

CAPACIDAD DE FIJACION Y ADSORCION DE CLORUROS EN MORTEROS ELABORADOS CON DISTINTOS CEMENTOS

Villagrán Z., Y.¹ y Matiasich, C.²

RESUMEN

La retención de iones cloruro por parte de los hidratos del cemento se puede producir por dos mecanismos: por adsorción superficial, principalmente en la fase de silicato hidratado; y por fijación, mayormente en la fase de aluminato hidratado. Este trabajo tiene por objetivo determinar las capacidades de adsorción y de fijación de cloruros en morteros con una misma relación a/c, realizados con distintos cementos (normal, fillerizado, compuesto y de alto horno). El estudio comprende dos series de ensayos, en una los cloruros se incorporaron en forma previa a la hidratación del cemento (morteros contaminados) y en la otra en forma posterior a la misma (morteros sin contaminar). La adsorción de cloruros se determinó en los morteros sin contaminar mediante la disminución de la concentración de las soluciones de cloruro de sodio en las cuales se sumergieron partes pulverizadas de los morteros. La fijación-adsorción se determinó en los morteros contaminados mediante la diferencia entre la cantidad de cloruros incorporados durante el mezclado y los que permanecieron solubles en agua luego de la hidratación del cemento. Para representar los fenómenos de adsorción y fijación se utilizan los modelos matemáticos de isoterma de adsorción de Langmuir y de Freundlich. Se compara el comportamiento de distintos tipos de cementos y se analizan las diferencias entre los fenómenos de adsorción y de fijación, y su influencia en la cantidad de cloruros retenidos respecto al total de cloruros. Los resultados obtenidos presentan mejor correlación con el modelo de Freundlich. En todos los casos la adsorción de cloruros resulta inferior a la fijación de cloruros en los morteros analizados.

INTRODUCCION

La inmovilización de cloruros en el hormigón es un aspecto de suma importancia con respecto a la corrosión de las armaduras de acero incluidas en su interior. La modelización de perfiles de ingreso de cloruros es significativamente dependiente de la relación de fijación asumida entre cloruros libres en la solución de poros del hormigón y los cloruros fijados en los productos de hidratación (1). Esto toma importancia en el diseño por durabilidad de estructuras de hormigón armado en ambientes marinos.

Los cloruros pueden ser fijados químicamente o ser adsorbidos en la superficie de los productos de hidratación del cemento. La fijación química de cloruros está determinada principalmente por el contenido de aluminato tricálcico y ferroaluminato tetracálcico (2-4), mientras que la adsorción de cloruros se produce primordialmente sobre el gel de silicato de calcio hidratado (2, 5). El contenido de aluminato tricálcico tiene una pequeña influencia en

^{1,2} Becarios CIC-LEMIT.

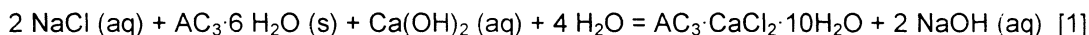
hormigones@lemit.gov.ar

Directores: ¹A. A. Di Maio – (Inv. CONICET-LEMIT), ²G. Giaccio - (Inv. CIC-LEMIT),

la inmovilización de los cloruros incorporados después de dos días de hidratación (6). La escoria de alto horno en el cemento incrementa la capacidad de fijación de cloruros (6), ya que estas adiciones minerales forman aluminatos cálcicos adicionales en su reacción de hidratación.

Los cloruros se fijan químicamente en los productos de hidratación mediante uniones químicas de mayor energía y con diferentes rangos de saturación a los de adsorción. Cuando los cloruros están presentes durante la hidratación del cemento, son incorporados en los hidratos. Se debe tener en cuenta que la fijación de cloruros mediante reacciones químicas es irreversible, al contrario de la adsorción superficial.

La fijación química de cloruros por parte del cemento conduce principalmente a la formación de sales de Friedel (ver ecuación [1]), de Kuzel, y oxiclорuros de calcio, en los que se encuentran ligados iones cloruro. Esto es altamente influenciado por la presencia de sulfatos (7-8), sin importar si provienen del cemento o del medio. Los sulfatos forman con los aluminatos uniones más fuertes que los cloruros (originando ettringita, yeso, thaumasita), disminuyendo así la cantidad de aluminatos disponibles para la fijación de cloruros. La intrusión de sulfatos en el hormigón endurecido puede desplazar a los iones cloruro de los productos de hidratación debido a que las sales de Friedel son inestables en su presencia, y por lo tanto los cloruros son devueltos a la solución. Dado el contenido de sulfatos que posee el agua de mar, la fijación y la adsorción de cloruros es menor en ella en comparación con una solución de cloruro de sodio.



