EVALUACIÓN DEL EFECTO DE SULFATOS Y CLORUROS SOBRE ESTRUCTURAS DE MAMPOSTERÍA EN CERÁMICA ROJA

Evaluation of the effect of sulphurs and chlorides on masonry structures in red ceramic

RESUMEN

En este trabajo se realizaron ensayos acelerados de inmersión alterna, con concentraciones de cloruros y sulfatos típicas de las atmósferas rural, urbana y marino-industrial. Bajo estas condiciones se evaluaron muretes protegidos con hidrófugos comerciales. A lo largo de seis meses de exposición se realizaron medidas de potencial de circuito abierto. Además se realizaron pruebas de resistencia mecánica, análisis de microscopia óptica, SEM/EDS, DRX, FTIR, y espectroscopia Mössbauer; una vez finalizado el ensayo. Se encontró deterioro estético causado por microorganismos biológicos. El material del ladrillo presentó muy baja reactividad frente a los agentes contaminantes.

Palabras claves: atmósferas, cloruros, ensayos acelerados, hidrófugos, organismos biológicos, sulfatos.

ABSTRACT

In this work accelerated tests of alternate immersion were carried out using typical concentrations of chlorides and sulphates of rural, urban and marineindustrial atmospheres. Under these conditions, bricks with hydrophobic additives were evaluated during six months and open circuit potential was measured. Analysis SEM/EDS, DRX, FTIR, mechanical tests, and Mössbauer were performed. Esthetical damage due to biological microorganisms was developed. The material of the bricks exhibited very low reactivity with the pollutants.

Keywords: atmospheres, chlorides, accelerated tests, hydrophobic additive, biological organisms, sulphates.

1. INTRODUCCIÓN

Los problemas de colonización por microorganismos que causan daños estéticos (manchas, decoloración), o daños químicos, mecánicos y físicos en las estructuras de mampostería, llevan a problemas de seguridad e incluso de salud [1-4]. El factor determinante de todo ello es la penetración de la humedad, resultado de la mayor o menor porosidad, característica de cada una de las estructuras. Esta porosidad facilita el ingreso y retención del agua en el interior, la cual muchas veces viene también acompañada de una serie de contaminantes atmosféricos tales como los iones sulfato y cloruro, que permiten la ocurrencia de un amplio rango de reacciones químicas y físicas que contribuyen al deterioro de los materiales [4-7].

El diseño de nuevos ensayos acelerados de laboratorio para la evaluación de estructuras y de los productos protectores que se manejan comercialmente, contribuyen al conocimiento en la búsqueda de soluciones que permitan prevenir las grandes pérdidas económicas, naturales e incluso humanas, resultado de las variaciones climáticas y del bajo mantenimiento que se le presta a las construcciones.

Fecha de Recepción: 5 Mayo de 2007 Fecha de Aceptación: 11 Agosto de 2007

ASTRID RUEDA ARANGO

Ingeniera de Materiales, M. Sc. Docente Grupo de Corrosión y Protección Universidad de Antioquia aoasis@udea.edu.co

MARYORY GÓMEZ BOTERO

Ingeniera Metalúrgica, Ph D. Docente Grupo de Corrosión y Protección Universidad de Antioquia mgomezb@udea.edu.co

OMAR YUSTI QUINTERO

Est. Ingeniera de Materiales, Universidad de Antioquia eoeyq287@udea.edu.co

CARLOS ARROYAVE P

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D. Docente Grupo de Corrosión y Protección Universidad de Antioquia carroyav@udea.edu.co

Por tanto, en el presente trabajo se pretende evaluar el comportamiento de muretes elaborados con diferentes hidrófugos comerciales, con y sin refuerzo de acero, bajo diferentes atmósferas en condiciones aceleradas de corrosión, haciendo un seguimiento a la acción conjunta de los hidrófugos y los contaminantes.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Muestras de estudio

Para la fabricación de los muretes se utilizó ladrillo bocadillo (estructural de fachada) de 6x12x25 cm, con una temperatura de cocción de 1000 °C y una absorción de humedad de 16%. Para el mortero de pega y de inyección se utilizó arena residual lavada proveniente del batolito de Altavista y cemento Pórtland tipo I. La varilla de acero de refuerzo fue de tipo comercial (AISI-SAE 1010).

