

UCLV
Universidad Central
"Marta Abreu" de Las Villas



FQF
Facultad de
Química y Farmacia

Departamento de
Química

TRABAJO DE DIPLOMA

Título: Evaluación del impacto de la adición mineral LC2 sobre la resistencia a la migración de iones cloruro en hormigones base cemento portland.

Autor: Rodolfo Sánchez Berriel

Tutores: MSc. Juan Alberto Ribalta Quesada

MSc. Yennier Cruz Bermúdez

Consultante: Dr. Adrián Alujas Díaz

Santa Clara, Junio, 2019
Copyright©UCLV

UCLV
Universidad Central
"Marta Abreu" de Las Villas



FQF
Facultad de
Química y Farmacia

Chemistry Department

DIPLOMA THESIS

Title: Evaluation of the impact of the mineral addition LC² on the resistance to the migration of chloride ions in concrete portland cement.

Author: Rodolfo Sánchez Berriel

Tutores: MSc. Juan Alberto Ribalta Quesada

MSc. Yennier Cruz Bermúdez

Consultant: Dr. Adrián Alujas Díaz

Santa Clara, Junio, 2019
Copyright©UCLV

Este documento es Propiedad Patrimonial de la Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas, y se encuentra depositado en los fondos de la Biblioteca Universitaria “Chiqui Gómez Lubian” subordinada a la Dirección de Información Científico Técnica de la mencionada casa de altos estudios.

Se autoriza su utilización bajo la licencia siguiente:

Atribución- No Comercial- Compartir Igual



Para cualquier información contacte con:

Dirección de Información Científico Técnica. Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas. Carretera a Camajuaní. Km 5½. Santa Clara. Villa Clara. Cuba. CP. 54 830

Teléfonos.: +53 01 42281503-1419

Pensamiento

“La imaginación es más importante que el conocimiento”

Albert Einstein

Agradecimientos

A Juan Ribalta por su apoyo y gran ayuda, cuando no le correspondía.

A Yennier por su ayuda desinteresada, y esfuerzo por que todo saliera bien.

A mi madre por su ayuda espiritual inagotable, a ti papi por compartir tu gran
sabiduría conmigo.

A ti Sofi por ser una gran hermana, por brindarme tu mano haya sol o luna.

A mi hermano Rodney por recalcar me cada vez que hablo con él que mi
prioridad es graduarme.

A mi gran brother Ale, por acompañarme en esta inolvidable travesía.

A Sandrita por su compañía, atención, amor y ayuda en el lab, además de no
dejarme morir de hambre.

A Yasmani por ser más que cuñado, un buen amigo.

A todos los que participaron y colaboraron en este trabajo, gracias.

Dedicatoria

A mis padres, por su amor, sabiduría y apoyo.
A mis hermanos que siempre contaron con que se podía.

RESUMEN

El presente trabajo evalúa el impacto de la adición mineral LC², obtenida en la prueba industrial en la fábrica de cemento Siguaney, a principios de este año, sobre la resistencia a la migración de iones cloruro en hormigones base cemento portland. Las pruebas realizadas mediante el ensayo de migración de iones incluido dentro del protocolo STADIUM, muestran comportamientos similares para los especímenes fabricados con la adición mineral LC² que para los especímenes de cemento portland P35. En este trabajo se utilizó la potenciometría directa para cuantificar la concentración de iones durante el ensayo de migración. Además, se determinaron los porcentos de iones cloruro totales, enlazados y no enlazados en las muestras antes y después del ensayo. De aquí se obtuvo que los hormigones fabricados con la adición LC² poseían 20.4 % más de iones cloruro en su composición inicial, respecto a los especímenes con cemento portland P35, factor que pudo claramente haber influido en los resultados obtenidos. De los resultados obtenidos se determinó que los especímenes fabricados con la adición mineral LC² lograron enlazar un contenido 1.5 veces superior de iones cloruro que los especímenes realizados con cemento portland.

Abstract

The present work evaluates the impact of the LC² mineral addition, obtained in the industrial carried out in Siguaney cement factory, early this year, over the resistance to the migration of chloride ions in Portland cement concrete. The tests performed by the migration test of the data included in the STADIUM protocol, report similar behavior for the specimens manufactured with the LC² mineral addition than for the P35 Portland cement specimens. In this work, direct potentiometry is explained to quantify the concentration of ions during the migration test. In addition, the percentages of total, bound and unbounded chloride ions were determined in the samples before and after the test. From this it was obtained that the concretes manufactured with the addition LC² had 20.4% more chloride ions in their initial composition, respect to the specimens with Portland cement P35, factor that could have had an influence on the results. From the results it was determined that the specimens manufactured with the mineral addition LC² managed to bind a chloride ions content 1.5 times higher than the specimens made with Portland cement.

Glosario de términos y abreviaturas

NOTACIÓN QUÍMICA SIMPLIFICADA:

<u>Denominación</u>	<u>Fórmula química</u>	<u>Nombre de la fase/mineral</u>
H	H ₂ O	Agua
C	CaO	Óxido de calcio o cal libre
A	Al ₂ O ₃	Alúmina
S	SiO ₂	Sílice
\$	SO ₃	Trióxido de azufre
<u>C</u>	Cl	Cloro
C\$H ₂	CaSO ₄ ·2H ₂ O	Sulfato de calcio di hidratado (yeso)
AS ₂	Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	Metacaolín

FASES DE LA HIDRATACIÓN DEL CEMENTO:

C \bar{C}	CaCO ₃	Carbonato de calcio
CH	Ca(OH) ₂	Hidróxido de calcio o portlandita
C ₃ S	3CaO·SiO ₂	Silicato tricálcico o alita
C ₂ S	2CaO·SiO ₂	Silicato dicálcico o belita
C ₃ A	3CaO·Al ₂ O ₃	Aluminato tricálcico
CSH	CaO·SiO ₂ ·H ₂ O	Silicato de calcio hidratado (la composición es variable)
CASH	CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ ·H ₂ O	Sílico-aluminato de calcio hidratado (composición exacta desconocida)
C ₃ AH ₆	3CaO·Al ₂ O ₃ ·6H ₂ O	Aluminato tricálcico hidratado

Fase AFt:

$C_3A\ 3\overline{C}\$H_{32}$ $3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3CaSO_4\cdot 32H_2O$ Sulfoaluminato tricálcico
hidratado – Ettringita

Fases AFm:

$C_3A\ C\$H_{12}$ $3CaO\cdot Al_2O_3\cdot CaSO_4\cdot 12H_2O$ Monosulfoaluminato tricálcico
hidratado (Ms)

$C_3A\ C\overline{C}_{0.5}\ H_{11.5}$ $3CaO\cdot Al_2O_3\cdot$
 $0.5CaCO_3\cdot 11.5H_2O$ Hemicarboaluminato hidratado
(Hc)

$C_3A\ C\overline{C}\ H_{11}$ $3CaO\cdot Al_2O_3\cdot CaCO_3\cdot 11H_2O$ Monocarboaluminato hidratado
(Mc)

$C_3A\ C\overline{C}_2\ H_{10}$ $3CaO\cdot Al_2O_3\cdot CaCl_2\cdot 12H_2O$ Cloroaluminato de calcio
hidratado (sal de Friedel)

OTRAS ABREVIATURAS:

MCS: Material Cementicio Suplementario

FA: *Fly Ash*
Ceniza volante pulverizada

GBFS: *Granulated Blast Furnace Slag*
Escoria granulada de alto horno

SF: *Silica fume*
Humo de sílice

MK: Metacaolín

Contenido

RESUMEN	IV
ABSTRACT	V
GLOSARIO DE TÉRMINOS Y ABREVIATURAS.....	VI
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	7
1.1 CEMENTO PORTLAND.....	7
1.2 HIDRATACIÓN DEL CEMENTO PORTLAND	9
1.3 ADICIONES MINERALES EN EL CEMENTO PORTLAND. PUZOLANAS	10
1.3.1 <i>Arcillas</i>	12
1.3.2 <i>Efecto de las arcillas calcinadas como materiales puzolánicos</i>	14
1.4 CEMENTOS BASE CLÍNKER - ARCILLAS CALCINADAS - CALIZA.....	15
1.5 DURABILIDAD.....	17
1.5.1 <i>Uso de adiciones minerales del tipo puzolana para mitigar la corrosión del acero de refuerzo</i>	19
1.6 ENSAYOS DE MIGRACIÓN	21
CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS	27
2.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS	27
2.2 ENSAYO DE MIGRACIÓN PARA LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE LOS MATERIALES CEMENTICIOS, PROTOCOLO STADIUM. METODOLOGÍA APLICADA.....	29
2.3 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE IONES CLORURO EN LA CELDA ANÓDICA	33
2.4 DETERMINACIÓN DE CLORUROS SOLUBLES EN AGUA (LIBRES), SOLUBLES EN ÁCIDO (TOTALES) Y ENLAZADOS EN LAS MUESTRAS DE HORMIGÓN (SIN ENSAYAR Y ENSAYADAS).....	34

2.4.1	<i>Cálculos de porcentaje de cloruro solubles en agua y ácido</i>	36
CAPÍTULO 3. PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS		38
3.1	ENSAYO DE MIGRACIÓN PARA LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE LOS MATERIALES CEMENTICIOS, PROTOCOLO STADIUM	38
3.2	DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE IONES CLORURO EN LA CELDA ANÓDICA	42
3.3	DETERMINACIÓN DE CLORUROS TOTALES, NO ENLAZADOS Y ENLAZADOS EN MUESTRAS DE HORMIGÓN P35 Y LC3	49
CONCLUSIONES		52
RECOMENDACIONES		53
BIBLIOGRAFÍA		54
ANEXOS		58

Introducción

El cemento portland (CP) se encuentra entre los materiales más empleados y con mayor nivel de producción a escala mundial. En 2017, China fue el mayor productor de cemento del mundo, fabricando 2 400 millones de toneladas, seguido por la India que alcanzó la cifra de 270 millones de toneladas en el mismo periodo (Statista, 2019). En Cuba la capacidad de producción de cemento instalada aporta 2 691 000 millones de toneladas al año (Pérez Carrand, 2018). La producción de cemento es considerada frecuentemente un indicador clave en el desarrollo de un país, además de ser un producto esencial para la fabricación del hormigón, considerado como el material más usado en la industria de la construcción y, junto al resto de los materiales cementicios, constituyen entre el 30 % y el 50 % de todo lo que se produce a nivel mundial (Scrivener, 2017).

El hormigón es definido como un material formado por la mezcla de cemento, áridos gruesos y finos y agua, con o sin la incorporación de aditivos y adiciones, el cual desarrolla sus propiedades por hidratación del cemento (BRITISH STANDARDS INSTITUTE, 2004). Este es uno de los materiales de construcción más antiguos y ampliamente utilizados y posee muchas cualidades inherentes que pueden utilizarse para beneficiar al cliente, al diseñador y al contratista. El hormigón se puede fabricar a una gama inagotable de especificaciones para adaptarse a todas las aplicaciones. Su uso permite un amplio rango de acabado de superficies y formas, además, si este es bien diseñado y colocado, puede ofrecer una durabilidad excepcional y una larga vida útil en cualquier estructura (Concrete Bridge Development Group).

Dentro de las propiedades del hormigón, la durabilidad es clave, ya que esta influye en el tiempo de vida útil, lo cual se traduce en costos y rentabilidad, términos que definen si el material es adecuado para la construcción de estructuras o no. En adición, uno de los mayores problemas que afecta la vida útil del hormigón es la corrosión. Dentro los distintos fenómenos de corrosión figuran los físicos, causados por la exposición a cambios ambientales extremos tales como ciclos de hielo/deshielo o cambios artificiales como la exposición al fuego; los químicos, causados por ataques por ácidos y/o sulfatos, cloruros o reacción sílica-álcali; además de las causas biológicas y estructurales. La corrosión del acero de refuerzo del hormigón provocada por la exposición a iones cloruro y/o dióxido de carbono está ligada con los procesos de deterioro de este material, debido a que conduce su agrietamiento y delaminación y además reduce su adhesión al refuerzo (Aguirre y Gutiérrez, 2013). En Cuba, las condiciones ambientales hacen que el fenómeno de corrosión por iones cloruro en hormigones con acero de refuerzo sea un factor importante en el deterioro de muchas estructuras, principalmente aquellas que se encuentran cercanas al mar. La prevención de la corrosión del acero y otros tipos de fenómenos de deterioro empieza desde la fase de diseño, cálculos estructurales, selección de materiales y sus proporciones, preparación, compactación y curado como podría ser el uso de bajas relaciones agua/cemento según Castañeda Valdés et al. (2005) y el empleo de materiales cementicios con alto contenido de fases que contengan aluminio y hierro, las cuales pueden reaccionar con los iones cloruro y

convertirlos en cloruros enlazados, formando productos conocidos como sal de Friedel y sal de Kuzel (Csizmadia et al., 2001, Florea y Brouwers, 2012).

Una de las vías para prevenir o controlar la corrosión es el uso de adiciones minerales, entre las cuales figuran las puzolanas, especialmente aquellas que contienen aluminio en su composición (Aguirre y Gutiérrez, 2013).

El Centro de Investigación y Desarrollo de Estructuras y Materiales de la Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas, en colaboración con el Escuela Politécnica Federal de Lausana, Suiza, trabajan de conjunto en el desarrollo de cementos con adiciones de arcillas calcinadas con bajos o moderados contenidos de caolinita, que luego de calcinadas se denominan metacaolín. Una de estas adiciones que contiene metacaolín es el LC², la cual es una mezcla de piedra caliza y arcilla calcinada, en proporción 1:2 en masa, y cierta cantidad de yeso (Roger S. Almenares et al., 2017, Antoni et al., 2012, Fernandez et al., 2010, Scrivener et al., 2017a, CIDEM, 2019). Resultados preliminares y reportados han demostrados que el LC² mejora muchas propiedades de los morteros y hormigones que contienen esta mezcla. La mezcla de esta adición mineral LC² con cemento Portland es el conocido cemento de bajo carbono LC³.

Son múltiples la cantidad de ensayos y estudios que se han desarrollado en relación con los fenómenos y procesos que intervienen en los mecanismos de transporte de iones cloruros a través del hormigón, ya que es una de las principales causas que desencadena la corrosión del acero de refuerzo. Entre los ensayos utilizados, los de migración de cloruro por potencial eléctrico son los más usados, ya que ofrecen la posibilidad de obtener resultados respecto al ingreso

de iones cloruros a través de especímenes de hormigón en períodos de tiempo cortos, tanto con el fin de conocer la permeabilidad de las muestras al ion cloruro, así como el efecto de métodos suplementarios para prevenir o retrasar este tipo de corrosión.

Entre los ensayos de migración de cloruro figuran el ensayo rápido de permeabilidad de cloruro (ASTM C1202, AASHTO T277), el ensayo de difusión en estado no estacionario (NT BUILD 492, 433), el ensayo de ponding (AASHTO T259, ASTM 1543) y el ensayo de migración eléctrica contenido en el Protocolo STADIUM.