En el fenómeno de adsorción, los elementos adsorbidos se denominan adsorbatos, y el elemento en cuya superficie se desarrolla el fenómeno se denomina sustrato. Los adsorbatos pueden formar uniones químicas o físicas con las moléculas de la superficie del sustrato. Las uniones de adsorción química son débiles, siendo las uniones de adsorción física aún más débiles. La distinción precisa entre las dos formas de adsorción no está establecida terminantemente, en general son distinguidas por la entalpía. Si la entalpía de adsorción es similar a la energía de condensación (aproximadamente 5 kcal/mol), entonces la adsorción es atribuida a fenómenos físicos (9). El fenómeno de adsorción es previo a toda reacción química entre compuestos. Entonces, para que se produzca la fijación química de cloruros, es necesaria una adsorción previa de ellos en la superficie de los aluminatos y ferroaluminatos, aunque luego esta configuración se modifique y los cloruros sean incorporados en los productos de hidratación. Los cloruros adsorbidos sobre los silicatos no reaccionan con estos sustratos.

Para describir la naturaleza de la estructura y uniones de las moléculas adsorbidas es posible la utilización de varios modelos. En sistemas cementicios se han usado principalmente tres modelos matemáticos de isothermas de adsorción: de Langmuir, de Freundlich y de Brunauer-Emmet-Teller (BET). El término "isoterma" destaca la dependencia del fenómeno de adsorción con la temperatura. La isoterma de Langmuir [2] es el más simple de estos modelos. Las isothermas de Freundlich [3] y de BET [4] son versiones adaptadas de Langmuir.

$$C_b = \frac{k \cdot C_{bm} \cdot C_f}{1 + k \cdot C_f} \quad [2]$$

$$C_b = \beta \cdot C_f^\alpha \quad [3]$$

$$C_b = \frac{C \cdot x}{1 - x} \cdot C_{bm} \cdot \frac{1 - (n + 1) x^n + n \cdot x^{n+1}}{1 + (C - 1) x + C \cdot x^{n+1}} \quad [4]$$

donde:

C_b	cantidad de cloruros fijados o adsorbidos
C_f	cantidad de cloruros libres
k	constante
C_{bm}	cantidad de cloruros adsorbidos en una monocapa saturada
α, β	constantes de adsorción
C	constante característica de BET
n	número de monocapas
x	relación entre los cloruros libres y la concentración de saturación a la misma temperatura (C_f/C_{sat})

Las hipótesis de estas isothermas consideran en forma distinta la dependencia de la capa superficial de la entalpía de adsorción (9). Las hipótesis de Langmuir consideran que existe una monocapa adsorbida sobre la superficie del material, con un número finito de posiciones que los átomos pueden ocupar. Éste es un modelo adecuado para superficies uniformes y describe bien la dependencia de la capa adsorbida de la presión, pero no tiene en cuenta la interacción de las especies adsorbidas ni el efecto físico de capas múltiples. La isoterma de Freundlich, en cambio, considera una distribución exponencial de entalpías para pequeñas capas de especies adsorbidas, incluyendo por lo tanto la adsorción física. Finalmente, la isoterma de BET se basa en los mismos principios que la isoterma de Langmuir, considerando además la adsorción multicapa sobre la superficie. La isoterma de BET asume que la primera capa del adsorbato representa lugares disponibles para la segunda capa, y ésta segunda capa, lugares disponibles para una tercera, y así siguiendo.

También es posible la aplicación de una ley lineal de relación entre cloruros libres y cloruros fijos. Este método resulta sumamente simple, pero involucra un error significativo y por ello en este trabajo se desestima su uso.

Obtenidos los valores experimentales, las isothermas se consiguen mediante la regresión de las ecuaciones a dichos datos. La capacidad de adsorción se determina como la pendiente de la isoterma de adsorción ($\partial C_b / \partial C_f$), y resulta dependiente de la concentración de cloruros libres (por ello no es conveniente el uso de una ley lineal). Tang y Nilsson (5) concluyeron que la relación entre los cloruros libres y los cloruros inmovilizados bien puede ser descripta por una isoterma que obedezca a la ecuación de Freundlich para concentraciones de cloruros libres mayores a 0.01 mol/litro, y por isothermas que obedezcan la ecuación de Langmuir para concentraciones menores que 0.05 mol/litro. Sin embargo, teniendo en cuenta las hipótesis consideradas por cada modelo, la isoterma de Langmuir sería la menos apropiada para la modelización de la adsorción de cloruros en hidratos de cemento ya que no considera el efecto de adsorción multicapa, existiendo autores que desestiman su uso (10). Para aclarar este concepto sería interesante estudiar la importancia que puede tener el efecto multicapa en la adsorción total de cloruros en distintas concentraciones.