La Tabla 1, resume las características de las probetas (muretes) de estudio, las cuales fueron obtenidas bajo siete procesos constructivos diferentes. Se aplicaron 6 hidrófugos en áreas localizadas de las probetas de acuerdo a las especificaciones del proveedor y a la presencia o no de la varilla de refuerzo, así mismo éstas fueron clasificadas y distribuidas en lotes identificados con letras del alfabeto que van desde la A hasta la hasta la G los muretes que contenían refuerzo de acero y de la letra H hasta la M los muretes que no fueron reforzados con acero (tabla 1). Los subíndices de cada letra indican el tipo de atmósfera en que fue evaluada cada tipo de probeta (ej: A₁₋₄) indica que las probetas (A₁, A₂, A₃ y A₄) construidas sin protección fueron sometidas a atmósfera urbana, $(A_{5.8})$ indica que estas cuatro probetas fueron evaluadas en atmósfera marino-industrial y (A1-_{8RU}) significa que estas cuatro probetas fueron evaluadas en atmósfera rural. La atmósfera rural sólo se evaluó bajo el proceso constructivo 1, donde no se aplicó ningún hidrófugo, con el fin de utilizarla como referencia para compararla con las probetas evaluadas en las otras condiciones de prueba. Las atmósferas se designaron como (U) urbana, (MI) marino-industrial y (RU) rural.

Los hidrófugos empleados tienen las siguientes características:

Hidrófugo 1. Dispersión de copolímeros de bloque de alto peso molecular.

Hidrófugo 2. Copolímeros de bloque de bajo peso molecular, en estado sólido.

Hidrófugo 3. Solución de siliconas hidrosolubles y encapsulantes selectivos de cationes.

Hidrófugo 4. Aceite de siliconas (siloxanos) con longitud de cadena estándar.

CLASIFICACIÓN DE LOS MURETES										
PROCESO CONSTRUCTIVO	HIDRÓFUGO APLICADO					•	ATMÓSFERA			
	1	2	3	4	5	6	U	MI	RU	
1. Sin protección							A ₁₋₄	A ₅₋₈	A _{1-8 RU}	
							H ₁₋₄	H ₅₋₈		
2. Pasivación en							B ₁₋₄	B ₅₋₈		
el refuerzo										
3. Hidrofugación							C ₁₋₄	C ₅₋₈		
en el mortero de							I ₁₋₄	I ₅₋₈		
inyección										
4. Hidrofugación							D ₁₋₄	D ₅₋₈		
en el mortero de							J_{1-4}	J ₅₋₈		
pega										
5. Hidrofugación							E ₁₋₄	E ₅₋₈		
en el ladrillo y							K ₁₋₄	K ₅₋₈		
mortero de pega										
6.Hidrofugación							F ₁₋₄	F ₅₋₈		
convencional							L ₁₋₄	L ₅₋₈		
7.Hidrofugación							G ₁₋₄	G ₅₋₈		
profunda							M ₁₋₄	M ₅₋₈		

Tabla 1. Clasificación de los muretes (probetas) de acuerdo al proceso constructivo, la protección aplicada (hidrófugo) y la respectiva atmósfera de exposición.

Hidrófugo 5. Solución de siliconas especializadas para ladrillo (silanos y siloxanos) con curva de gradación de longitudes de cadena para mayor penetración y ocupación de la red capilar del sustrato.

Hidrófugo 6. Solución de siliconas especializadas para ladrillo (silanos y siloxanos) con curva de gradación de longitudes de cadena para mayor penetración y ocupación de la red capilar del sustrato.