Existen algunos estudios de migración acelerada de iones cloruro en los cuales se utiliza el “ensayo de migración para las propiedades de transporte de los materiales cementicios” contenido dentro del protocolo STADIUM, (Samson y Marchand, 2007, Conciatori et al., 2013, Bu et al., 2014, Bu y Weiss, 2014). Sin embargo, no existen reportes de estudio del empleo de esta prueba en hormigones donde se emplee la adición mineral LC². Por otra parte, existen reportes de estudios de migración de iones cloruro en hormigones fabricados con adiciones puzolánicas con medio o bajo contenido de metacaolín, pero donde se emplean ensayos de migración distintos al establecido en el protocolo STADIUM (Dhandapani et al., 2018, Nadesan y Dinakar, 2018, Xiao et al., 2018). Como se puede apreciar no existen muchos reportes del uso del protocolo STADIUM en hormigones con adiciones del tipo puzolanas, como el LC², o de arcillas calcinadas con medio o bajo contenido de metacaolín, por lo que se plantea el siguiente objetivo general en esta investigación:

Evaluar el impacto de la adición mineral LC² sobre la resistencia a la migración de iones cloruro en hormigones base cemento portland.

Para alcanzar el mismo se proponen los siguientes Objetivos Específicos:

1. Determinar, mediante el protocolo STADIUM, cómo influye la adición mineral LC² en el comportamiento de intensidad de corriente en hormigones fabricados con cemento portland.
2. Determinar la correlación que existe entre la intensidad de corriente, según el protocolo STADIUM y el cambio de la concentración de iones cloruro en la celda anódica durante el tiempo de ensayo.

Capítulo 1. Revisión bibliográfica

Capítulo 1. Revisión bibliográfica

1.1 Cemento portland

El cemento portland es un cemento hidráulico producido por la pulverización de clínker, el cual consiste esencialmente en silicatos de calcio hidráulicos cristalinos y generalmente uno o más de los componentes agua, sulfato de calcio, hasta 5 % de piedra caliza y adiciones de procesamiento (ASTM International, 2014a).

El cemento portland se obtiene al calentar una mezcla de caliza y arcilla u otros materiales de composición similar y de reactividad suficiente, hasta una temperatura de alrededor de 1450 °C. Durante el proceso ocurren determinadas reacciones químicas, se produce la fusión parcial de los productos formados y se forman los nódulos de clínker. El clínker se mezcla con un determinado por ciento de sulfato de calcio y otros aditivos que juntos se muelen finamente para hacer el cemento portland. El clínker tiene una composición química, expresada en forma de óxidos, de aproximadamente un 67 % de CaO, 22 % de SiO₂, 5 % de Al₂O₃, 3 % de Fe₂O₃ y un 3 % de otros compuestos (Taylor, 1997).

Normalmente el clínker de cemento portland contiene cuatro fases mayoritarias, llamadas alita, belita, aluminato y ferrita. El endurecimiento ocurre como resultado de la reacción entre las fases mayoritarias y el agua.

La alita es el constituyente más importante en el clínker de cemento portland normal, de estos constituye entre el 50 % y 70 %. Es silicato tricálcico (Ca₃SiO₅), el cual modifica su composición y estructura cristalina por incorporación de iones como Mg²⁺, Al³⁺ y Fe³⁺. Es la principal y más importante fase del cemento

portland, que en gran extensión controla el fraguado y endurecimiento del mismo. Reacciona relativamente rápido con el agua, siendo el responsable del desarrollo de la resistencia mecánica a tempranas edades (1 a 28 días).

La belita constituye entre el 15 % y 30 % del clínker de cemento portland normal. Es silicato dicálcico (Ca_2SiO_4) que puede también estar modificado por otros iones, reacciona lentamente con el agua por lo que contribuye poco a la resistencia mecánica durante los primeros 28 días. Las fases silicato son las más abundantes, por lo general comprenden más del 80 % del total de los componentes del cemento.

La fase aluminato es aluminato tricálcico ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) y es modificado sustancialmente en composición y en ocasiones en estructura por la sustitución de iones, se hidrata rápidamente y es responsable de la susceptibilidad al ataque químico de los sulfatos con formación de ettringita. La hidratación de la C_3A tiene un impacto decisivo en las propiedades reológicas de la pasta fresca. La alta velocidad de reacción del agua conduce a la saturación de la solución con aluminato e iones calcio y, como consecuencia, a la cristalización de C_4AH_x . Esto corresponde a la rigidez rápida de la pasta determinada como un conjunto rápido. La perturbación del proceso de hidratación a edades tempranas afecta el desarrollo de la fortaleza a edades tardías, pudiendo conducir incluso a una reducción de la fortaleza. El uso del yeso para reducir la tasa de reacción del aluminato de calcio con agua se establece como "agente de control" es tan antiguo como la propia producción de cemento portland (Taylor, 1997).

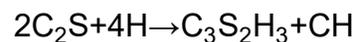
La fase ferrita, ferroaluminato tetracálcico ($\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$), es modificada por sustitución de iones y por la variación en la relación Al/Fe. Su reacción con el agua es variable, siendo por lo general alta inicialmente y baja o muy baja con el transcurso del tiempo (Taylor, 1997).

1.2 Hidratación del cemento portland

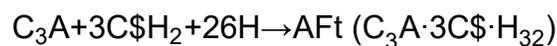
Cuando el CP es mezclado con agua ocurren una serie de reacciones químicas responsables del endurecimiento de la pasta que son designadas genéricamente como reacciones de hidratación, y los compuestos químicos resultantes de estas reacciones, como productos de hidratación o hidratos. La hidratación del C_3S impuro, también llamado alita, conduce a la formación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, también denominado portlandita (CH), y de silicatos de calcio hidratados con una estructura amorfa y de estequiometría variable, que son denotados de manera genérica como CSH.



El C_2S o belita reacciona de manera similar al C_3S para formar también CSH y CH.



En presencia de agua y yeso, las fases aluminato del CP (C_3A) reaccionan para formar ettringita, la más importante fase AFt.



Cuando el sulfato es agotado, la reacción entre el C_3A y las fases AFt en presencia de agua generan fases del tipo AFm (monosulfoaluminatos de calcio).



La fase ferrita (C_4AF) reacciona de manera similar al C_3A pero más lentamente, con la formación de hidratos donde el Fe^{3+} se encuentra sustituyendo parcialmente al Al^{3+} en la estructura. Las ecuaciones de reacción planteadas han sido idealizadas, pues la composición variable de los productos de hidratación, y su tendencia a modificar su constitución en dependencia de la solución de poros, impiden asignarles una estequiometría fija.

1.3 Adiciones minerales en el cemento portland. Puzolanas

La historia de la adición de minerales al cemento es tan antigua como la historia del cemento. Las adiciones minerales se clasifican comúnmente en: materiales hidráulicos, materiales puzolánicos y fillers. La clasificación se basa en la química de los procesos de endurecimiento. Los materiales hidráulicos exhiben propiedades hidráulicas análogas al cemento portland.

Los materiales puzolánicos reaccionan con el hidróxido de calcio en agua a temperatura ambiente y los productos de esa reacción tienen propiedades cementicias. Finalmente, los llamados fillers constituyen el último grupo de los aditivos, que son, por regla general, inertes y no reaccionan en la pasta de cemento. Actualmente en la sustitución del clínker la mayor parte de los materiales cementicios suplementarios empleados lo constituyen subproductos del sector industrial, tales como las cenizas volantes (subproducto de la quema del carbón en las plantas de generación eléctrica), las escorias de altos hornos (subproducto de la industria siderúrgica) y el humo de sílice (subproducto de la

producción de silicio y ferrosilicio). Mientras tanto otras abundantes reservas de materiales puzolánicos permanecen sin explotación, como las puzolanas naturales, la ceniza de la cáscara de arroz y las arcillas activadas térmicamente (Díaz, 2010, Martirena, 2004).

Las puzolanas, según la norma ASTM International (2014b), se definen como aquellos productos naturales o artificiales, silíceos o aluminosilíceos que, por sí mismos, poseen poca o ninguna propiedad aglomerante, pero que, finamente molidos y en presencia de agua, reaccionan químicamente con el Ca(OH)_2 a temperatura ambiente para formar compuestos con propiedades cementantes. Las mismas se pueden clasificar en dos grandes grupos: las puzolanas naturales como los materiales de origen volcánico, o sedimentarios de origen animal o vegetal como las cenizas volcánicas y tierras de diatomeas, y las puzolanas artificiales materiales tratados o subproductos de fabricación industrial como las cenizas volantes (ASTM International, 2015a). De acuerdo a las especificaciones normadas para cenizas volantes y puzolanas naturales o artificiales y su empleo en hormigones, la composición química debe ser tal que la suma de los óxidos de Si, Al y Fe expresados como porcentaje en masa, sea superior al 70 %. Conjuntamente con las puzolanas aparecen mezclados minerales inactivos, como cuarzo, feldespato, magnetita u otras sustancias orgánicas o arcillas en distintas proporciones, los cuales pueden influir en el fraguado y endurecimiento de las mezclas de cemento (Zhang y Malhotra, 1995).

1.3.1 Arcillas

Una arcilla se puede definir como un material natural compuesto principalmente de minerales de gran fino, que generalmente es plástico con el contenido de agua apropiado y se endurecerá al secarse o cocerse. Por otra parte, un mineral arcilloso se define como minerales de filosilicato y minerales que imparten plasticidad a la arcilla y que se endurecen al secarse o cocerse. Dado que el origen del material no es parte de la definición, el mineral arcilloso (a diferencia de la arcilla) puede ser sintético (Bergaya et al., 2006).

En la búsqueda y desarrollo de nuevas fuentes de materiales puzolánicos, existe creciente interés en el empleo de las arcillas activadas. Por su amplia disponibilidad, relativa facilidad de tratamiento y demostradas propiedades puzolánicas una vez que son estructuralmente modificadas, estas representan una atractiva alternativa como fuente de puzolanas (Brown, 1961).

Los minerales arcillosos no pueden ser empleados como puzolanas en su estado natural. La presencia de estructuras cristalinas estables impide la liberación de sílice y alúmina como especies químicas capaces de participar en la reacción puzolánica. Su estructura en forma de capas propensas al deslizamiento y al agrietamiento, y la capacidad para inmovilizar grandes cantidades de moléculas de agua en su superficie son factores que pueden afectar de forma negativa la resistencia mecánica y la reología en un material cementicio, mientras que su alta capacidad de adsorción de iones puede modificar la composición química de las soluciones acuosas, afectando las propiedades tecnológicas del hormigón. Por

lo tanto, las arcillas deben modificarse estructuralmente para ser empleadas como materiales puzolánicos (Muller, 2003).

La activación de un mineral arcilloso se refiere al proceso de lograr, a partir de la remoción de los OH^- estructurales, la ruptura de los enlaces químicos y la desestabilización resultante de la estructura cristalina, un material con una reactividad química tal que le permita ser empleado como puzolana. El proceso de activación puede hacerse a través de medios mecánicos, químicos o térmicos, dentro de los cuales es la activación térmica la forma más efectiva y empleada para modificar la estructura cristalina de las arcillas y alcanzar el máximo potencial de reactividad puzolánica (Shi y R.L. Day, 2001).

Dentro de las principales arcillas calcinadas estudiadas para su posible uso como puzolana, caolinita, montmorillonita e illita, las arcillas con contenido caolinítico son las más empleadas. Algunos de las razones de esta preferencia son la mayor actividad puzolánica que brindan las arcillas con alto contenido caolinítico, además del amplio intervalo de que existe entre la temperatura de deshidroxilación y la temperatura a la cual comienzan a manifestarse los fenómenos de recristalización y sinterización es mucho mayor que para la montmorillonita o la illita. No debe tampoco desestimarse el hecho de que, por su valor industrial, la serie de reacciones mediante las cuales la caolinita se transforma en metacaolín, y luego en mullita, se encuentran entre las más importantes en el campo de la cerámica y han sido más estudiadas que cualquier otra reacción relacionada con la activación térmica de arcillas, antes incluso de

que las arcillas caoliníticas fueran utilizadas como fuente de materiales puzolánicos (Díaz, 2010).

1.3.2 Efecto de las arcillas calcinadas como materiales puzolánicos

A causa de su menor relación Ca/Si, los CSH formados durante la reacción puzolánica de las arcillas calcinadas tienen una mejor capacidad para atrapar los iones alcalinos presentes en la solución de poros en comparación con los CSH formados durante la hidratación del CP, lo que reduce la susceptibilidad a la reacción álcali-sílica-agregado. Estos materiales también han demostrado una importante habilidad para decrecer la permeabilidad del hormigón, incrementando su resistencia al ataque de sulfatos y al ingreso de iones cloruros. Además, se puede reducir la retracción autógena y la retracción por secado (Díaz, 2010).

1.3.2.1 El metacaolín como material puzolánico

Dentro de las arcillas calcinadas, el metacaolín (MK) es el material puzolánico más estudiado y el único que existe en el mercado como un producto comercial. El MK, una puzolana de alta reactividad que se obtiene a partir de la calcinación bajo condiciones controladas de arcillas caoliníticas de alta pureza, ha demostrado un excelente potencial para, mezclado con el CP, mejorar significativamente la resistencia y la durabilidad del hormigón. Zhang y Malhotra (1995), en una extensa investigación a nivel macroscópico sobre la durabilidad de hormigones con un 10 % de reemplazo de MK, mostraron que el hormigón

con adición puzolánica superó a la serie control en los ensayos de resistencia a la compresión, a la flexión y a la tensión, módulo de elasticidad, retracción por secado y resistencia a la penetración de cloruros. Ambroise et al. (1994) determinaron que, para pastas con un 30 % de reemplazo del CP por MK, la distribución del tamaño de poros se desplaza hacia valores más pequeños, el contenido de CH en la pasta se reduce y se mantienen los valores de resistencia mecánica. Este autor propone que cementos mezclados con un contenido de hasta un 30 % de MK pueden ser una opción en países donde otros materiales puzolánicos son escasos.

1.4 Cementos base clínker - arcillas calcinadas - caliza

Sobre la base del aporte y las limitaciones de la incorporación de MCS en la formulación de cementos mezclados binarios, se han llevado a cabo investigaciones que combinan ventajas y desventajas de algunas adiciones, lo que ha dado lugar a nuevas generaciones de cementos ternarios, incluso cuaternarios. En años recientes, investigadores del Centro de Investigación y Desarrollo de Estructuras y Materiales (CIDEM) y la *École Polytechnique Federal de Lausanne* (EPFL), en Suiza, han trabajado en el desarrollo e introducción de un nuevo tipo de cemento de bajas emisiones al medio ambiente. Los resultados demuestran que hasta el 45 % de sustitución se obtienen resistencias mecánicas superiores al CP desde edades tempranas como los 7 días e incluso para sustituciones del 60 % se logra el 93 % del rendimiento con respecto al CP. El principio del nuevo cemento se basa en el mismo principio de De Weerd, t,

aprovechando la reacción sinérgica entre la alúmina presente en el metacaolín y el carbonato de calcio contenido en la caliza (Reyes, 2017).