La variable más importante respecto a sus propiedades adsorbentes es el grado de hidratación alcanzado por el cemento (11). Esto resulta evidente al tener en cuenta que la adsorción se produce en el gel de silicatos de calcio hidratado, y su dimensión determina la cantidad de cloruros retenidos. Por ello es de suma importancia la edad de la muestra al momento de analizar sus características adsorbentes.

Los cloruros adsorbidos pueden ser liberados debido a la carbonatación del hormigón, ya que la adsorción está muy influenciada por el pH, más exactamente por la cantidad de iones hidroxilos libres (12).

En el presente trabajo se estudió la capacidad de adsorción y de fijación de iones cloruros por parte de distintos tipos de cementos, en morteros de relación agua/cemento igual a 0.60. Se comparan las isotermas de adsorción con las isotermas empíricas de fijación-adsorción, y se analiza la influencia de la edad. Además, se estudian las diferencias cualitativas y cuantitativas entre la adsorción y la fijación de cloruros en cementos de diferentes características.

EXPERIENCIAS

En los estudios realizados se utilizaron los siguientes materiales: arena silícea gruesa, arena silícea fina, cuatro tipos de cemento (Cementos Pórtland: Normal (CPN), Fillerizado (CPF) y Compuesto (CPC), y Cemento de Alto Horno (CAH)), agua potable y soluciones con diversas concentraciones de iones cloruro. En la Tabla 1 se presentan algunas propiedades físicas de los cementos.

Tabla 1. Propiedades físicas de los cementos.

Tipo de cemento	Peso específico (g/cm ³)	Superficie específica (m ² /kg)
CAH 40	2.98	518
CPN 40	3.16	488
CPF 40	3.00	383
CPC 40	3.03	438

Se elaboraron morteros de relación agua/cemento igual a 0.60 y una relación arena/cemento igual a 3, con los cuales se moldearon probetas prismáticas de 4x4x16 cm, realizándose dos series de morteros:

- morteros convencionales, preparados con agua potable (con concentración de cloruros entre 0.015 y 0.020 %)
- morteros contaminados, preparados con aguas con diferentes contenidos de cloruros (0.1 %, 0.2 %, 0.3 %, 0.5 %, 1 %, y 2.8 %).

Las probetas fueron curadas en cámara húmeda (Temp.. 20 ± 2 °C; H.R. > 95 %) durante 1, 7 y 28 días, edades a las que se determinaron las resistencias a compresión. Luego se molieron hasta un tamaño menor a 2 mm para las posteriores determinaciones de adsorción (serie a) o fijación-adsorción de cloruros (serie b)).

En la serie de morteros convencionales se determinó la capacidad de adsorción de cloruros en preparados consistentes en partes de las muestras pulverizadas colocadas en soluciones de cloruros en diferentes concentraciones, similares a las utilizadas en la serie de morteros contaminados. Luego de 14 días, tiempo necesario de estabilización de los preparados (5), se determinó la disminución en la concentración de cloruros libres en la solución, la cual corresponde a la cantidad de cloruros adsorbidos. En esta serie se asume que todos los cloruros inmovilizados son debidos a la adsorción sobre el silicato de gel hidratado, con mínima influencia del aluminato tricálcico.

En la serie de morteros contaminados se estudió la capacidad de fijación-adsorción de cloruros mediante la diferencia entre los incorporados en la mezcla y los que permanecen solubles en agua a la edad del ensayo. Para la determinación de cloruros solubles (asumidos como libres) se realizaron preparados con partes de mortero pulverizado y agua destilada, y luego de 24 hs de estabilización se determinó la concentración de cloruros de la solución. Ya que los cloruros se encuentran presentes durante la hidratación del cemento, una gran parte de ellos queda ligada químicamente (fijación). Los cloruros que no se fijan químicamente pueden aún ser inmovilizados en la superficie del silicato hidratado (adsorción).

Las concentraciones de cloruros fueron determinadas mediante titulación colorimétrica con nitrato de plata por el método de Mohr. El pH de las muestras se mantuvo por encima de 12, para evitar la caída de los cloruros ligados [13].