2.2 Pruebas aceleradas de corrosión

Para la simulación de los ambientes de estudio, se prepararon soluciones con concentraciones de $S0_4^{2-}$ y Cl⁻ bajo la Norma ISO 9223 [8].

Las soluciones se vertieron en canecas plásticas y se adaptó un sistema de aireación para oxigenarlas mientras las muestras permanecieran inmersas en ellas. Las soluciones se renovaron cada ocho días buscando evitar cambios significativos en su concentración.

La exposición se realizó por seis meses, alternando en inmersión-emersión cada 24 horas, generándose un ciclo de humedad y secado con el que se buscó un acercamiento más próximo a la atmósfera de la ciudad de Medellín. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente con una humedad relativa que oscilaba entre 60 y 78%, la temperatura del agua lluvia simulada se mantuvo cerca de 21 °C.

2.3 Caracterización de los materiales

Una vez finalizadas las pruebas aceleradas de corrosión, los muretes fueron observados minuciosamente mediante microscopia óptica (Nikon eclipse E200) y microscopia electrónica de barrido (SEM). Además se rasparon muestras de los productos que se formaron durante las pruebas y se analizaron mediante espectroscopia Mössbauer, difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La apariencia visual de los muretes expuestos durante seis meses en un ambiente rural (Ru) y urbano (U), es semejante a la apariencia de los muretes de referencia (no fueron atacados), como se observa en la Figura 1a, 1b y 1c. No se encontró material microbiológico en la superficie de estos muretes, como tampoco se evidenciaron daños a simple vista (erosión. agrietamiento, etc). Mientras que en los lotes A, B, C, D y E, expuestos en la atmósfera marino-industrial (MI), se observó la presencia de material microbiológico en su superficie (Figura 1d). Dicha proliferación contenía una coloración que va desde marrón oscuro a verde y cubrió casi en su totalidad la cara superior del murete, único desarrollaron lugar donde se las especies.

Scientia et Technica Año XIII, No 36, Septiembre 2007. Universidad Tecnológica de Pereira.

Particularmente, el lote F, fue el único que no mostró presencia de biopelícula.

La presencia de la biopelícula se notó claramente después de dos meses de iniciado el ensayo. La biopelícula formada fue de fácil remoción, lo cual permite pensar que ésta fue la razón por la cual el ataque no se generalizó a través de toda la pieza, debido a que el medio simulado se mantuvo en continua turbulencia y fue precisamente la cara superior la que menos contacto tuvo con la turbulencia de la solución, por lo que el material biológico se mantuvo adherido.



(a) Referencia





(c) Expuesto en atmósfera urbana

(d) Expuesto en atmósfera marino-industrial

Figura 1. Apariencia general de los muretes una vez finalizadas las pruebas aceleradas de corrosión.

En la tabla 2, se resumen los resultados visuales de los lotes de la atmósfera MI, con respecto al proceso constructivo y el medio de protección aplicado.

De acuerdo a los resultados de la tabla 2, se puede pensar que el hidrófugo empleado para cada caso no tuvo una influencia apreciable sobre la formación o no de la biopelícula. El análisis de la película de material microbiano mediante microscopia óptica con luz transmitida permitió identificar microorganismos tales como algas cianofíceas (Figura 2a), chroococcales (Figura 2b), protozoarios (Figura 2c) y un organismo animal del grupo de los rotíferos (Figura 2d).

Los análisis SEM/EDS no revelaron diferencias significativas entre el murete de referencia y el murete evaluado en la atmósfera marino-industrial, como lo revelan las fotografías de la Figura 3. Los resultados de EDS mostrados en la tabla 3, muestran composiciones bastante similares entre el murete de referencia y los

muretes evaluados en las diferentes atmósferas estudiadas.