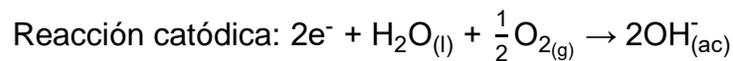
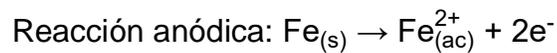
Según explica y cita Reyes (2017) en este tipo de aglomerantes la presencia de relativamente altas cantidades de iones CO_3^{2-} en el sistema, conduce a la reacción adicional de estos iones con las especies ricas en alúmina provenientes de la puzolana y del clínker, formando hemicarboaluminatos ($\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CH}_{0,5}\text{C}\bar{\text{C}}\text{O}_{0,5}\cdot\text{H}_{12}$) y monocarboaluminatos ($\text{C}_3\text{A}\cdot\text{C}\bar{\text{C}}\cdot\text{H}_{12}$) como principales productos de reacción. Estos productos de reacción pertenecen al tipo de fases AFm, pero donde los iones SO_4^{2-} son reemplazados total o parcialmente por los iones CO_3^{2-} en la estructura. Este tipo de fases se estabiliza en presencia de relativamente altas cantidades de alúmina reactiva y materiales fuente de iones CO_3^{2-} , como las calizas finamente molidas. Los iones SO_4^{2-} liberados en la formación de este tipo de fases, contribuyen a estabilizar la ettringita en la matriz cementicia con respecto a sistemas de CP. Tanto los carboaluminatos como la ettringita presentan baja densidad, por lo que contribuyen de manera muy eficiente al refinamiento de la estructura de poros, aún para altos volúmenes de sustitución de clínker. Este refinamiento de la estructura de poros logra una disminución de la permeabilidad del hormigón, disminuyendo así la posibilidad de ingreso de iones cloruro a la matriz porosa de hormigón y a su vez retardando una posible corrosión del acero de refuerzo de este.

1.5 Durabilidad

La durabilidad del hormigón puede definirse como la capacidad del hormigón para resistir la acción de la medio ambiente, el ataque químico y la abrasión, manteniendo sus propiedades de ingeniería deseadas (Portland Cement Association, 2018). Si es propiamente diseñado y producido para el ambiente en el cual debe servir, el hormigón es un material extremadamente durable. Si el diseño o la producción es inadecuado, se deteriorará. Existen algunos ambientes en los que ningún hormigón es duradero (Taylor, 1997).

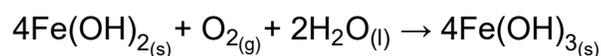
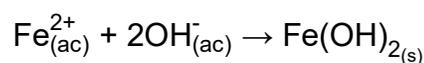
El hormigón es un material altamente alcalino (pH entre 12,6 y 13,8), principalmente debido a los hidróxidos de calcio, sodio y potasio presentes. Bajo estas condiciones de pH, el acero que se encuentra embebido dentro del hormigón forma espontáneamente una capa pasiva, que, aunque de pocos nanómetros de espesor presenta una acción protectora. Sin embargo, esta película puede ser destruida por agentes agresivos tales como los iones cloruros y/o el CO_2 , lo que produce una despasivación del acero de refuerzo. Durante la iniciación de la corrosión los agentes agresivos (CO_2 e iones cloruros) ingresan a la matriz cementicia. La duración de esta fase depende de la calidad y profundidad del recubrimiento de hormigón y la velocidad de penetración de los agentes agresivos. Luego en la propagación ocurre la destrucción de la capa pasiva del acero, y la corrosión ocurrirá únicamente si el agua y oxígeno están presentes en la superficie del refuerzo hasta que se alcanza un nivel inaceptable (Bertolini et al., 2004).

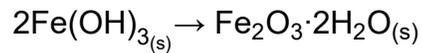
La corrosión del acero de refuerzo embebido en hormigón obedece a un proceso electroquímico. Para que se dé lugar a la corrosión se requiere la presencia de zonas anódicas, catódicas y un electrolito para formar una celda de corrosión (Ahmad, 2003). En esta se da un proceso de oxidación-reducción; la zona anódica corresponde al proceso de oxidación, donde hay una pérdida de electrones; a su vez la reacción catódica corresponde al proceso de reducción, donde los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados iones del electrolito, y se produce una ganancia de electrones (Mehta y Monteiro, 2006).



En el hormigón armado, la conexión metálica para el flujo de electrones del ánodo al cátodo se da en el mismo acero estructural, mientras que el hormigón toma la función de electrolito, el cual debe estar suficientemente húmedo para permitir la migración de iones, además es indispensable suficiente oxígeno para que se lleve a cabo el proceso catódico (López et al., 1991, Bertolini et al., 2004).

Los iones hidroxilo presentes en la reacción catódica reaccionan con Fe^{2+} y producen hidróxido de hierro(II) el cual a su vez reacciona con el oxígeno y el agua presente en el hormigón produciendo hidróxido de hierro(III); el último componente corresponde al óxido de hierro hidratado (Aguirre y Gutiérrez, 2013).

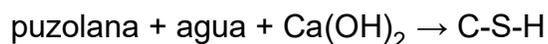




Estos productos férricos contribuyen al deterioro del hormigón. El hidróxido de hierro(III) incrementa el volumen del acero del refuerzo embebido (2 veces o más) y, por tanto, genera esfuerzos de tensión que producen agrietamientos en el hormigón. Cuando se produce el óxido de hierro(III) hidratado su volumen aumenta aún más, hasta 10 veces del volumen original. En esta etapa el hormigón se agrieta hasta que hay delaminación y deja expuesto el acero de refuerzo (Aguirre y Gutiérrez, 2013).

1.5.1 Uso de adiciones minerales del tipo puzolana para mitigar la corrosión del acero de refuerzo

La prevención de la corrosión del acero y otros tipos de fenómenos de deterioro empieza desde la fase de diseño, cálculos estructurales, selección de materiales y sus proporciones, preparación, compactación y curado. Dentro de las diversas alternativas para mitigar la corrosión el uso de las adiciones minerales, en especial puzolanas, que contienen sílice amorfa y componentes de alúmina es una de las alternativas más usadas. La reacción de estos materiales con la porlandita (hidróxido de calcio) y agua generan el gel C-S-H acorde a Sanjuán y Argiz (2012). Asimismo, contribuyen a reducir la permeabilidad y en consecuencia la durabilidad del hormigón endurecido se incrementa.



Entre las principales adiciones minerales se encuentran el humo de sílice (SF, siglas en inglés) de la cual sus pequeñas partículas rellenan los poros existentes

dando como resultado un hormigón menos permeable (Song et al., 2010). Shekarchi et al. (2009) afirman que el reemplazo del contenido de cemento por SF provee un hormigón con una baja permeabilidad a cloruros, sin embargo, el incremento del contenido de SF no resultó ser proporcional a la reducción del coeficiente de difusión de cloruros. Asimismo, se reporta que se reduce la capacidad de enlazar cloruros en la pasta de cemento endurecida debido a su bajo contenido de alúmina (Thomas et al., 2012).

Otra puzolana utilizada es la escoria granulada de alto horno (GBFS, siglas en inglés), Topçu y Boğa (2010) reportan en especímenes con 25 % de reemplazo de cemento por GBFS a 90 días de curado, además de altas resistencias a la compresión, una alta resistencia a la corrosión del acero. En general, los autores coinciden en que esta adición reduce la porosidad del hormigón y se da un refinamiento de poros, ofreciendo una resistencia importante a la entrada del ion cloruro (Chen et al., 2012). Este efecto, en la penetración de los cloruros se atribuye a la capacidad de enlazar cloruros (formación de Sal de Friedel) reduciendo así su coeficiente de difusión (Luo et al., 2003, Yiğiter et al., 2007, Chen et al., 2012).

La ceniza volante (FA , siglas en inglés) disminuye la permeabilidad del hormigón (Montemor et al., 2002, Choi et al., 2006, Dhir y Jones, 1999); igual que en el caso de las escorias, su efecto se atribuye a la capacidad de enlazar cloruros principalmente por su alto contenido de alúmina (Dhir y Jones, 1999). Ampadu et al. (1999) reportan que el reemplazo parcial de cemento por FA reduce el coeficiente de difusión de cloruros.

El metacaolín por su parte es un material obtenido de la calcinación de la arcilla caolinítica a temperaturas entre 500 °C a 800 °C (Díaz, 2010). La adición del MK ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) en el hormigón tiene ventajas, tales como incrementar la resistencia a compresión y flexión, reducir la permeabilidad, incrementar la resistencia a ataque químico, mejorar su laborabilidad, reducir la generación de eflorescencias, incrementar la durabilidad, entre otros (Olague et al., 2003, Sabir et al., 2001, Siddique y Klaus, 2009). La resistencia a la corrosión del acero de refuerzo aumenta con adiciones de MK del 10 % al 15 % aproximadamente (Batis et al., 2005, Parande et al., 2008). La presencia de MK reduce ampliamente la difusión de iones cloruro en hormigones adicionados (Scrivener et al., 2017b, Siddique y Klaus, 2009, Poon et al., 2006).

1.6 Ensayos de migración

Diversos ensayos de difusión acelerados han sido desarrollados para valorar la velocidad de transporte de cloruro en hormigón y evaluar la posibilidad de un fenómeno de corrosión en el acero de refuerzo, sobre la base de imponer un campo eléctrico a través del material. El campo eléctrico afecta a los iones de manera tal que migran en dirección al electrodo de carga opuesta. Los diversos métodos pueden ser clasificados en aquellos que parametrizan la velocidad de transporte durante el régimen de migración no estacionario, y los que lo hacen además en forma posterior durante régimen estacionario. Con altos gradientes de potencial eléctrico, la imposición del campo eléctrico supone el desarrollo de calor que incrementa la temperatura de la muestra. Entonces, la influencia de la

temperatura sobre la migración iónica limita el valor del gradiente de potencial que puede aplicarse. Los ensayos de migración son realizados usando celdas de dos compartimientos, separados por la muestra de hormigón. Entre el compartimiento anódico y el catódico se aplica un potencial eléctrico, produciendo un flujo de cloruro desde el compartimiento catódico, conteniendo cloruro, hacia el compartimiento anódico, con solución libre de cloruro o conteniendo agua destilada (Villagrán Zaccardi, 2012).

Dentro de estos métodos se encuentra el reportado en la norma NT Build 492, 1999 “*Concrete, mortar and cement-based repair materials: chloride migration coefficient from non-steady-state migration experiments*”, Fig.1.1.

El procedimiento determina la resistencia del hormigón a la penetración de cloruro cuando es sometido a un gradiente de potencial eléctrico. El proceso se desarrolla en estado no estacionario, y no se ha establecido una comparación fehaciente con métodos de ingreso de cloruro por difusión.

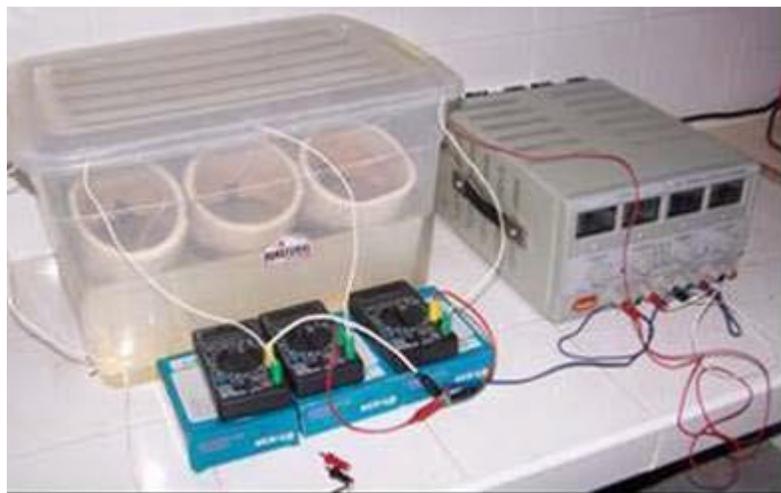


Figura 1.1. Representación del ensayo NT Build 492. Tomada de Villagrán Zaccardi (2012).

Otro ensayo muy conocido resulta ser el normalizado según la norma ASTM C 1202, 1997 “*Electrical Indication of Concrete’s Ability to Resist Chloride Ion Penetration*”, Fig.1.2. La base del método fue desarrollada por la *Federal Highway Administration* (FHWA, siglas en inglés) de Estados Unidos en 1981. La valoración del método consiste en determinar la cantidad de carga eléctrica que pasa a través de la muestra, Q_e (carga conducida), en un tiempo de 6 horas. Para ello, se aplica un gradiente de potencial de 60 V (Volts) y se determina la corriente que atraviesa una muestra cilíndrica saturada de 10cm x 5 cm, en diámetro y espesor, en intervalos regulares de tiempo.

Este método tuvo gran difusión, pero en la práctica resulta cuestionado en cuanto a su representatividad de la velocidad de ingreso de cloruro y a su carácter cualitativo. Entonces, este método queda marginado a la aplicación de criterios prescriptivos, y ofrece pocas ventajas respecto a otros parámetros como la velocidad de succión capilar, resistividad o penetración de agua a presión. Un limitante importante respecto a la representatividad del método surge del alto gradiente de potencial que utiliza. Este valor significa un desarrollo significativo de calor y consecuente aumento de la temperatura de la probeta de ensayo, aumentando el valor del resultado obtenido. De esta forma, hormigones con alta conductividad verán incrementada en mayor medida su temperatura, y, por lo tanto, también se acrecentará la velocidad de transporte de cloruro a través suyo. Por otro lado, la corriente que atraviesa la muestra es resultante del transporte de la suma de iones en la solución de poro y no solamente el cloruro. Esto representa diferencias significativas en casos en que se utilizan adiciones

minerales activas cuya acción puzolánica disminuye la carga iónica de la solución de poro (Villagrán Zaccardi, 2012).

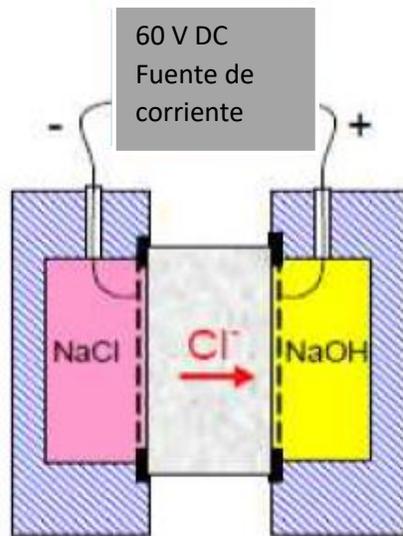


Figura 1.2. Diseño del Ensayo ASTM C1202.

El ensayo de migración para las propiedades de transporte de los materiales cementicios o también llamado “protocolo STADIUM”, desarrollado por SIMCO Technologies (SIMCO Technologies, 2011), es una versión modificada del procedimiento estándar ASTM C1202. Este protocolo consiste en monitorear la intensidad de corriente eléctrica pasada a través de un espécimen en un periodo de 14 días. En su esencia consiste en aplicar un apropiado potencial de corriente directa constante (entre 16 y 20 V cerca de los especímenes) por un suministro eléctrico. La celda catódica es llenada con una solución electrolítica conteniendo cloruro y conectada al electrodo negativo, mientras la celda anódica es llenada con una solución base y conectada al electrodo positivo. Alguna de las ventajas de este método sobre los demás es que el uso de valores bajos de potencial evita

posibles efectos negativos como consecuencia del incremento de la temperatura en la celda. Se ha demostrado que la temperatura ejerce un efecto sobre los coeficientes de difusión, así como también afecta las constantes de solubilidad (Samson y Marchand, 2007).