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Fig. 1 se indican las resistencias a compresión obtenidas en los morteros convencionales (sin contaminar) y en los contaminados, a las edades de 1, 7 y 28 días.

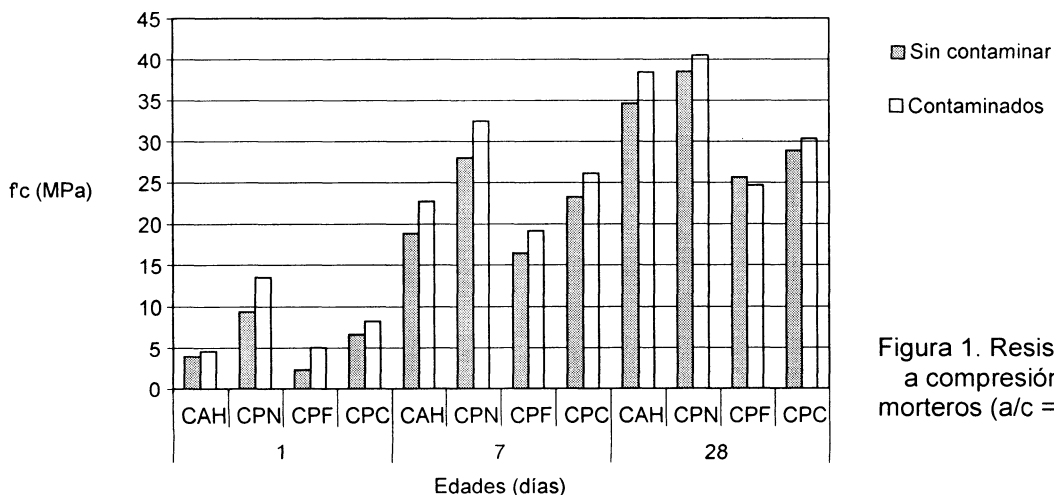


Figura 1. Resistencia a compresión de morteros (a/c = 0.60)

Las resistencias de los morteros contaminados corresponden al promedio de los valores obtenidos en las muestras con diferentes concentraciones de cloruros, mientras que los resultados de los morteros no contaminados son el promedio de tres ensayos. En la Fig. 2 se presentan las curvas de evolución de la temperatura de los morteros durante su hidratación en las primeras 48 horas.

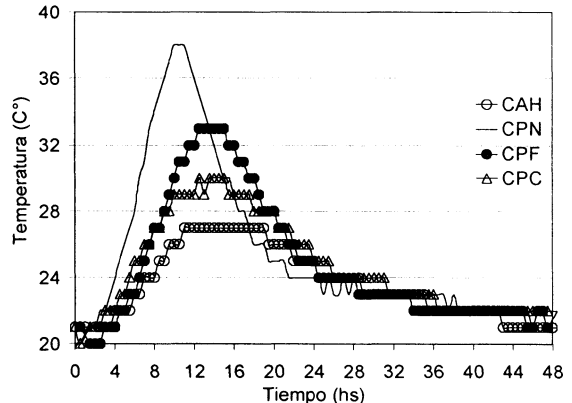
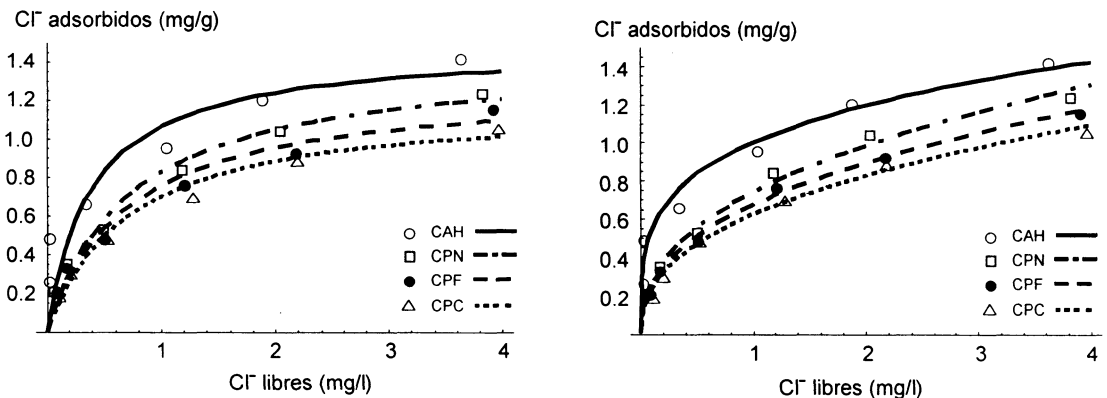


Figura 2. Evolución de la temperatura en las primeras horas de hidratación en morteros elaborados con diferentes tipos de cemento.