CLASIFICACIÓN DE LOS MURETES									
PROCESO CONSTRUCTIVO	HIDRÓFUGO APLICADO)	OBSERVACIONES		
	1	2	3	4	5	6	ATMÒSFERA MI		
1. Sin protección							A ₅₋₈ A:No atacadas H ₅₋₈ H: Atacadas		
2. Pasivación en el refuerzo							B ₅₋₈	No atacadas	
3. Hidrofugación en el mortero de inyección							C ₅₋₈ I ₅₋₈	C:No atacadas I: Atacadas	
 Hidrofugación en el mortero de pega 							D ₅₋₈ J ₅₋₈	D:No atacadas J: Atacadas	
5. Hidrofugación en el ladrillo y mortero de pega							E ₅₋₈ K ₅₋₈	E:No atacadas K: Atacadas	
6.Hidrofugación convencional							F ₅₋₈ L ₅₋₈	F:No atacadas L: Atacadas	
7.Hidrofugación profunda							G ₅₋₈ M ₅₋₈	No atacadas	

(a) 500 µm
(b) 2 mm
2 mm 500 µm
(c)
500 µm
(c)
(d)

Tabla 2. Resultados del análisis visual de los muretes evaluados

en la atmósfera marino-industrial.

Figura 2. Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica de los microorganismos obtenidos del raspado superficial del murete.



(a) Referencia

(b) Evaluado en atmósfera marino-industrial 17MI

Figura 3. Imágenes SEM obtenidas después de 6 meses de exposición a los ensayos acelerados de corrosión.

MUESTRA	COMPOSICIÓN (%P)									
	O (SiO ₂)	Na (Albita)	$\mathbf{Mg}(\mathbf{MgO})$	AI (Al ₂ O ₃)	Si (SiO ₂)	K (Feldespato)	Ca (Wollastonita)	\mathbf{Fe} ($\mathbf{Fe}_2\mathbf{O}_3$)	Ti (TiO ₂)	S (FeS ₂)
Referencia	40.2	0.4	2.4	5.3	16.3	10.4	10.4	6.5		7.9
A8 Ru	52.2	1.3	1.8	14.3	22.6	1.1	1.7	4.2	0.8	
H4 U	49.2	1.3	1.2	10.5	23.1	0.6	1.1	2.7	0.5	
I7 MI	51.3	1.0	1.3	14.2	23.8	0.7	1.6	5.3	0.8	

Tabla 3. Composición elemental obtenida a partir de análisis EDS, realizados sobre la superficie de cuatro muretes, una vez finalizadas las pruebas aceleradas de corrosión.

Los análisis de DRX (Figura 4) revelaron la presencia de cristales de cuarzo (Q), hematita (H) y cristobalita (C) en los diferentes medios de estudio, mientras que la presencia de labradorita (L) y albita (A) fue diferente en la serie de muestras estudiadas. Como se puede observar en la figura 4 los picos más intensos corresponden al cuarzo en todas las muestras, seguido de picos de albita en las muestras M5 y H5, de cristobalita en la muestra K8 y de labradorita en la muestra L6. En menores cantidades se detectó la presencia de hematita. La tabla 4 muestra los compuestos encontrados en cada muestra analizada con DRX. Es de destacar que de forma muy homogénea se encontraron cristales de cuarzo, hematita y cristobalita en todas las muestras, a diferencia de la presencia de albita y labradorita que se encontraron selectivamente, no coincidiendo de forma simultánea en ninguna muestra (tabla 4).

Los resultados de los análisis por infrarrojo confirmaron los productos encontrados en la DRX como se puede observar en la Figura 5. Las bandas de KBr que aparecen en estos espectros corresponden al blanco utilizado para el análisis. Mediante estos análisis se confirmó la presencia de cuarzo, cristobalita, labradorita, albita y hematita.

Los espectros Mössbauer se realizaron en las varillas de refuerzo del lote de referencia y el lote A de la atmósfera MI, considerados como situaciones extremas (muestra sin someter a ningún medio y muestra sometida a las condiciones más agresivas) en las cuales es posible apreciar cualquier transformación ocurrida en el refuerzo. La Figura 6, muestra el bajo ataque que sufrió la varilla aún en las condiciones más extremas, (atmósfera MI). Se puede apreciar que los dos espectros Mössbauer son muy similares.