Capítulo 2. Materiales y métodos

Capítulo 2. Materiales y métodos

2.1 Preparación de muestras

Para este estudio se utilizaron dos diseños de hormigón de 35 Mpa, uno conteniendo CP y otro que contenía CP más la adición puzolánica LC² (LC3). Estos hormigones fueron elaborados en forma de probetas cilíndricas en la Empresa Constructora de Obras del Turismo, ECOT, Cayo Santa María. Las dosificaciones de estos hormigones se muestran en la Tabla 2.1 y 2.2.

Tabla 2.1. Dosificación de hormigones

Muestra	Cantidad de probetas	Fecha Hormigonado	Cemento Kg	LC ² Kg	Arena Purio Kg	Arena Arimao Kg
LC3	3	05/01/2019	350	90	885	-
P35	3	11/01/2019	450	-	-	680

Tabla 2.2. Continuación de la Tabla 2.1

Muestra	Gravilla Purio Kg	Granito Purio Kg	Agua L	Aditivo Sikaplast 9100 L	Extensión cm	a/c*
LC3	742	120	176	6.0	55	0.40
P35	520	375	178	3.5	53	0.40

*Relación agua/cemento

El LC² utilizado para la elaboración de estas probetas es el mismo que se produjo en la prueba industrial, realizada en la fábrica de cemento Siguaney entre diciembre de 2018 y enero de 2019. La arcilla utilizada para la elaboración de esta adición proviene del yacimiento Yaguajay, que se encuentra ubicado a 300 m al sur de la ciudad del mismo nombre en la provincia de Sancti Spíritus.

El material arcilloso está compuesto por 3 distintos tipos de arcillas, cada una con un contenido similar o superior al 40 % de caolinita. Estas arcillas fueron homogenizadas para obtener un único material. En la Tabla 2.3 se muestra la composición química y mineralógica del material homogenizado y en la Tabla 2.4 la dosificación del LC².

Tabla 2.3. Composición química y mineralógica del material homogenizado

%Si	%Al	%Fe	%Ca	%Mg	PPI*	% OH ⁻	% Caolinita	% Calcita
34.46	19.67	8.59	9.31	0.00	16.89	2.29	45.06	7.74

*Perdidas por ignición

Tabla 2.4. Composición del LC². Tomado de CIDEM (2019)

	Clínker	Arcilla Calcinada	Caliza	Yeso	Total	SO ₃
LC ² 2:1	0.00 %	62.50 %	30.00 %	7.50 %	100.00 %	2.90 %

La finura del LC² obtenido en la prueba industrial oscila entre el 87 % y el 99.3 %, pasando por un tamiz de 90 µm.

2.2 Ensayo de migración para las propiedades de transporte de los materiales cementicios, protocolo STADIUM. Metodología aplicada

Dentro de los ensayos que conforman en su totalidad al protocolo STADIUM, se encuentra el “ensayo de migración para las propiedades de transporte de los materiales cementicios”, el cual es una versión modificada de la norma ASTM C1202,1997.

Este método experimental nos permite evaluar la resistencia del espécimen de hormigón ante la transportación de iones cloruros, midiendo la intensidad de la corriente que llega al electrodo positivo de la celda y la diferencia de potencial que existe en las caras del espécimen, mediante un voltímetro digital durante 14 días, el equipamiento consiste en dos celdas acopladas mecánicamente por tornillos que le dan el ajuste que las impermeabiliza, ya que dentro de la celda catódica está la solución de $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de cloruro de sodio + $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de hidróxido de sodio y $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaOH en la celda anódica. En el centro entre estas dos celdas se encuentra el espécimen de hormigón sellado con silicona. En los extremos derecho e izquierdo de las celdas se encuentra la conexión de los electrodos con los cables que transmiten la carga de 16 V a 20 V, es posible obtener la estabilidad en el voltaje del sistema por una fuente que convierte la corriente alterna en directa. En la Fig. 2.1 “Ensayo de migración de iones” se muestran detalles de las celdas acopladas con el espécimen en el centro.

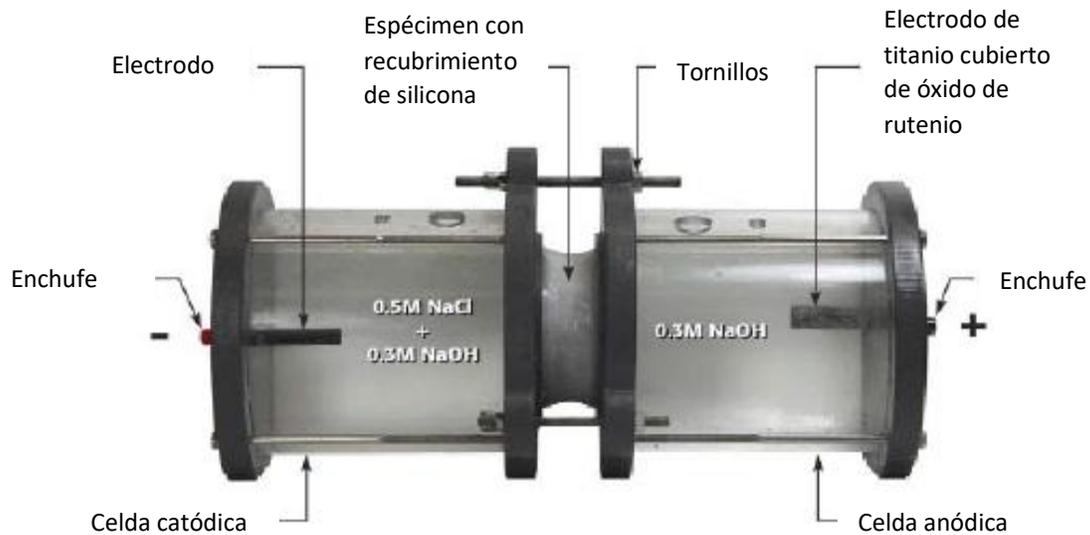


Fig. 2.1. Celda utilizada para el ensayo de migración. Tomado de SIMCO Technologies (2011)

Los especímenes fueron saturados al vacío durante 1 hora en una desecadora que contenía el volumen necesario de una disolución acuosa de NaOH de concentración $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ para cubrir los especímenes. Luego se desconectó la bomba y se cerró la llave de la desecadora y se mantuvo el vacío durante 18 horas. Posteriormente se secaron las superficies de los especímenes saturados con una tela limpia, se montó y selló cada espécimen entre los dos anillos de conexión usando silicona y sus superficies laterales fueron cubiertas con silicona (2mm a 3 mm de espesor). Seguido se colocaron los especímenes en un área bien ventilada y se cubrieron las superficies expuestas por alrededor de 2 horas con papel humedecido hasta que la silicona estuviese lo suficientemente seca como para manipularla. Se removió cualquier cantidad de silicona excedente de la superficie interior del espécimen a lo largo de los bordes del anillo, para obtener una máxima superficie de exposición. Se tomó en cuenta minimizar la

contaminación de las superficies expuestas por la silicona. Se montó el espécimen con los dos anillos entre las dos celdas. Se evitó la fuga de la solución aplicando grasa de vacío donde el anillo ensamblado está en contacto con las celdas. Se garantizó que los pernos estén bien apretados manteniendo unidas las dos celdas. Se llenaron las celdas con agua para comprobar que no hubiese fugas. Después de este paso de control se vertió el agua de las celdas y se quitó el agua excedente con un tejido fino y suave. Se rellenó la primera celda con la solución de NaOH con una concentración de $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Luego la otra celda se llenó con una mezcla de la solución de NaCl a una concentración de $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, con una solución de NaOH a una concentración de $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Cuando el sistema estuvo colocado y conectado a todos los electrodos de las celdas se conectó el sistema a la fuente de electricidad como se muestra en la Fig. 2.1. Se encendió la fuente de electricidad, y se ajustó la salida de potencial para obtener una diferencia de potencial de 16 V a 20 V a través de todos los especímenes. Se registró el potencial en los electrodos (V_e) y la diferencia de potencial a través del espécimen (V_c), para determinar el valor de V_c se introdujeron las puntas del voltímetro en los agujeros superiores de las celdas y estas tocaron el hormigón en cada caso. Se anotó las lecturas iniciales de intensidad de corriente (para una precisión de 0.1 mA) y el potencial a través del espécimen. Durante el primer día, se realizó la medición de la intensidad de corriente (I) y los potenciales V_e y V_c en la hora cero (comienzo de la prueba) y luego cada 4 horas durante el primer día. Durante el segundo día las mediciones se tomaron cada 8 horas, el tercero

cada 12 horas y luego cada 24 horas hasta completar un ciclo de 14 días de ensayo en total.

Una vez realizados todos los ensayos con los datos que se obtuvieron del paso de corriente a través de los especímenes, se calculó la carga conducida total (coulomb) y se correlacionaron estos valores con los datos de concentración de cloruro en la celda anódica obtenidos por potenciometría directa. La carga conducida total (coulomb) para cada muestra se calculó aplicando el método trapezoidal compuesto para determinar la carga (Ecuación 2.1 y 2.2). Este es el método empleado en la norma ASTM C1202 "*Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration*", 1997, pero en este caso con valores de h (intervalo de medición) diferente al establecido en la norma. Los valores de corriente para cada valor de tiempo fueron obtenidos por interpolación gráfica en las curvas correspondientes de Intensidad vs. tiempo.

$$\int_a^b f(x)dx = \frac{h}{2} [f(a) + 2 \sum_{k=1}^{n-1} f(x_k) + f(b)] \quad \text{Ecuación 2.1}$$

donde:

h=intervalo de medición (en segundos)

f(a)=primer valor de medición

f(x_k)=valores intermedios

f(b)=último valor de medición

$$h = \frac{b-a}{n} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

donde:

b=tiempo máximo

a=tiempo mínimo

n=número de mediciones

2.3 Determinación de la concentración de iones cloruro en la celda anódica

A modo de comprobar la variación de la concentración de iones cloruro durante el ensayo de migración y a su vez el grado de permeabilidad de estos hormigones respecto a los mismos, se decidió monitorear la variación de concentración de estos iones mediante potenciometría directa en la celda anódica, a los mismos tiempos que se determinaron los valores de intensidad de corriente. Para detectar el rango de trabajo del electrodo bajo estas condiciones se simuló el efecto matriz existente en esta, para lo que se utilizó una curva de calibración con distintas concentraciones de NaCl, en el espectro de $0.3 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ hasta $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en una solución $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de NaOH. Además, se realizó un blanco de NaOH 0.3 M para conocer las interferencias de inherentes a la alta alcalinidad. Luego de conocida la mínima concentración posible a detectar y los valores de potencial máximos a alcanzados obtenidos de una prueba realizada se seleccionó un rango de trabajo, del cual se obtuvo una curva la cual se sometió a determinados ensayo estadísticos como el ensayo de Grubbs para valores erráticos, el ensayo de falta de ajuste (*Lack of Fit*, según sus siglas en inglés) para evaluar la linealidad del método, además de otros como la significación estadística de la regresión, intercepto y pendiente y la repetibilidad de está utilizando el modelo de Horwitz.

2.4 Determinación de cloruros solubles en agua (libres), solubles en ácido (totales) y enlazados en las muestras de hormigón (sin ensayar y ensayadas)

Para esta determinación se utilizó una solución estándar de cloruro de sodio $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Para esto se secó previamente el NaCl de $105 \text{ }^\circ\text{C}$ a $110 \text{ }^\circ\text{C}$. La solución de nitrato de plata se preparó para una concentración aproximada de $0.0500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Esta se estandarizó potenciométricamente contra 5.00 mL de una solución estándar de NaCl $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, diluida hasta un volumen de 150 mL utilizando H_2O destilada.

La concentración exacta se calculó del promedio de las tres determinaciones de la manera siguiente:

$$N = \frac{0.50}{V} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

Donde:

N = concentración de la solución de AgNO_3

0.50 = cantidad de sustancia en mmol de NaCl

V = volumen de la solución de AgNO_3 , mL.

La extracción de polvo de las muestras de control y de las sometidas al ensayo de migración de iones cloruros, se realizó usando un torno. Antes y después de cada extracción se sometió a limpieza tanto la cuchilla, la bandeja donde se recolectó el polvo obtenido, así como el plato que sostenía la muestra. Luego estas muestras se pasaron por un tamiz No. 30.

Para la determinación de cloruros solubles en agua según la norma ASTM C 1218, 1999 “*Water-Soluble Chloride in Mortar and Concrete*”, primeramente se pesaron 10 g de muestra y se colocaron en un *beaker* de 250 mL. Se adicionaron 50 mL de H₂O, luego se cubrió con un vidrio reloj y se llevó a ebullición y se mantuvo ebulviendo durante 5 min. Después se dejó reposar por 24 h. Se filtró a vacío la solución con la muestra haciendo dos enjuagues con pequeñas porciones de agua tratando de que el volumen total del filtrado no excediera los 175 mL. Se transfirió el filtrado al *beaker* original. Se adicionaron 3 mL de HNO₃ (1:1, v/v), se cubrió el *beaker* con un vidrio reloj y se permitió reposar por 1 o 2 minutos. Posteriormente se calentó a ebullición el *beaker* y se removió de la plancha caliente después de ebullición por unos pocos segundos. A la muestra ya enfriada, cuidadosamente se adicionaron 2.00 mL de la solución estándar NaCl 0.05 mol·L⁻¹ y se valoró potenciométricamente. Se realizó un blanco usando 50 mL de H₂O y siguiendo el mismo procedimiento. Se corrigieron los resultados obtenidos en el análisis sustrayendo el blanco de la muestra.

Para la determinación de cloruros solubles en ácido según la norma ASTM C1152 “*Acid-Soluble Chloride in Mortar and Concrete*”, se pesaron 10 g de muestra y se colocaron en un *beaker* de 250 mL. Luego se dispersó la muestra en 75 mL de H₂O. Posteriormente se adicionaron lentamente 25 mL de HNO₃ (1:1, v/v) y se agitó con un agitador de vidrio, rompiendo cualquier grumo de la muestra. Se adicionaron 3 gotas de indicador metil naranja al *beaker* y se agitó. Luego se cubrió el *beaker* con un vidrio reloj y se permitió reposar de 1 a 2 minutos. Si la solución sobre los sólidos sedimentados no era de color rosa, se agregaba más

ácido nítrico gota a gota mientras se agitó hasta que quedara un color rosado o rojizo, luego se agregaron 10 gotas adicionales de ácido nítrico y se agitó. Después se calentó el *beaker* cubierto rápidamente a ebullición y se retiró de la plancha caliente. No se permitió que la muestra hirviera más de unos pocos segundos.

Se filtró la mezcla a vacío, enjuagando el *beaker* y el papel de filtro dos veces con pequeñas porciones de agua. Se transfirió el filtrado a un *beaker* de 250 mL y se enjuagó el kitasato una vez con agua. Se usó el *beaker* original para recoger el filtrado. A la muestra ya enfriada cuidadosamente se adicionaron 2.00 mL de la solución estándar de NaCl 0.0500 mol·L⁻¹ y se valoró potenciométricamente.