En las edades consideradas, las mayores resistencias fueron las del mortero preparado con CPN. El mortero con CAH presentó menor resistencia que el mortero con CPC a 1 y 7 días, pero su resistencia a 28 días fue mayor. Este hecho puede ser atribuido a las diferentes evoluciones de la hidratación que poseen ambos cementos, presentando el mortero con CPC mayor calor de hidratación que el mortero con CAH en las primeras horas.

En la Fig. 3 se muestran los resultados de adsorción obtenidos en los morteros convencionales expuestos desde los 7 días de edad y en la Fig. 4 los resultados análogos desde los 28 días de edad, con las curvas de regresión correspondientes a las fórmulas de Langmuir (a) y Freundlich (b). Los cloruros adsorbidos están expresados en miligramos de cloruros por gramo de muestra de mortero molido seco. Los cloruros libres están expresados en miligramos por litro de solución del preparado. Las regresiones no lineales se obtuvieron por el método de la mínima diferencia de cuadrados.



(a) Isothermas de Langmuir.

(b) Isothermas de Freundlich.

Figura 3. Adsorción de cloruros expuestos a la edad de 7 días.

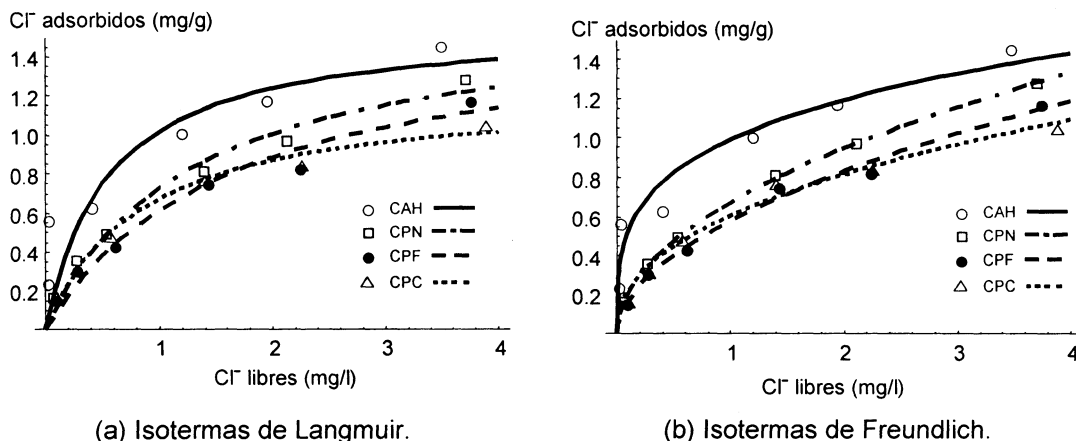


Figura 4. Adsorción de cloruros expuestos a la edad de 28 días.

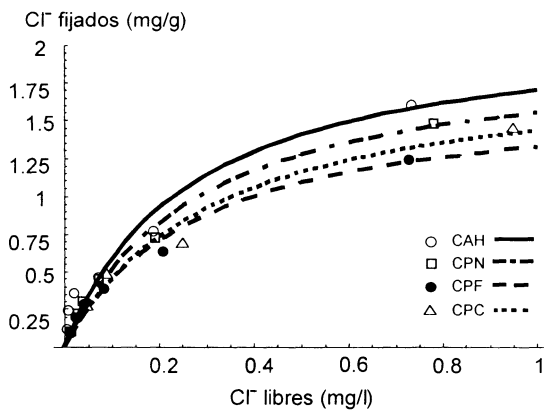
Puede verse que en los morteros preparados con CAH se presentan las mayores cantidades adsorbidas, siguiendo en orden decreciente los morteros preparados con CPN, CPF y CPC.

En la Tabla 2 se muestran los parámetros de las curvas obtenidas, con sus correspondientes coeficientes de correlación (R^2).

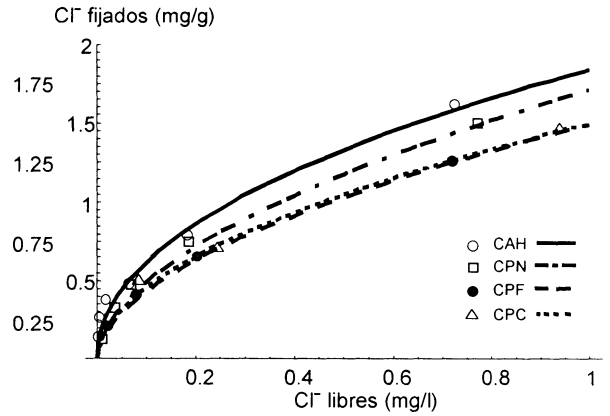
Tabla 2. Parámetros de isothermas de adsorción obtenidos para 7 y 28 días.