 $\begin{array}{ll} \mbox{Figura 4. Diffactograma de los muretes H5MI, K8MI, L6MI y \\ \mbox{M5MI:} & Q = Cuarzo & (SiO_2), & L = Labradorita \\ (Na_{0.4}Ca_{0.6})Al_{1.6}Si_{2.4}O_8), & A = Albita & (NaAlSi_3O_8), \\ \mbox{C=Cristobalita (SiO_2), H= Hematita (Fe_2O_3).} \end{array}$

Adicionalmente, se realizaron los ensayos mecánicos de tracción y compresión a los muretes bajo normas estándar [9-11]. Los cuales no mostraron grandes diferencias en cuanto a las muestras de referencia que mostraron 336 MPa de resistencia a la tracción y las muestras expuestas que presentaron valores del orden de 225-379 MPa de resistencia a la tracción. Sin embargo se notó una tendencia a un mejor comportamiento en los muretes que recibieron aplicación de los productos 4 y 5.

	Compuestos										
Muestra	Q Quarzo SiO ₂	H Hematita Fe ₂ 0 ₃	C Cristobalita SiO ₂	A Albita NaAlSi ₃ O ₈	L Labradorita Ca _{0.6} Na _{0.4} Al _{1.} ₆ Si ₂₋₄ O ₈						
Referencia	Х	Х	Х		Х						
A8 RU	Х	Х	Х	Х							
H4 U	Х	Х	Х	Х							
K4 U	Х	Х	Х		Х						
L2 U	Х	Х	Х		Х						
M2 U	Х	Х	Х	Х							
H5 MI	Х	Х	Х	Х							
K8 MI	Х	Х	Х	Х							
L6 MI	Х	Х	Х		Х						
M5 MI	Х	Х	Х	Х							

Tabla 4. Constituyentes encontrados en los muretes mediante los análisis de DRX.



Figura 5. Espectro infrarrojo de los muretes H5MI, I7MI, J5MI, K8MI y L6MI: SiO₂ = Cuarzo, C = Cristobalita (SiO₂), Fe_2O_3 = Hematita, L = Labradorita, A = Albita.

En la tabla 6 se aprecian valores promedios del potencial de circuito abierto para cada lote, medidos al inicio y al final de las pruebas aceleradas de corrosión. Esta medida se registró de forma continua durante todo el período de exposición (6 meses). Como se puede apreciar en los valores mostrados en la tabla 6, las variaciones que presentaron estos resultados fueron poco significativas.



(a) Referencia



(b) Lote A evaluado en la atmósfera marino-industrial

Figura 6. Espectros Mössbauer :a) lote de referencia y b) lote A de la atmósfera MI.

Lote	Poten Elect	cial de rodo	_	Potencial de Electrodo		
	Inicial	Final	Lote	Inicial	Final	
A- Ru	-855	-679	D-MI	-816	-582	
A-U	-820	-680	E-U	-746	-624	
A-MI	-779	-683	E-MI	-775	-699	
B-U	-835	-515	F-U	-746	-541	
B-MI	-746	-544	F-MI	-737	-663	
C-U	-779	-556	G-U	-812	-633	
C-MI	-835	-581	G-MI	-701	-553	
D-U	-706	-584				

Tabla 6. Valor de potencial de electrodo

4. CONCLUSIONES

Entre los aportes más interesantes de este trabajo está el hecho de haberse diseñado un ensayo acelerado de laboratorio con niveles de contaminantes (S0₂ y Cl⁻) similares a los reales, para el estudio de estructuras de

mampostería en cerámica roja particularmente, y en tiempos relativamente cortos, obteniendo magnitudes de deterioro medibles. Se resalta además, el hallazgo de patologías similares a las encontradas por otros investigadores [1-4] en ensayos y evaluaciones de campo, lo cual indica que si es posible lograr un acercamiento entre lo que ocurre en el laboratorio y en campo.