2.4.1 Cálculos de porcentaje de cloruro solubles en agua y ácido

Tanto para cloruros solubles en agua como en ácido, se utilizan la misma expresión para calcular el % de estos por masa de hormigón.

$$\text{Cl, \%} = \frac{3.545[(V_1 - V_2)C]}{m} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

donde:

V_1 = volumen en mL de la solución de AgNO₃ 0.05 mol·L⁻¹ usada en la valoración de la muestra (punto de equivalencia),

V_2 = volumen en mL de la solución de AgNO₃ 0.05 mol·L⁻¹ usada en la valoración del blanco (punto de equivalencia),

C = concentración exacta de la solución de AgNO₃ 0.05 mol·L⁻¹, y

M = masa de la muestra, g.

Capítulo 3. Presentación y análisis de los resultados

Capítulo 3. Presentación y análisis de los resultados

3.1 Ensayo de migración para las propiedades de transporte de los materiales cementicios, protocolo STADIUM

En la Fig 3.1 se muestra el comportamiento de la diferencia de potencial (V_e) aplicada por el potencióstato y de la diferencia de potencial entre las caras de los especímenes expuestas a las disoluciones anódica y catódica (V_c) en función del tiempo, para el hormigón fabricado con cemento portland P35 (P35) y para el fabricado además con la adición mineral LC^2 (LC3), donde los valores representados son el promedio de las determinaciones a dos muestras.

Se observa que la V_e aplicada a ambas muestras inicialmente es la misma y que en el transcurso del ensayo prácticamente no difieren. Se aprecia a simple vista que en el caso del parámetro V_c este es el prácticamente el mismo al comienzo del ensayo y luego no varía demasiado durante el ensayo para cada muestra.

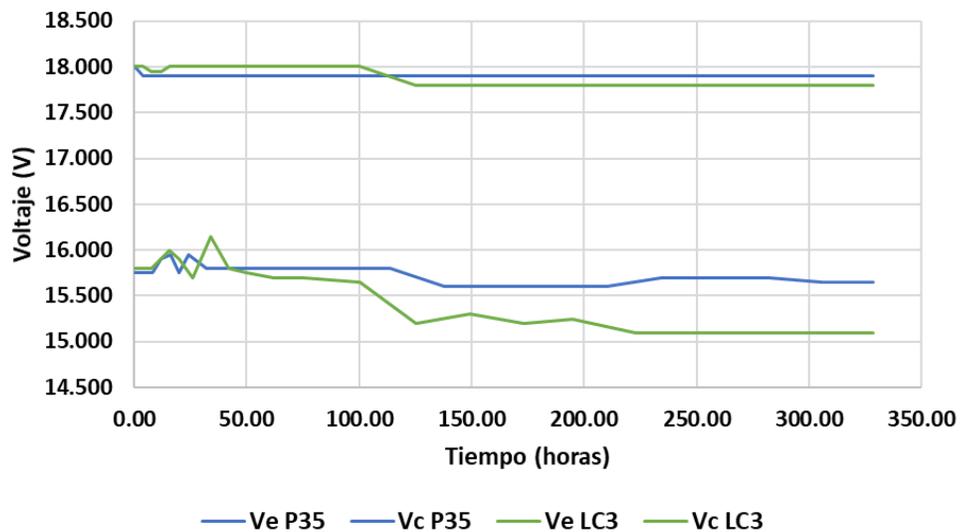


Fig. 3.1. Diferencia de potencial vs tiempo. Especímenes P35 y LC3.

De aquí concluimos que los cambios en la intensidad de corriente durante el ensayo están determinados solamente por cambios en el sistema, relacionados con la resistencia al proceso de migración, específicamente de los iones cloruro. La Fig. 3.2 muestra la variación de la intensidad de corriente durante el tiempo de ensayo para los especímenes P35 y LC3. En este gráfico se observa de manera general que la corriente disminuye lentamente hasta alcanzar un mínimo a las 40 horas de ensayo para los especímenes P35, mientras que para el caso de los especímenes LC3 esta disminución es mucho más marcada y el mínimo de corriente se alcanza a las 26.3 horas. A partir de este mínimo las intensidades de corriente de ambas tienen como comportamiento general aumentar. La caída inicial en la intensidad de corriente es un comportamiento típico de este ensayo de migración, debido a que en la interfase hormigón - solución catódica, la concentración de iones cloruro está aumentando, pero la concentración de iones hidroxilo está disminuyendo más rápidamente porque los iones hidroxilo son más móviles ($\Lambda_{\text{OH}^-} = 198 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $\Lambda_{\text{Cl}^-} = 76.31 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$) (W. M. Haynes, 2017). En la interfase hormigón - solución anódica los iones sodio y potasio existentes en la disolución de poro de los especímenes están siendo reemplazados por los iones sodio presentes en la solución anódica. El hecho de que los iones potasio tengan una mayor movilidad que los iones sodio ($\Lambda_{\text{K}^*} = 73.48 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $\Lambda_{\text{Na}^*} = 50.08 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$), provoca que en la interfase anódica se estén agotando los cationes ya que se están concentrando dentro del hormigón. Además, es conocido que, para el transporte unidimensional

incluso una capa delgada de material de baja conductividad puede tener un efecto dramático en la conductividad general. Como resultado neto, la fuerza iónica en ambos extremos de la muestra de hormigón disminuye, disminuyendo la conductividad general, lo que lleva a una reducción de la intensidad de corriente (Samson et al., 2003). Este valor mínimo de intensidad de corriente determina el tiempo que tardaron los iones cloruro en migrar a través de la matriz de hormigón hasta la celda anódica.

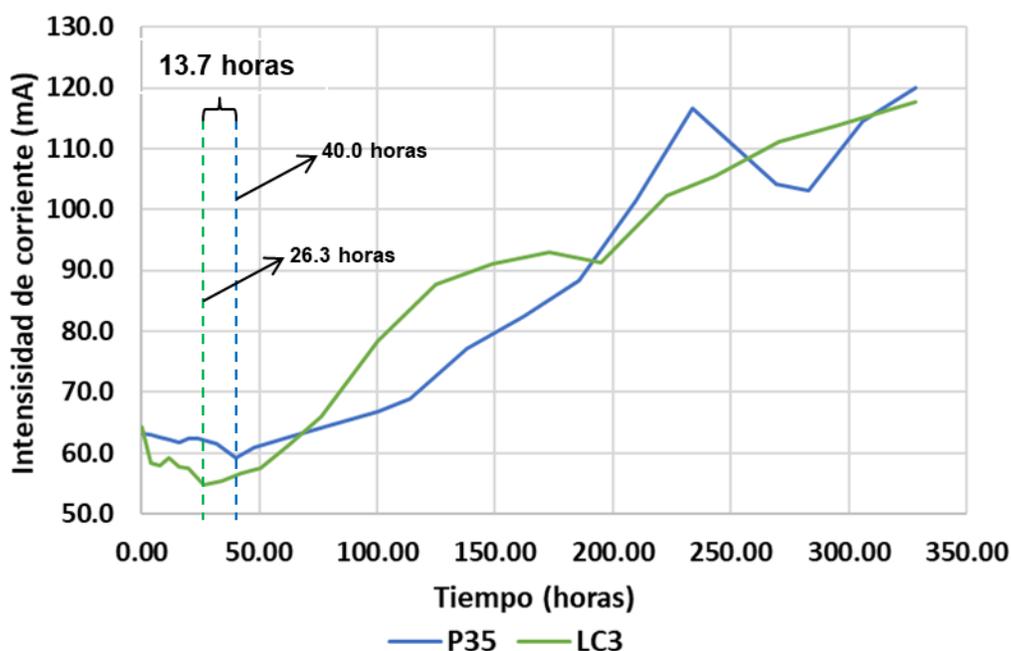


Fig. 3.2. Intensidad de corriente vs tiempo. Especímenes P35 y LC3.

Como se puede notar en la figura 3.2, los iones cloruro en los especímenes LC3 logran migrar hasta la celda anódica 13.7 horas antes que en el caso de los especímenes P35, lo que representa una mayor permeabilidad a los iones cloruro en los especímenes LC3. Luego que estos iones comienzan a llegar a la celda

anódica la intensidad de corriente aumenta progresivamente pues aumenta la fuerza iónica en la disolución anódica y la conductividad general.

Tabla 3.1. Carga conducida (coulomb)

	P35	LC3
Q (coulomb)	94 910 400.00	97 588 800.00

Los resultados de la Tabla 3.1 indican una mayor carga conducida para los especímenes de LC3, lo que ratifica una mayor permeabilidad de estos hormigones respecto a los fabricados con P35. Los resultados tanto de las curvas de intensidad de corriente como los de carga conducida son inesperados según reportes de estudios anteriores, donde se evalúa la permeabilidad del ion cloruro en hormigones fabricados empleando estos sistemas ternarios, compuestos por cementos base clínker - arcillas calcinadas – caliza, y donde ha quedado demostrado que estos sistemas presentan curvas de intensidad de corriente con menor área bajo la curva (menos coulomb), y comportamientos significativamente diferentes que en el caso de hormigones confeccionados con cemento portland tradicional. La posible causa de que estos resultados sean inesperados, puede ser debido a que inicialmente las muestras LC3 desde su fabricación, poseían un 20.4 % de contenido de iones cloruro más que las muestras P35 en su composición inicial, lo que pudo claramente haber afectado los resultados del ensayo de migración. Se habla de resultados inesperados pues en estos sistemas ternarios la tortuosidad, término relacionado con la distribución del tamaño de poros se desplaza hacia valores más pequeños (Ambroise et al.,

1994), siendo más refinada la estructura de poros, obteniéndose como resultado menores coeficientes de difusión para el ion cloruro y por ende una menor permeabilidad a estos iones que en sistemas tradicionales compuestos solamente por cemento portland (Martirena et al., 2018, Vizcaíno, 2014).

3.2 Determinación de la concentración de iones cloruro en la celda anódica

Para la determinación de la concentración de iones cloruro en la celda anódica se realizó un estudio previo atendiendo al alto pH y las posibles interferencias que los iones hidroxilo podría crear en la determinación por potenciometría directa. Luego de realizado el estudio se conoció que estas altas concentraciones de iones hidroxilo provocan interferencias en las lecturas de potencial, fundamentalmente en las primeras horas de ensayo donde la concentración de iones cloruro es baja (Pargar et al., 2015, Femenias et al., 2016). La interferencia surge debido a la siguiente reacción en las cercanías del electrodo:



Por esta razón se decidió primeramente determinar el rango de trabajo del electrodo. Para esto se preparó una curva de 10 patrones de NaCl en una solución acuosa $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaOH para simular las condiciones de la celda anódica donde se realizó la determinación. Las concentraciones de los patrones fueron $0.0001\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $0.0034\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $0.0067\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $1\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $5.5\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $10\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $340\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $670\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $1000\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ y $3000\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. En la Fig. 3.3 se observa la curva obtenida, donde se evidencia la falta de sensibilidad del electrodo de trabajo, por debajo

de una concentración de $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de NaCl en una solución acuosa de NaOH $0.3000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. En la Tabla 3.2 se muestran las lecturas de potencial del blanco de NaOH $0.3000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, realizado para determinar la mínima concentración posible a determinar en estas condiciones.

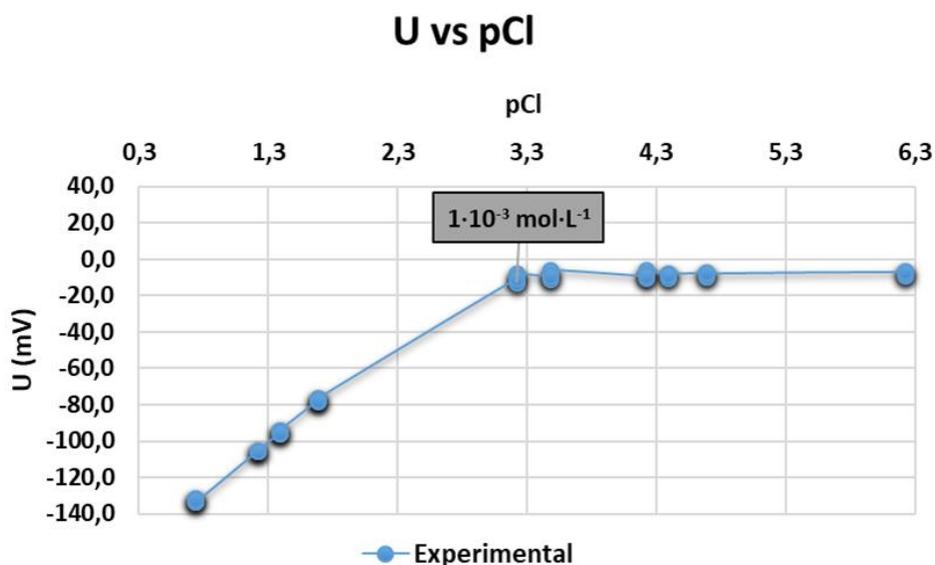


Fig. 3.3. Curva para determinar rango de trabajo lineal del electrodo.

Tabla 3.2. Valores de potencial. Blanco NaOH.

Blanco NaOH ($0.3000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	U (mV)
Réplica 1	-14.5
Réplica 2	-13.8
Réplica 3	-14.0
Réplica 4	-13.9
Réplica 5	-15.0

Conocido el valor mínimo posible a detectar se realizó una curva de calibración según los resultados obtenidos de una prueba que se realizó con el fin de conocer el alcance aproximado de los potenciales de Cl^- durante el tiempo de ensayo. Los valores de concentración de NaCl para la elaboración de esta curva son $0.0041 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (P1), $0.0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (P2), $0.0325 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (P3), $0.0550 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (P4), $0.0775 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (P5) y $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (P6).

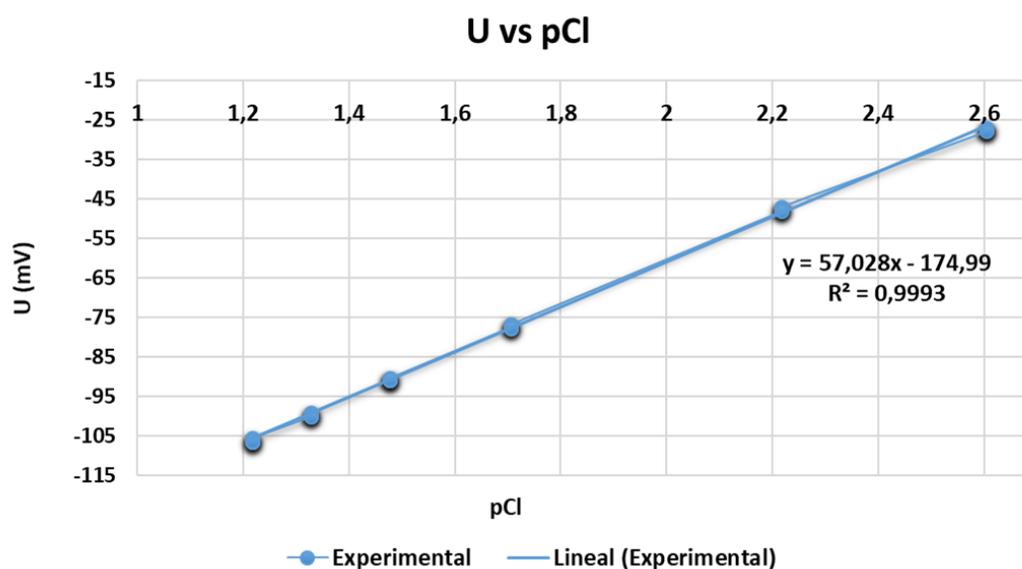


Fig. 3.4. Curva de calibración de NaCl usada en potenciometría.