Edad (días)	Tipo de cemento	Langmuir			Freundlich		
		k	C_{bm}	Correlación (R^2)	α	β	Correlación (R^2)
7	CAH	2.521	1.482	0.730	0.257	1.000	0.960
	CPN	1.378	1.425	0.959	0.409	0.741	0.990
	CPF	1.412	1.289	0.972	0.405	0.675	0.995
	CPC	1.731	1.190	0.975	0.406	0.624	0.993
28	CAH	1.830	1.573	0.678	0.265	0.992	0.921
	CPN	0.814	1.620	0.977	0.491	0.674	0.999
	CPF	0.672	1.532	0.965	0.518	0.579	0.990
	CPC	1.233	1.219	0.984	0.425	0.606	0.986

En las Figs. 5 y 6 se muestran los resultados de fijación-adsorción en morteros contaminados con cloruros, a edades de 7 y 28 días, respectivamente. Los cloruros fijados-adsorbidos están expresados en miligramos de cloruros por gramo de muestra de mortero molido seco. En la Tabla 3 se presentan los parámetros de fijación-adsorción de las curvas de regresión.

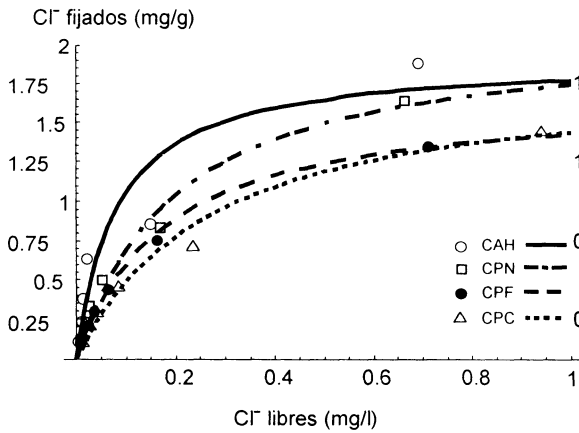


(a) Isothermas de Langmuir.

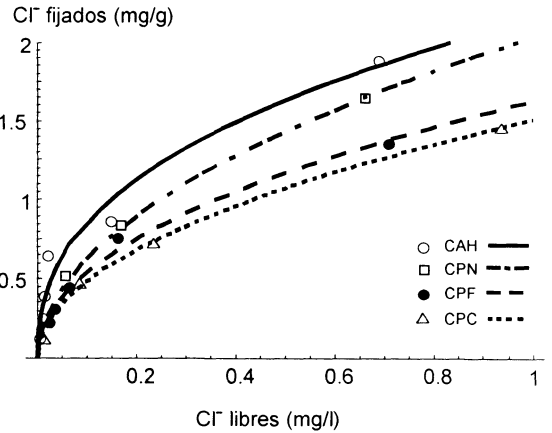


(b) Isothermas de Freundlich.

Figura 5. Fijación-adsorción de cloruros en morteros a la edad de 7 días.



(a) Isothermas de Langmuir.



(b) Isothermas de Freundlich.

Figura 6. Fijación-adsorción de cloruros en morteros a la edad de 28 días.

Nuevamente, la mayor cantidad de cloruros fijada se presentó en el mortero preparado con CAH, con significativa diferencia. En el elaborado con CPN se fijó una cantidad levemente mayor que en los elaborados con CPF y CPC, y entre los dos últimos no se presentaron diferencias importantes.

Tabla 3. Parámetros de isothermas de fijación a edades de 7 y 28 días.

Edad (días)	Tipo de cemento	Langmuir			Freundlich		
		k	C _{bm}	Correlación (R ²)	α	β	Correlación (R ²)
7	CAH	3.848	2.141	0.926	0.471	1.839	0.987
	CPN	3.621	1.979	0.989	0.540	1.708	0.994
	CPF	3.646	1.692	0.980	0.535	1.491	0.998
	CPC	3.238	1.879	0.967	0.515	1.496	0.993
28	CAH	12.300	1.914	0.863	0.405	2.154	0.962
	CPN	4.962	2.091	0.979	0.510	2.033	0.997
	CPF	5.665	1.673	0.993	0.478	1.622	0.991
	CPC	3.668	1.830	0.972	0.492	1.502	0.997

Las isothermas de Freundlich presentan mejor correlación con los resultados obtenidos que las isothermas de Langmuir, tanto para los resultados de adsorción como para los resultados de fijación-adsorción.