Los resultados obtenidos se constituyen en un aporte al estudio del comportamiento de dichas estructuras, que aunque reconocidas por ser muy duraderas con el tiempo, no se escapan de las inclemencias del medio ambiente.

De las tres atmósferas estudiadas, rural, urbana y marino-industrial, sólo la última, presentó crecimiento de material biológico (biopelícula), constituido por organismos fototróficos y heterotróficos, en los que dominaban las algas cianofíceas. La formación de esta película ocurrió tanto en ausencia, como en presencia de una capa de hidrófugo, cualquiera fuese su naturaleza. No obstante, en ningún caso la presencia de la biopelícula tuvo efectos más allá de los estéticos, pues no se detectaron cambios químicos, mecánicos o de comportamiento frente a la corrosión, asociables a la colonización de la superficie por microorganismos y otras especies biológicas.

Los análisis de SEM/EDS, DRX y FTIR, mostraron básicamente los mismos elementos constitutivos, (sílice, cristobalita y hematita) tanto del ladrillo de referencia como de los expuestos, con pequeños aumentos o disminuciones en su concentración, que causaron ligeros cambios como la transición entre labradorita y albita. Tal transición es atribuible a la capacidad protectora particular de cada lote, pues no hubo protección o ésta fue baja, se identificó la albita y donde había labradorita se tenía protección brindada por los productos de los tipos 4 (solución de siliconas hidrosolubles y encapsulantes selectivos de cationes), 5 (aceite de siliconas (siloxanos) con longitud de cadena estándar) o 6 (solución de siliconas especializadas para ladrillo (silanos y siloxanos) con curva de gradación de longitudes de cadena para mayor penetración y ocupación de la red capilar del sustrato), en muretes.

Los hidrófugos utilizados demostraron ser más protectores cuando se aplican en las superficies externas, esto es, en aquellos materiales que tienen contacto directo con el medio agresivo, ya que de antemano impiden el ingreso de cualquier agente contaminante.

5. REFERENCIAS

[1] C. C. Gaylarde y L. H. G. Morton, "Deteriogenic Biofilms on buildings and their Control", *Biofouling*, Vol. 14, pp 59-74.

[2] C. C. Gaylarde y P. T. Gaylarde, "A comparative study of the major microbial biomass of biofilms on exteriors of buildings in Europe and Latin America", *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol. 55, pp 131-139, 2005.

[3] C. A. Crispim, *et al.* "Algal and Cyanobacterial Biofilms on Calcareous Historic Buildings", *Current Microbiology*, Vol 46, pp 79-82, 2003.

[4] H. Brocken y T.G.Nijland, "White Efflorescence on Brick Masonry and Concrete Masonry Blocks, with Special Emphasis on Sulfate Efflorescence on Concrete Blocks", *Construction and Building Materials*, Vol. 18, pp 315-323, 2004.

[5] E. Pérez *et al*, "Las rocas en la Construcción Monumental: Su Deterioro y Técnicas de Intervención (1^ª parte: Deterioro)", *www.litosonline.com*, Madrid.

[6] L. Herrera, "Biodeterioro de Materiales Estructurales en el Patrimonio Cultural de Medellín". Tesis, Facultad de Ingeniería, U. de A., Medellín, 2002.

[7] L. Pel *et al*, "Salt Transport and Crystallization in Porous Building Materials", *Magnetic Resonance Imaging*, Vol. 21, pp 317-320, 2003.

[8] Norma ISO 9223.Corrosion of Metals and Alloys-Corrosivity of Atmospheres-Classification.

[9] Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products. Norma ASTM A-370, 2003.

[10] Norma ASTM A-370. Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products.2003.

[11] Norma NSR 98. Normas Colombianas de Diseño y Construcción Sismo Resistente.

318