Los valores de potencial obtenidos fueron sometidos a una serie de ensayo estadísticos. Primeramente, se comprobó si existían valores atípicos. Para esto se utilizó la prueba de Grubbs, de la cual se determinó que no existían valores atípicos, pues todos los $G_{\text{máx}}$ y $G_{\text{mín}}$ calculados eran menores que el crítico.

Tabla 3.3. Ensayo de Grubbs para valores atípicos.

Patrones	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4	Réplica 5	Gmáx	Gmín
P1	-27.6	-27.0	-27.4	-27.4	-27.8	1.483	1.214
P2	-46.9	-47.2	-47.6	-47.8	-48.0	1.342	1.118
P3	-76.7	-76.7	-77.7	-77.2	-77.4	1.002	1.275
P4	-90.3	-90.6	-90.9	-90.8	-90.6	1.477	1.129
P5	-99.0	-99.5	-99.6	-99.7	-100.0	1.536	1.206
P6	-105.5	-105.9	-106.4	-106.4	-106.3	1.524	0.762

* $G_{crit (n=5)} = 1.715$.

En segundo lugar, para determinar si el coeficiente de correlación era significativo se calculó la t de student según la Ecuación 3.2, obteniendo que $t_{(calc)} = 198.256$ y esta se comparó con la t de student tabulada para dos colas y $n = 30$, la cual es $t_{(28; 0,05)} = 2,04$. Las hipótesis para esta prueba son $H_0 =$ no existe correlación entre el pCl y el potencial U y $H_1 =$ existe correlación entre el pCl y el potencial U. El valor de $t_{(calc)} > t_{(tab)}$ por lo que se rechaza la hipótesis nula y se concluye que existe una correlación significativa entre el pCl y el potencial U.

$$t = \frac{|r| \cdot \sqrt{n - 2}}{\sqrt{1 - r^2}} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

En tercer lugar, se determinó la significación estadística de la pendiente y el intercepto. En el caso de la pendiente las hipótesis son $H_0:$ pendiente = 0 y $H_1:$ pendiente \neq 0. El valor de p obtenido es mucho menor que 0.05 por lo que se rechaza la hipótesis nula y se asume que la pendiente es significativamente diferente de cero, Tabla 3.4. En el caso del intercepto las hipótesis son $H_0:$ intercepto = 0 y $H_1:$ intercepto \neq 0. El valor de p es también mucho menor que

0.05 por lo que se rechaza la hipótesis nula y se concluye que el intercepto no pasa por el origen de coordenadas, Tabla 3.5.

Tabla 3.4. Resultados de la prueba para la significación estadística de la pendiente.

Significación estadística de la pendiente		
Pendiente	<i>b</i>	57,0 ± 0,6
Valor de la probabilidad	<i>p</i>	6.41·10 ⁻⁵²

Tabla 3.5. Resultados de la prueba para la significación estadística del intercepto.

Significación estadística del intercepto		
Intercepto	<i>a</i>	-175,0 ± 0,6
Valor de la probabilidad	<i>p</i>	1.2825·10 ⁻⁴⁵

En cuarto lugar, se realizó la prueba de linealidad de “falta de ajuste” (LOF, siglas en inglés de Lack of Fit), donde las hipótesis son $H_0: U \neq \beta_0 + \beta_1 \cdot pCl$ y $H_1: U \beta_0 + \beta_1 \cdot pCl$. El valor de $F_{(calc)} > F_{(0.05;4;24)}$ por lo que se procede a rechazar la hipótesis nula concluyendo que la regresión de esta función no es lineal. Aun considerando que la función no era lineal se decidió utilizar, debido a la poca curvatura de la curva y el alto coeficiente de correlación, por lo que se asumió que podría ser utilizada para los fines del trabajo.

Por último, en la Tabla 3.6 se muestran los resultados de la concentración de iones cloruro obtenidos para el estudio de la repetibilidad sobre la base de 5 mediciones. Se determinó el coeficiente de variación de la repetibilidad para cada

nivel, obteniendo valores menores al coeficiente de variación de la repetibilidad crítico para los 3 casos, estos valores del coeficiente de variación crítico son 0.3 veces el valor estimado de la reproducibilidad mediante la función de Horwitz.

Tabla 3.6. Repetibilidad.

c (Cl ⁻) media	C.V Repetibilidad (%)	C.V Repetibilidad crítico (%)
Nivel bajo (0.0026 mol·L ⁻¹)	1.20	2.44
Nivel medio (0.0332 mol·L ⁻¹)	0.93	1.66
Nivel alto (0.0476 mol·L ⁻¹)	1.47	1.57

La Fig. 3.5 muestra la variación de la concentración de iones cloruro en la celda anódica del ensayo durante el tiempo de duración de este para los especímenes P35 y LC3. En este gráfico se observa de manera general que las concentraciones de iones cloruro se mantiene constante inicialmente para ambas muestras, y luego estas concentraciones comienzan a aumentar, en el caso de los especímenes P35 sobre las 40 horas de ensayo, mientras que para los especímenes LC3 la concentración comienza a aumentar sobre las 26.3 horas. A partir de este momento las concentraciones de iones cloruro de ambas muestras aumentan como comportamiento general. En el caso de los especímenes P35 ocurre un aumento de la concentración sobre las 233.8 horas, luego de la cual ocurre una disminución hasta las 269.5 horas. En el caso de los

especímenes LC3 no se observa este comportamiento. Para este comportamiento no se encontraron estudios reportados luego de una revisión bibliográfica y se desconoce su posible causa, también existe la posibilidad de ser un error en la determinación que no se puede descartar por solo haber podido realizar 2 réplicas. Finalmente, las concentraciones siguen aumentando hasta el acabar el ensayo. Para los hormigones LC3 el tiempo al cual comienza a aumentar la concentración de iones cloruro en la celda anódica es 13.7 horas menor que para los especímenes P35, lo cual muestra una mayor permeabilidad de los hormigones LC3, además la concentración de iones cloruro para los hormigones LC3 es mayor durante todo el tiempo de ensayo, y la concentración final de estos hormigones un 6.13 % mayor que para el caso de los hormigones P35.

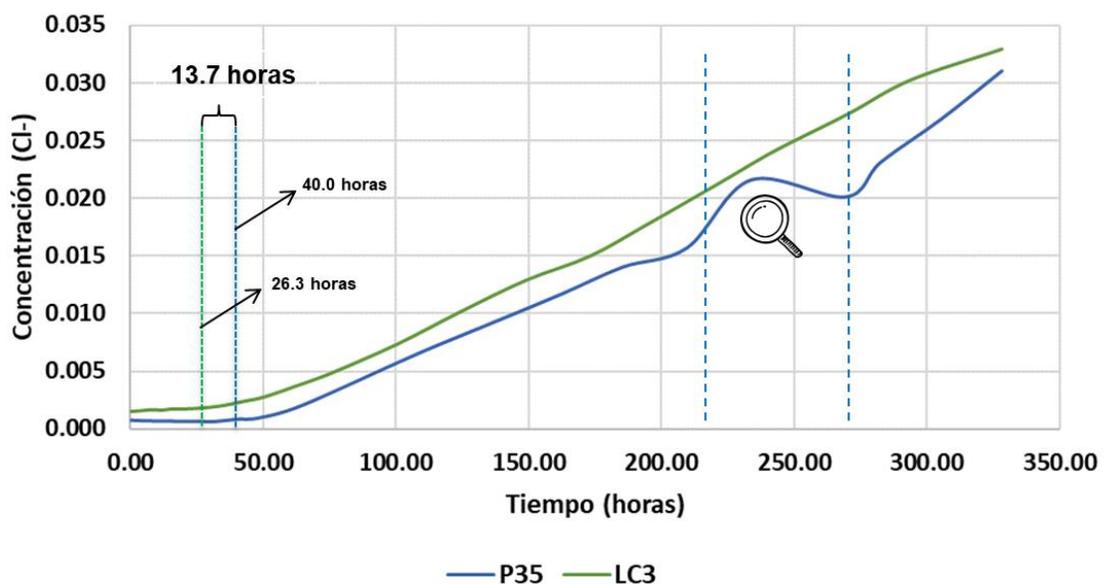


Fig. 3.5. Concentración de iones cloruro en la celda anódica vs tiempo.

Especímenes P35 y LC3.

Los tiempos para los cuales las concentraciones de iones cloruro comienzan a aumentar en ambos casos, son los mismos tiempos para los cuales se obtienen los mínimos de intensidad de corriente en el período de las primeras horas de ensayo (Fig.3.2). Lo anterior demuestra la relación existente entre el incremento de la intensidad de corriente y el aumento de la concentración de iones cloruro en la celda anódica. La mayor concentración de iones cloruro para los especímenes LC3 que se determina en la celda anódica pudiera deberse como se mencionó anteriormente, al factor de una mayor concentración de iones cloruro en la composición original de estas muestras, además de que la cantidad de iones no enlazados en los hormigones LC3 era mayor también, de aquí que existiese una mayor cantidad de iones disponibles que pudieron haber migrado, contribuyendo así a un mayor aumento de la concentración final de iones Cl^- en la celda anódica para las muestras LC3.

Este resultado junto al obtenido del análisis de la Fig. 3.2 muestran una mayor permeabilidad a los iones cloruro en los especímenes LC3 que en los especímenes P35, y como se explicó anteriormente estos resultados son inesperados.

3.3 Determinación de cloruros totales, no enlazados y enlazados en muestras de hormigón P35 y LC3

En la Tabla 3.7 se muestran los resultados de las determinaciones de cloruro realizadas a las muestras de hormigón antes y después de realizarle la prueba de migración de iones.

Tabla 3.7 Porcentaje de cloruro en las muestras de hormigón P35 y LC3.

Cl, %					
Especie de cloruro	Antes del ensayo		Después del ensayo		Δ Comparación
	P35	LC3	P35	LC3	% LC3/P35
No enlazados	0.0020	0.0024	0.1627	0.1448	88.6
Enlazados	0.0034	0.0041	0.0115	0.0167	155.6
Totales	0.0054	0.0065	0.1742	0.1615	91.8

Los especímenes LC3 logran enlazar un 55.6 % más de iones cloruro respecto a especímenes P35, lo que prueba la capacidad de estos sistemas ternarios para enlazar iones cloruro, y así de este modo poder retrasar el efecto corrosivo de estos iones sobre el acero de refuerzo. Como se mencionó anteriormente esto se debe a la mayor capacidad enlazante que poseen estos cementos ternarios, la cual está estrechamente relacionada con la reacción de las fases ricas en hierro y aluminio con los iones cloruro formando productos conocidos como sal de Friedel y sal de Kuzel.

El hecho de que las muestras LC3 tuviesen mayor contenido de cloruro inicialmente como se presentó anteriormente puede estar relacionado con que estas muestras fueron fabricadas en el Cayo Santa María, donde los áridos están expuestos al aerosol marino y pudiesen haberse contaminado, además de que en la dosificación de los hormigones LC3 se utilizó un 30 % de áridos más que en el caso de los hormigones P35. También se conoce que los áridos utilizados para la elaboración de los especímenes P35 y LC3 son distintos, siendo este factor junto a los demás probables causas que provocaron que los especímenes LC3 estuvieran más contaminados y no lograran alcanzar la baja porosidad y

permeabilidad característica de hormigones realizados con este tipo de sistemas ternarios.

Conclusiones

1. Se aprecian comportamientos semejantes entre los hormigones fabricados con la adición mineral LC² y sin esta, en cuanto a los valores de intensidad de corriente determinados por el ensayo de migración, presente en el protocolo STADIUM. El hecho de que el comportamiento de los hormigones que poseían la adición mineral LC² no fuera el esperado según la literatura, pudiera estar relacionado con el mayor contenido de cloruros presentes inicialmente en estas muestras.
2. Se observa una correlación entre el aumento de la concentración de iones cloruro en la celda anódica y el incremento de la intensidad de corriente total, tanto para los hormigones fabricados con cemento portland P35 como para los fabricados además con la adición mineral LC².
3. La presencia de LC², con mayor cantidad de fases que aportan Al y Fe, le confieren al hormigón una mayor capacidad de enlazar cloruros.
4. El uso de la potenciometría directa resulta eficaz para verificar el estado de la migración de los iones cloruro durante el ensayo.

Recomendaciones

1. Profundizar en las variaciones de la concentración de iones cloruro observadas en los especímenes P35 luego de las 200 horas de ensayo.

Bibliografía

1. AGUIRRE, A. M. y GUTIÉRREZ, R. M. D. 2013. Durabilidad del hormigón armado expuesto a condiciones agresivas. *Materiales de la Construcción*, 63, 7-38.
2. AHMAD, S. 2003. Reinforcement corrosion in concrete structures, its monitoring and service life prediction-a review. *Cement and Concrete Composites*, 25, 459-471.
3. AMBROISE, J., MAXIMILIEN, S. y PERA, J. 1994. Properties of Metakaolin blended cements. *Advanced Cement Based Materials*, 1, 161-168.
4. AMPADU, K. O., TORII, K. y KAWAMURA, M. 1999. Beneficial effect of fly ash on chloride diffusivity of hardened cement paste. *Cement and Concrete Research*, 29, 585-590.
5. ANTONI, M., ROSSEN, J., F. MARTIRENA y SCRIVENER, K. 2012. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. *ELSEVIER*, 42, 1579-1289.
6. ASTM INTERNATIONAL 2004. Standard Test Method for Acid-Soluble Chloride in Mortar and Concrete. West Conshohocken: ASTM.
7. ASTM INTERNATIONAL 2014a. Standard Terminology Relating to Hydraulic Cement. West Conshohocken: ASTM.
8. ASTM INTERNATIONAL 2014b. Standard Terminology Relating to Hydraulic Cement. West Conshohocken: ASTM.
9. ASTM INTERNATIONAL 2015a. Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Concrete. West Conshohocken: ASTM.
10. ASTM INTERNATIONAL 2015b. Standard Test Method for Water-Soluble Chloride in Mortar and Concrete. West Conshohocken: ASTM.
11. BATAIS, G., PANTAZOPOULOU, P., TSIVILIS, S. y BADOGIANNIS, E. 2005. The effect of metakaolin on the corrosion behavior of cement mortars. *Cement & Concrete Composites*, 27, 125-130.
12. BERGAYA, F., THENG, B. K. G. y LAGALY, G. (eds.) 2006. *Handbook of Clay Science*, Oxford and Amsterdam: Elsevier.
13. BERTOLINI, L., ELSENER, B., PEDEFERRI, P. y POLDER, R. 2004. *Corrosion of Steel in Concrete*.
14. BRITISH STANDARDS INSTITUTE 2004. BS EN 206-1:2000. *Concrete —Part 1: Specification, performance, production and conformity*. London: BSI.
15. BROWN, G. 1961. *The X-ray Identification and Clay Structures of Clay Minerals 2nd edition*, Jarrold&Sons.
16. BU, Y., SPRAGG, R., VILLANI, C. y WEISS, J. 2014. The influence of accelerated curing on the properties used in the prediction of chloride ingress in concrete using a Nernst–Planck approach. *Construction and Building Materials*, 66, 752-759.
17. BU, Y. y WEISS, J. 2014. The influence of alkali content on the electrical resistivity and transport properties of cementitious materials. *Cement & Concrete Composites*, 51, 49-58.
18. CASTAÑEDA VALDÉS, A., DÍAS BRITO, N., GONZÁLES MELLOR, E., MARTÍNEZ HERNÁNDEZ, M. y CORVO PÉREZ, F. 2005. Influencia de la penetración de Iones Cloruros en el Hormigón Armado a diferentes relaciones Agua/Cemento y Condiciones de Exposición. *Revista CENIC. Ciencias Químicas*, 36.
19. CHEN, H.-J., HUANG, S.-S., TANG, C.-W., MALEK, M. A. y EAN, L.-W. 2012. Effect of curing environments on strength, porosity and chloride ingress resistance of blast furnace slag cement concretes: A construction site study. *Construction and Building Materials*, 35, 1063-1070.