En la Fig. 7 se muestran las capacidades de adsorción (a) y de fijación (b) en los morteros, en función de la concentración de cloruros libres y según el modelo de Freundlich. Se grafican en conjunto los resultados de los cuatro morteros para 7 y 28 días, ya que en ambas edades resultaron muy semejantes.

Para el intervalo de concentración de cloruros libres estudiado, las cuatro capacidades de fijación-adsorción superan a sus homólogas de adsorción. Esta superioridad se ve resaltada debido a que los resultados de adsorción corresponden a muestras que poseen 14 días más de edad (por el período de estabilización) que las muestras de las que se obtuvieron las capacidades de fijación-adsorción, y por lo tanto poseen un mayor grado de hidratación.

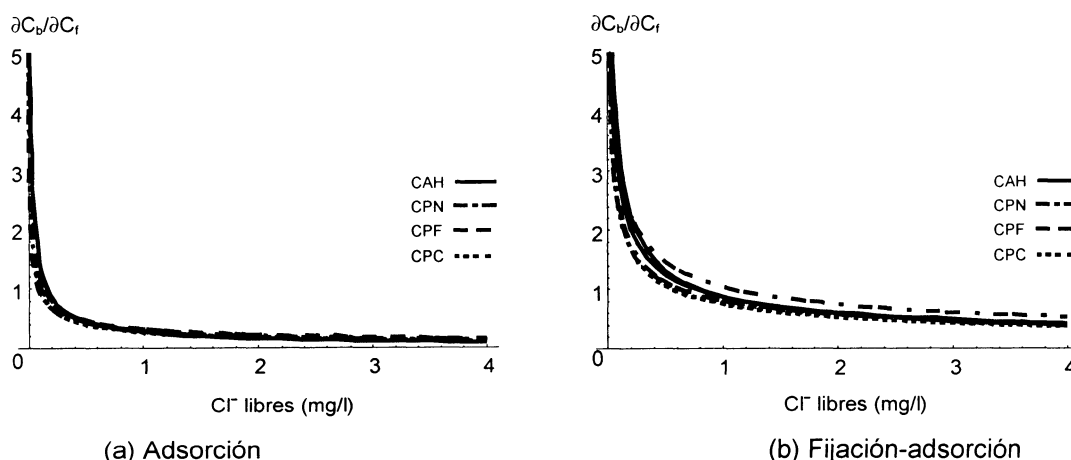


Figura 7. Capacidades obtenidas según el modelo de Freundlich.

En la Fig. 8 se representan las capacidades de adsorción en los morteros ejecutados con los distintos cementos investigados respecto de la capacidad de adsorción en el mortero preparado con CPN, para las edades de 7 días (a) y 28 días (b). Las relaciones entre las capacidades de fijación-adsorción en los morteros realizados y la obtenida en el mortero preparado con CPN se indican en la Fig. 9.

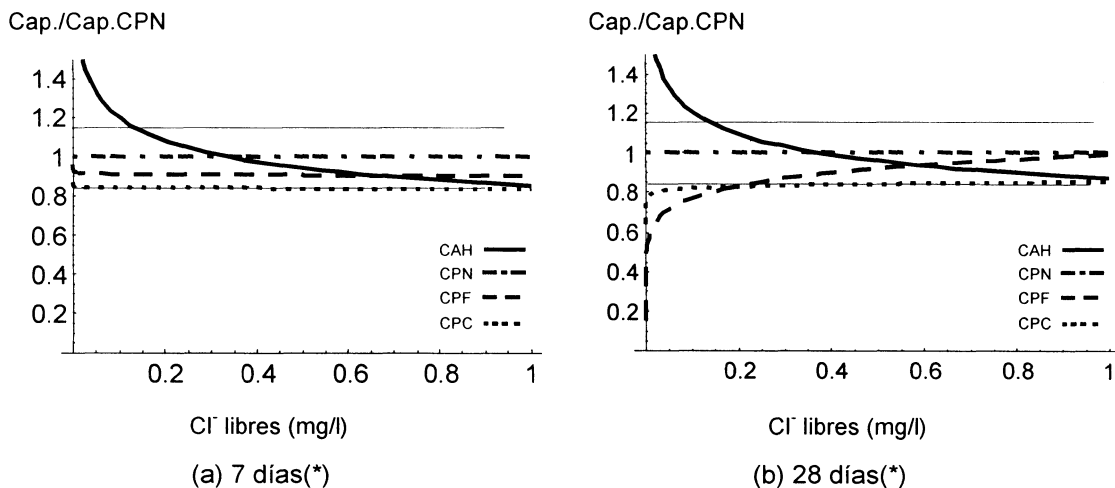


Figura 8. Capacidades de adsorción relativas a la alcanzada en el mortero con CPN, según el modelo de Freundlich. (*) más el periodo de estabilización.

