamente al hormigón, el CEMBUREAU da razones de peligrosidad (8) que inducen a desestimar el procedimiento, basadas, fundamentalmente, en la falta de una conveniente homogeneización de la distribución de los eventuales sulfatos u otros iones presentes en la mezcla ordinaria del hormigón preparado.

Independientemente de las formaciones de sulfoaluminatos, existe todavía una causa importante de disminución —no aparente— de resistencias para el cemento dentro del hormigón, y es que, en el caso de aportación de sulfato por los fillers, se altera la relación SO_3 /cemento, óptima para el desarrollo de resistencias, generalmente comprendida dentro de los límites especificados por las normas de recepción de los conglomerantes hidráulicos. En el texto citado (5) se expone la relación que regula el desarrollo de resistencias de los cementos en función del contenido de SO_3 , de modo que, cuando el valor de la relación citada excede del óptimo, se produce un descenso de resistencias, por lo cual dicho valor está limitado por todas las normas de los diferentes países, “indirectamente” a través del contenido máximo de SO_3 en los cementos (9), el cual oscila entre el 2,5 % y el 4,5, según finura y contenido de C_3A potencial.

En la Tabla I se ve cómo los valores de las relaciones de SO_3 /cemento (salvo en el caso de la fila 1 de la columna 8) son superiores al máximo, que podemos considerar de 0,045 en promedio, para un cemento P-450 de relación yeso/clínker 7:93, cuando la adición de fillers contiene $SO_4^{=}$ en cantidad, y muy superiores cuando, además, los áridos tuvieran un valor de $SO_4^{=}$ del 1,2 %.

Existe un hecho paradójico en los casos de adición de estos fillers al hormigón, y es que se observa un sensible aumento de resistencia a medio y largo plazo; incremento que es mayor a medida que aumenta el contenido de filler, y precisamente cuando se ha sobrepasado la dosificación del SO_3 con relación a la cantidad de cemento, situación en la que el cemento desarrolla menores resistencias que cuando se halla con su óptima cantidad de SO_3 .

Este sensible incremento de resistencias es superior al que corresponde al material activo de por sí y nosotros interpretamos, a través de nuestros ensayos al respecto, que es debido a la formación de sulfoaluminatos y, por tanto, a una tensión creciente cuyo curso no es posible controlar en el hormigón puesto en obra, y cuya peligrosidad depende del valor potencial de la formación de sulfoaluminatos y de la eventual presencia o penetración de agua.

En definitiva, pues, se tiene un balance entre las siguientes magnitudes principales puestas en juego: Una disminución de resistencias por el consiguiente requerimiento de agua aumentado por la presencia de un filler en cantidad considerable; una disminución del desarrollo de resistencias a todos los plazos debida a existir una relación $\text{SO}_3/\text{cemento}$ alta en exceso; un aumento de resistencias debido a la actividad del filler; y un aumento de resistencias debido a la formación de sulfoaluminatos.

Cuando en la práctica este balance es positivo, es porque domina el valor potencial de sulfoaluminatos y, en consecuencia, creemos que es cuando existe más riesgo para la durabilidad del hormigón.

CONCLUSIONES

De los diferentes razonamientos expuestos nos parece interesante la reconsideración del tratamiento que las normas dan al contenido de sulfatos en los áridos y en otras materias para el hormigón.

En forma muy resumida: parece conveniente estudiar la reducción del límite para la cantidad total de azufre en cualquier estado de valencia en los áridos y en los fillers. La limitación más drástica que a nuestro juicio podría ser objeto de estudio es un valor máximo en sulfatos alrededor de un 0,2 %.

Parece también conveniente distinguir los casos en que eventualmente pudiera ser superior, y, finalmente, discriminar, del contenido total de azufre hexavalente, el contenido en forma de sulfuro.

Agradezco las orientaciones recibidas del Prof. Dr. J. Calleja sobre este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- (1) EH-80: *Instrucciones para el proyecto y la ejecución de obras de hormigón en masa o armado*, Comisión permanente del hormigón, Madrid 1980.
- (2) F. GOMA: *Método para la determinación analítica de sulfuros y de azufre total contenido en áridos y hormigones*, I.E.T.C.C. Materiales de Construcción, n.º 156, 51-55, Madrid, 1974.
- (3) J. CALLEJA: "Comentarios críticos de la Norma UNE 7245 sobre determinación de los compuestos de azufre contenidos en los áridos", *Cemento-Hormigón*, n.º 584, 632-641, Julio 1982, Barcelona.
- (4) F. GOMA: *El cemento Portland y otros aglomerados*, Editores Técnicos Asociados, Barcelona, 1979.
- (5) S. CHATTERJI y J. W. JEFFERY: "A new hypothesis of sulphate expansion" *Magazine of Concrete Research*, vol. 15, n.º 44, July 1963.
"Mechanisms of sulphate expansion of hardened cement pastes", S-P-III-138 p. 336. Proceedings of the fifth International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo 1968.
- (6) Building Research Station: "Clasificación de las condiciones de los terrenos desde el punto de vista de las medidas de protección recomendadas", *Digest*, n.º 31, 1951.
- (7) Servicio Geológico de obras Públicas: *Primer coloquio internacional sobre obras Públicas en los terrenos yesíferos*, Madrid, 1962.
- (8) CEMBUREAU: "Structures en béton", *Eurocode*, n.º 2.
- (9) CEMBUREAU: *Cement Standards of the World*, Paris, 1980.