20. CHOI, Y.-S., KIM, J.-G. y LEE, K.-M. 2006. Corrosion behavior of steel bar embedded in fly ash concrete. *Corrosion Science*, 48, 1733-1745.
21. CIDEM 2019. Prueba Industrial de Producción de Cemento de Bajo Carbono LC3.
22. CONCIATORI, D., GRÉGOIRE, É., SAMSON, É., MARCHAND, J. y CHOUINARD, L. 2013. Statistical analysis of concrete transport properties. *Materials and Structures*, 47, 89-103.
23. CONCRETE BRIDGE DEVELOPMENT GROUP. *Benefits of Concrete* [En línea]. Disponible en: <http://www.cbdg.org.uk/intro4.asp> [Accedido 15/03/2019].
24. CSIZMADIA, J., BALÁZS, G. y TAMÁS, F. D. 2001. Chloride ion binding capacity of aluminoferrites. *Cement and Concrete Research*, 31, 577-588.
25. DHANDAPANI, Y., SAKTHIVEL, T., SANTHANAM, M., GETTU, R. y PILLAI, R. G. 2018. Mechanical properties and durability performance of concretes with Limestone Calcined Clay Cement (LC3). *Cement and Concrete Research*, 107, 136-151.
26. DHIR, R. K. y JONES, M. R. 1999. Development of chloride-resisting concrete using fly ash. *Fuel*, 78, 137-142.
27. DÍAZ, A. A. 2010. *Obtención de un material puzolánico de alta reactividad a partir de la activación térmica de una fracción arcillosa multicomponente*. Tesis doctoral, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas.
28. FEMENIAS, Y. S., ANGST, U., CARUSO, F. y ELSENER, B. 2016. Ag/AgCl ion-selective electrodes in neutral and alkaline environments containing interfering ions. *Materials and Structures*, 49, 2637–2651.
29. FERNANDEZ, R., MARTIRENA, F. y SCRIVENER, K. L. 2010. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. *ELSEVIER*, 41, 113-122.
30. FLOREA, M. V. A. y BROUWERS, H. J. H. 2012. Chloride binding related to hydration products Part I: Ordinary Portland Cement. *Cement and Concrete Research*, 42, 282–290.
31. LÓPEZ, W., FELIU, S., J. GONZÁLEZ, J. y ANDRADE, M. C. 1991. La importancia del curado en el comportamiento posterior frente a la corrosión de las estructuras de hormigón armado. *Materiales de la Construcción*, 41, 5-17.
32. LUO, R., CAI, Y., WANG, C. y HUANG, X. 2003. Study of chloride binding and diffusion in GGBS concrete. *Cement Concrete Researches*, 33.
33. MARTIRENA, J. 2004. Una alternativa ambientalmente compatible para disminuir el consumo de aglomerantes de clinker de cemento Portland: el aglomerante cal-puzolana como adición mineral activa. *Universidad Central Marta Abreu de las Villas*.
34. MARTIRENA, J. F., VIZCAÍNO, L. M., ANTONI, M. G., HENOCQ, P., ALUJAS, A. y SCRIVENER, K. L. 2018. Durability of reinforced concrete made with low clinker, ternary blend cement. *XIII Conference on Durability of Building Materials and Components*.
35. MEHTA, P. K. y MONTEIRO, P. J. M. 2006. *Concrete Microstructure, Properties, and Materials*.
36. MONTEMOR, M. F., CUNHA, M. P., FERREIRA, M. G. y SIMÕES, A. M. 2002. Corrosion behaviour of rebars in fly ash mortar exposed to carbon dioxide and chlorides. *Cement and Concrete Composites*, 24, 45-53.
37. MULLER, C. J. 2003. Pozzolanic activity of natural clay minerals with respect to environmental geotechnics. *SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH*.
38. NADESAN, M. S. y DINAKAR, P. 2018. Influence of type of binder on high-performance sintered fly ash lightweight aggregate concrete. *Construction and Building Materials*, 176, 665-675.

39. OLAGUE, C., WENGLAS, G. y CASTRO, P. 2003. Influencia de los álcalis provenientes de fuentes distintas al cemento en la evolución de la reacción álcali-sílice. *Materiales de la Construcción*, 53, 271-272.
40. PARANDE, A. K., RAMESH BABU, B., ASWIN KARTHIK, M., DEEPAK KUMAAR, K. K. y PALANISWAMY, N. 2008. Study on strength and corrosion performance for steel embedded in metakaolin blended concrete/mortar. *Construction and Building Materials*, 22, 127-134.
41. PARGAR, F., KOLEVA, D., COPUROGLU, O., KOENDER, E. y BREUGEL, K. V. 2015. EVALUATION OF Ag/AgCl SENSORS FOR IN-SITU MONITORING OF FREE CHLORIDE CONCENTRATION IN REINFORCED CONCRETE STRUCTURES. *Young Researchers' Forum II: Construction Materials*. London, UK: University College London.
42. PÉREZ CARRAND, S. 2018. *Cemento, ladrillo y arena...¿cuánto tenemos?* [En línea]. Disponible en: <http://www.granma.cu/cuba/2018-08-02/cemento-ladrillo-y-arenacuanto-tenemos> [Accedido 18/02/2019].
43. POON, C. S., KOU, S. C. y LAM, L. 2006. Compressive strength, chloride diffusivity and pore structure of high performance metakaolin and silica fume concrete. *Construction and Building Materials*, 20, 858-865.
44. PORTAND CEMENT ASOCIATION. 2018. *Durability* [En línea]. Disponible en: <http://www.cement.org/learn/concrete-technology/durability> [Accedido 30/04/2019].
45. REYES, R. S. A. 2017. *POTENCIALIDADES DE ARCILLAS CAOLINÍTICAS CUBANAS PARA LA OBTENCIÓN DE MATERIALES CEMENTICIOS SUPLEMENTARIOS*. Tesis Doctoral, UNIVERSIDAD CENTRAL MARTA ABREU DE LAS VILLAS.
46. ROGER S. ALMENARES, LENG M. VIZCAÍNO, SALVADOR DAMAS, ANTONI MATHIEU, ADRIAN ALUJAS y FERNANDO MARTIRENA 2017. Industrial calcination of kaolinitic clays to make reactive pozzolans. *ELSEVIER*, 6, 225-232.
47. SABIR, B. B., WILD, S. y BAI, J. 2001. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. *Cement & Concrete Composites*, 23, 441-454.
48. SAMSON, E. y MARCHAND, J. 2007. Modeling the effect of temperature on ionic transport in cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 37, 455-468.
49. SAMSON, E., MARCHAND, J. y SNYDER, K. A. 2003. Calculation of ionic diffusion coefficients on the basis of migration test results. *Materials and Structures*, 36, 156-165.
50. SANJUÁN, M. A. y ARGIZ, C. 2012. La nueva norma europea de especificaciones de cementos comunes UNE-EN 197-1:2011. *Materiales de la Construcción*, 62, 425-430.
51. SCRIVENER, K. 2017. Cement Chemistry and Sustainable Cementitious Materials.[Video] Disponible en: <https://courses.edx.org/courses/course-v1:EPFLx+cementX+3T2018/courseware/b97676e54fa34c038d1429ab8c0aee66/ee3f5777a7484ad588c361f1b9ad8e27/?child=first> [Revisado 28/04/2019].
52. SCRIVENER, K., MARTIRENA, F., BISHNOI, S. y MAITY, S. 2017a. Calcined clay limestone cements (LC3). *ELSEVIER*, 114, 49-56.
53. SCRIVENER, K., MARTIRENAB, F., BISHNOIC, S. y MAITYD, S. 2017b. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. *Cement and Concrete Research*, 114, 441-454.
54. SHEKARCHI, M., RAFIEE, A. y LAYSSI, H. 2009. Long-term chloride diffusion in silica fume concrete in harsh marine climates. *Cement and Concrete Composites*, 31, 769-775.
55. SHI, C. y R.L. DAY 2001. Comparison of different methods for enhancing reactivity of pozzolans. *Cement and Concrete Research*, 31, 813-818.
56. SIDDIQUE, R. y KLAUS, J. 2009. Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review. *Applied Clay Science*, 43, 392-400.

57. SIMCO TECHNOLOGIES 2011. Laboratory Certification Protocol. *Migration test for ion transport properties of cementitious materials*.
58. SONG, H.-W., PACK, S.-W., NAM, S.-H., JANG, J.-C. y SARASWATHY, V. 2010. Estimation of the permeability of silica fume cement concrete. *Construction and Building Materials*, 24, 315-321.
59. STATISTA. 2019. *Major countries in worldwide cement production from 2012 to 2017 (in million metric tons)* [En línea]. The Statistics Portal. Disponible en: <https://www.statista.com/statistics/267364/world-cement-production-by-country/> [Accedido 18/02/2019].
60. TAYLOR, H. F. W. 1997. *Cement Chemistry*, London, Thomas Telford Publishing.
61. THOMAS, M. D. A., HOOTON, R. D. y SCOTT, A. Z., H., 2012. The effect of supplementary cementitious materials on chloride binding in hardened cement paste. *Cement Concrete Researches*, 42, 1-7.
62. TOPÇU, İ. B. y BOĞA, A. R. 2010. Effect of ground granulate blast-furnace slag on corrosion performance of steel embedded in concrete. *Materials &*, 31, 3358-3365.
63. VILLAGRÁN ZACCARDI, Y. A. 2012. *Estimaciones del ingreso de cloruro en hormigón y de la despasivación localizada de armaduras*. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata.
64. VIZCAÍNO, L. M. 2014. *CEMENTO DE BAJO CARBONO A PARTIR DEL SISTEMA CEMENTICIO TERNARIO CLÍNQUER – ARCILLA CALCINADA - CALIZA*. Tesis Doctoral, UNIVERSIDAD CENTRAL MARTA ABREU DE LAS VILLAS.
65. W. M. HAYNES, P. D. (ed.) 2017. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300 Boca Raton, FL: Taylor & Francis Group.
66. XIAO, H., SHUGUANG, H., FAZHOU, W., LU, Y., MEIJUAN, R., YUANDONG, M. y CAIXIA, W. 2018. The effect of supplementary cementitious materials on the permeability of chloride in steam cured high-ferrite Portland cement concrete. *Construction and Building Materials*, 197, 99-106.
67. YIĞİTER, H., YAZICI, H. y AYDIN, S. 2007. Effects of cement type, water/cement ratio and cement content on sea water resistance of concrete. *Building Environment*, 42, 1770-1776.
68. ZHANG, M. H. y MALHOTRA, V. M. 1995. Characteristics of a thermally activated aluminosilicate pozzolanic material and its use in concrete. *Cement and Concrete Research*, 25, 1713-1725.

Anexos

Anexo 1. Data obtenida del protocolo STADIUM. Muestra P35-1.

Fecha y hora	Tiempo (Hr)	E (mV)	pCl	I (mA)	C (Cl ⁻)	Ve	Vc
24/04/2019 16:00	0.00	3.2	3.1245	64.9	0.0008	18.0	15.8
24/04/2019 20:00	4.00	5.4	3.1631	65.1	0.0007	17.9	15.9
25/04/2019 0:00	8.00	5.9	3.1719	64.4	0.0007	17.9	15.9
25/04/2019 4:00	12.00	6.4	3.1806	63.9	0.0007	17.9	16.1
25/04/2019 8:00	16.00	6.7	3.1859	63.3	0.0007	17.9	16.2
25/04/2019 12:00	20.00	7.4	3.1982	63.4	0.0006	17.9	15.9
25/04/2019 16:00	24.00	8.2	3.2122	63.3	0.0006	17.9	16.2
26/04/2019 0:00	32.00	6.4	3.1806	62.1	0.0007	17.9	15.9
26/04/2019 8:00	40.00	-2.7	3.0211	60.3	0.0010	17.9	15.9
26/04/2019 16:00	48.00	-9.6	2.9001	62.0	0.0013	17.9	15.9
27/04/2019 8:00	64.00	-26.6	2.6020	65.4	0.0025	17.9	15.9
28/04/2019 20:00	100.00	-48.6	2.2162	70.4	0.0061	17.9	15.9
29/04/2019 10:00	114.00	-53.6	2.1285	73.0	0.0074	17.9	16.0
30/04/2019 10:00	138.00	-60.7	2.0040	81.9	0.0099	17.9	15.7
01/05/2019 10:00	162.00	-66.7	1.8988	87.3	0.0126	17.9	15.7
02/05/2019 9:25	185.42	-71.0	1.8234	93.8	0.0150	17.9	15.7
03/05/2019 9:45	209.75	-74.6	1.7603	108.2	0.0174	17.9	15.7
04/05/2019 9:50	233.83	-81.7	1.6358	124.9	0.0231	17.9	15.7
05/05/2019 21:30	269.50	-80.7	1.6533	111.1	0.0222	17.9	15.7
06/05/2019 10:45	282.75	-84.1	1.5937	110.0	0.0255	17.9	15.7
07/05/2019 9:45	305.75	-88.0	1.5253	122.7	0.0298	17.9	15.7
08/05/2019 8:25	328.42	-91.7	1.4604	129.5	0.0346	17.9	15.7

Anexo 2. Data obtenida del protocolo STADIUM. Muestra P35-2.

Fecha y hora	Tiempo (Hr)	E (mV)	pCl	I (mA)	C (Cl-)	Ve	Vc
24/04/2019 16:00	0.00	4.9	3.1543	61.5	0.0007	18.0	15.7
24/04/2019 20:00	4.00	5.7	3.1684	60.8	0.0007	17.9	15.6
25/04/2019 0:00	8.00	6.5	3.1824	60.7	0.0007	17.9	15.6
25/04/2019 4:00	12.00	6.9	3.1894	60.5	0.0006	17.9	15.7
25/04/2019 8:00	16.00	7.6	3.2017	60.4	0.0006	17.9	15.7
25/04/2019 12:00	20.00	7.4	3.1982	61.2	0.0006	17.9	15.6
25/04/2019 16:00	24.00	6.4	3.1806	61.4	0.0007	17.9	15.7
26/04/2019 0:00	32.00	9.6	3.2368	60.8	0.0006	17.9	15.7
26/04/2019 8:00	40.00	4.9	3.1543	58.2	0.0007	17.9	15.7
26/04/2019 16:00	48.00	6.6	3.1842	59.9	0.0007	17.9	15.7
27/04/2019 8:00	64.00	-14.5	2.8142	60.4	0.0015	17.9	15.7
28/04/2019 20:00	100.00	-45.0	2.2793	63.1	0.0053	17.9	15.7
29/04/2019 10:00	114.00	-51.0	2.1741	64.9	0.0067	17.9	15.6
30/04/2019 10:00	138.00	-57.7	2.0566	72.6	0.0088	17.9	15.5
01/05/2019 10:00	162.00	-62.6	1.9707	77.5	0.0107	17.9	15.5
02/05/2019 9:25	185.42	-67.5	1.8848	83.1	0.0130	17.9	15.5
03/05/2019 9:45	209.75	-69.5	1.8497	94.7	0.0141	17.9	15.5
04/05/2019 9:50	233.83	-78.2	1.6972	108.6	0.0201	17.9	15.7
05/05/2019 21:30	269.50	-75.7	1.7410	97.3	0.0182	17.9	15.7
06/05/2019 10:45	282.75	-79.2	1.6796	96.4	0.0209	17.9	15.7
07/05/2019 9:45	305.75	-82.8	1.6165	106.5	0.0242	17.9	15.6
08/05/2019 8:25	328.42	-86.2	1.5569	110.4	0.0277	17.9	15.6

Anexo 3. Data promedio para los especímenes de P35. Protocolo STADIUM

Fecha y hora	Tiempo (Hr)	E (mV)	pCl	I (mA)	C (Cl-)	Ve	Vc
24/04/2019 16:00	0.00	4.1	3.1394	63.2	0.0007	18.0	15.8
24/04/2019 20:00	4.00	5.6	3.1657	63.0	0.0007	17.9	15.8
25/04/2019 0:00	8.00	6.2	3.1771	62.6	0.0007	17.9	15.8
25/04/2019 4:00	12.00	6.7	3.1850	62.2	0.0007	17.9	15.9
25/04/2019 8:00	16.00	7.2	3.1938	61.9	0.0006	17.9	16.0
25/04/2019 12:00	20.00	7.4	3.1982	62.3	0.0006	17.9	15.8
25/04/2019 16:00	24.00	7.3	3.1964	62.4	0.0006	17.9	16.0
26/04/2019 0:00	32.00	8.0	3.2087	61.5	0.0006	17.9	15.8
26/04/2019 8:00	40.00	1.1	3.0877	59.3	0.0008	17.9	15.8
26/04/2019 16:00	48.00	-1.5	3.0421	61.0	0.0009	17.9	15.8
27/04/2019 8:00	64.00	-20.6	2.7081	62.9	0.0020	17.9	15.8
28/04/2019 20:00	100.00	-46.8	2.2478	66.8	0.0057	17.9	15.8
29/04/2019 10:00	114.00	-52.3	2.1513	69.0	0.0071	17.9	15.8
30/04/2019 10:00	138.00	-59.2	2.0303	77.3	0.0093	17.9	15.6
01/05/2019 10:00	162.00	-64.7	1.9348	82.4	0.0116	17.9	15.6
02/05/2019 9:25	185.42	-69.3	1.8541	88.5	0.0140	17.9	15.6
03/05/2019 9:45	209.75	-72.1	1.8050	101.5	0.0157	17.9	15.6
04/05/2019 9:50	233.83	-80.0	1.6665	116.8	0.0216	17.9	15.7
05/05/2019 21:30	269.50	-78.2	1.6972	104.2	0.0201	17.9	15.7
06/05/2019 10:45	282.75	-81.7	1.6367	103.2	0.0231	17.9	15.7
07/05/2019 9:45	305.75	-85.4	1.5709	114.6	0.0269	17.9	15.7
08/05/2019 8:25	328.42	-89.0	1.5087	120.0	0.0310	17.9	15.7

Anexo 4. Data obtenida del protocolo STADIUM. Muestra LC3-1.

Fecha y hora	Tiempo (Hr)	E (mV)	pCl	I (mA)	C (Cl-)	Ve	Vc
24/04/2019 6:22	0.00	-14.1	2.8212	62.6	0.0015	18.0	15.7
24/04/2019 10:12	3.83	-15.5	2.7966	56.8	0.0016	18.0	15.7
24/04/2019 14:02	7.67	-17.1	2.7686	55.9	0.0017	18.0	15.8
24/04/2019 18:12	11.83	-15.6	2.7949	55.8	0.0016	18.0	15.9
24/04/2019 22:10	15.80	-17.1	2.7686	56.3	0.0017	18.0	15.9
25/04/2019 2:10	19.80	-17.8	2.7563	56.4	0.0018	18.0	15.8
25/04/2019 8:40	26.30	-18.5	2.7440	54.4	0.0018	18.0	15.6
25/04/2019 16:40	34.30	-20.8	2.7037	55.2	0.0020	18.0	16.0
26/04/2019 0:40	42.30	-24.8	2.6335	56.7	0.0023	18.0	15.7
26/04/2019 8:40	50.30	-29.5	2.5511	57.8	0.0028	18.0	15.6
26/04/2019 20:40	62.30	-36.2	2.4336	61.9	0.0037	18.0	15.6
27/04/2019 10:30	76.13	-43.5	2.3056	66.8	0.0049	18.0	15.6
28/04/2019 10:40	100.30	-53.1	2.1373	79.6	0.0073	18.0	15.5
29/04/2019 11:30	125.13	-61.9	1.9830	88.8	0.0104	17.8	15.2
30/04/2019 11:30	149.13	-67.8	1.8795	92.5	0.0132	17.8	15.1
01/05/2019 11:30	173.13	-70.8	1.8269	94.6	0.0149	17.8	15.0
02/05/2019 9:30	195.13	-75.8	1.7393	92.8	0.0182	17.8	15.1
03/05/2019 13:20	222.97	-80.3	1.6603	103.8	0.0219	17.8	14.9
04/05/2019 9:15	242.88	-83.5	1.6042	107.5	0.0249	17.8	14.9
05/05/2019 13:00	270.63	-86.9	1.5446	113.5	0.0285	17.8	14.9
06/05/2019 12:15	293.88	-89.8	1.4938	116.8	0.0321	17.8	14.9
07/05/2019 22:40	328.30	-91.4	1.4657	119.8	0.0342	17.8	14.9

Anexo 5. Data obtenida del protocolo STADIUM. Muestra LC3-2.

Fecha y hora	Tiempo (Hr)	E (mV)	pCl	I (mA)	C (Cl-)	Ve	Vc
24/04/2019 6:22	0.00	-14.1	2.8212	65.8	0.0015	18.0	15.9
24/04/2019 10:12	3.83	-14.7	2.8107	60.0	0.0015	18.0	15.9
24/04/2019 14:02	7.67	-15.8	2.7914	59.8	0.0016	17.9	15.8
24/04/2019 18:12	11.83	-16.2	2.7844	62.5	0.0016	17.9	15.9
24/04/2019 22:10	15.80	-18.1	2.7510	59.1	0.0018	18.0	16.1
25/04/2019 2:10	19.80	-17.0	2.7703	58.5	0.0017	18.0	16.0
25/04/2019 8:40	26.30	-18.5	2.7440	55.1	0.0018	18.0	15.8
25/04/2019 16:40	34.30	-21.3	2.6949	55.6	0.0020	18.0	16.3
26/04/2019 0:40	42.30	-25.8	2.6160	56.5	0.0024	18.0	15.9
26/04/2019 8:40	50.30	-28.7	2.5652	57.1	0.0027	18.0	15.9
26/04/2019 20:40	62.30	-36.5	2.4284	60.7	0.0037	18.0	15.8
27/04/2019 10:30	76.13	-42.8	2.3179	65.2	0.0048	18.0	15.8
28/04/2019 10:40	100.30	-53.3	2.1338	77.4	0.0073	18.0	15.8
29/04/2019 11:30	125.13	-61.1	1.9970	86.5	0.0101	17.8	15.2
30/04/2019 11:30	149.13	-66.6	1.9006	89.5	0.0126	17.8	15.5
01/05/2019 11:30	173.13	-71.0	1.8234	91.6	0.0150	17.8	15.4
02/05/2019 9:30	195.13	-74.5	1.7620	89.8	0.0173	17.8	15.4
03/05/2019 13:20	222.97	-79.3	1.6779	100.6	0.0210	17.8	15.3
04/05/2019 9:15	242.88	-81.9	1.6323	103.2	0.0233	17.8	15.3
05/05/2019 13:00	270.63	-84.7	1.5832	108.8	0.0261	17.8	15.3
06/05/2019 12:15	293.88	-86.8	1.5464	110.4	0.0284	17.8	15.3
07/05/2019 22:40	328.30	-89.4	1.5008	115.5	0.0316	17.8	15.3

Anexo 6. Data promedio para los especímenes de P35. Protocolo STADIUM.

Fecha y hora	Tiempo (Hr)	E (mV)	pCl	I (mA)	C (Cl ⁻)	Ve	Vc
24/04/2019 6:22	0.00	-14.1	2.8212	64.2	0.0015	18.0	15.8
24/04/2019 10:12	3.83	-15.1	2.8036	58.4	0.0016	18.0	15.8
24/04/2019 14:02	7.67	-16.5	2.7800	57.9	0.0017	18.0	15.8
24/04/2019 18:12	11.83	-15.9	2.7896	59.2	0.0016	18.0	15.9
24/04/2019 22:10	15.80	-17.6	2.7598	57.7	0.0017	18.0	16.0
25/04/2019 2:10	19.80	-17.4	2.7633	57.5	0.0017	18.0	15.9
25/04/2019 8:40	26.30	-18.5	2.7440	54.8	0.0018	18.0	15.7
25/04/2019 16:40	34.30	-21.1	2.6993	55.4	0.0020	18.0	16.2
26/04/2019 0:40	42.30	-25.3	2.6248	56.6	0.0024	18.0	15.8
26/04/2019 8:40	50.30	-29.1	2.5581	57.5	0.0028	18.0	15.8
26/04/2019 20:40	62.30	-36.4	2.4310	61.3	0.0037	18.0	15.7
27/04/2019 10:30	76.13	-43.2	2.3118	66.0	0.0049	18.0	15.7
28/04/2019 10:40	100.30	-53.2	2.1355	78.5	0.0073	18.0	15.7
29/04/2019 11:30	125.13	-61.5	1.9900	87.7	0.0102	17.8	15.2
30/04/2019 11:30	149.13	-67.2	1.8901	91.0	0.0129	17.8	15.3
01/05/2019 11:30	173.13	-70.9	1.8252	93.1	0.0150	17.8	15.2
02/05/2019 9:30	195.13	-75.2	1.7506	91.3	0.0178	17.8	15.3
03/05/2019 13:20	222.97	-79.8	1.6691	102.2	0.0214	17.8	15.1
04/05/2019 9:15	242.88	-82.7	1.6183	105.4	0.0241	17.8	15.1
05/05/2019 13:00	270.63	-85.8	1.5639	111.2	0.0273	17.8	15.1
06/05/2019 12:15	293.88	-88.3	1.5201	113.6	0.0302	17.8	15.1
07/05/2019 22:40	328.30	-90.4	1.4832	117.7	0.0329	17.8	15.1

Anexo 7. Datos de la curva de calibración utilizada para determinar rango lineal de trabajo del electrodo.

Patrones	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4	Réplica 5	Conc(NaCl)	Conc(Cl)	pCl
P1	0.5	-7.1	-8.8	-7.5	-6.7	1.00E-06	6.066E-07	6.2171
P2	0.8	-7.7	-9.7	-8.2	-7.3	3.40E-05	2.063E-05	4.6856
P3	-3.0	-8.0	-10.1	-8.3	-8.6	6.70E-05	4.064E-05	4.3910
P4	-5.8	-8.4	-10.3	-8.5	-9.0	1.00E-04	6.066E-05	4.2171
P5	-5.6	-9.0	-10.9	-9.0	-9.3	5.50E-04	3.336E-04	3.4767
P6	-7.5	-9.5	-11.7	-13.0	-10.5	1.00E-03	6.066E-04	3.2171
P7	-76.2	-77.7	-78.4	-77.3	-77.3	3.40E-02	2.063E-02	1.6856
P8	-93.8	-95.6	-95.5	-94.8	-95.1	6.70E-02	4.064E-02	1.3910
P9	-104.0	-105.2	-105.4	-105.4	-105.3	1.00E-01	6.066E-02	1.2171
P10	-133.5	-133.1	-132.2	-131.6	-132.0	3.00E-01	1.820E-01	0.7400

Anexo 8. Ensayo de Grubbs para valores atípicos. Curva de calibración utilizada para determinar rango lineal de trabajo del electrodo.

Patrones	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4	Réplica 5	G _{máx}	G _{mín}
P1	0.5	-7.1	-8.8	-7.5	-6.7	-1.375	-0.060
P2	0.8	-7.7	-9.7	-8.2	-7.3	-1.232	-0.027
P3	-3.0	-8.0	-10.1	-8.3	-8.6	-1.073	-0.081
P4	-5.8	-8.4	-10.3	-8.5	-9.0	-1.073	-0.128
P5	-5.6	-9.0	-10.9	-9.0	-9.3	-1.087	-0.079
P6	-7.5	-9.5	-11.7	-13.0	-10.5	-1.354	-1.354
P7	-76.2	-77.7	-78.4	-77.3	-77.3	-1.017	-1.017
P8	-93.8	-95.6	-95.5	-94.8	-95.1	-1.006	-1.006
P9	-104.0	-105.2	-105.4	-105.4	-105.3	-1.006	-1.006
P10	-133.5	-133.1	-132.2	-131.6	-132.0	-1.007	-1.007

*G_{crit (n=5)} = 1.715. En recuadros amarillos los valores atípicos.

Anexo 9. Datos de la curva de calibración utilizada para la potenciometría directa.

Patrones	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3	Réplica 4	Réplica 5	Conc(NaCl)	Conc(Cl)	pCl
p1	-27.6	-27.0	-27.4	-27.4	-27.8	0.0041	2.4937E-03	2.6032
p2	-46.9	-47.2	-47.6	-47.8	-48.0	0.0100	6.0663E-03	2.2171
p3	-76.7	-76.7	-77.7	-77.2	-77.4	0.0325	1.9715E-02	1.7052
p4	-90.3	-90.6	-90.9	-90.8	-90.6	0.0550	3.3364E-02	1.4767
p5	-99.0	-99.5	-99.6	-99.7	-100.0	0.0775	4.7013E-02	1.3278
p6	-105.5	-105.9	-106.4	-106.4	-106.3	0.1000	6.0663E-02	1.2171