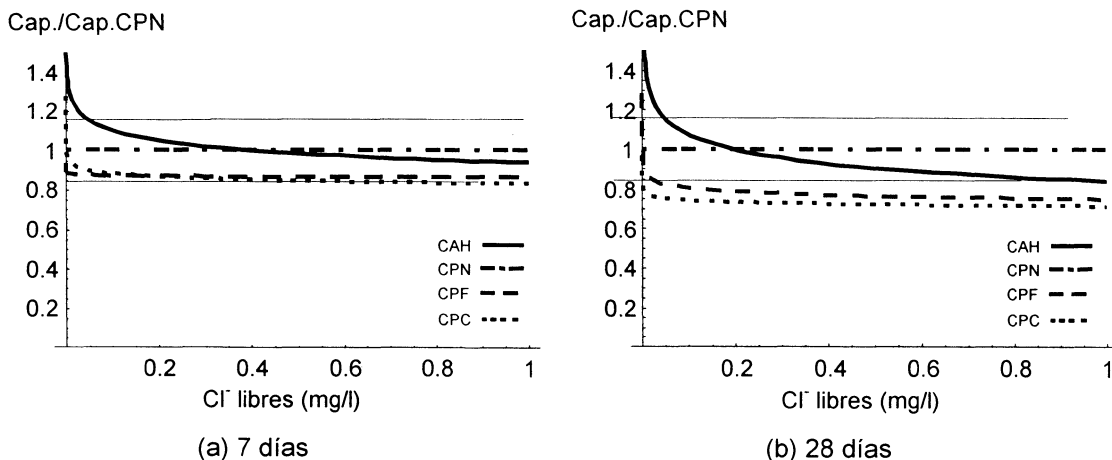


Figura 9. Capacidades de fijación-adsorción relativas a la alcanzada en el mortero con CPN, según el modelo de Freundlich.

En las edades evaluadas en el mortero con CPC se presenta, independientemente de la concentración de cloruros libres, aproximadamente un 85 % de la capacidad de adsorción del mortero con CPN. En el mortero con CPF también se presentan a la edad inicial menores capacidades de adsorción que en el mortero con CPN, cerca de un 90 % de capacidad relativa; y a la segunda edad considerada una capacidad relativa variable que se aproxima a la capacidad en el mortero con CPN para las concentraciones de cloruros libres mayores. Puede observarse que en el mortero con CAH se presenta mayor capacidad de adsorción que en el mortero con CPN, para concentraciones de cloruros libres hasta 0.4 mg/litro en las dos edades estudiadas.

Las mayores capacidades de fijación-adsorción a 7 días pertenecen al mortero preparado con CAH, mientras que en los otros tres morteros de cemento pórtland las capacidades son similares (aunque la capacidad de fijación-adsorción en el mortero con CPN es ligeramente mayor que en los otros dos). A 28 días, en el mortero con CPC se presenta una capacidad de fijación-adsorción del orden del 75 % de la correspondiente al mortero con CPN, y en el mortero con CAH se manifiesta una mayor capacidad que en el mortero con CPN hasta una concentración de 0.2 mg/litro.

En los morteros de cementos con mayor finura (CAH y CPN) se presentan capacidades superiores y se inmovilizan mayores cantidades de cloruros, lo cual resulta razonable dado que la adsorción es un fenómeno superficial.

Del análisis de las isothermas de Freundlich, se destaca que para concentraciones de cloruros libres de aproximadamente 0.4 mg/l, las cuatro capacidades de adsorción (pendientes de las isothermas, $\partial C_b/\partial C_f$) se equiparan. Ninguna se aparta más allá del 15 % de la capacidad en el mortero con CPN y todas se mantienen cercanas para concentraciones de cloruros libres mayores a 0.4 mg/l. Las capacidades de fijación-adsorción presentan mayores diferencias.

En la Fig. 10 se comparan los comportamientos a 7 y 28 días, representando el cociente entre las capacidades de las dos edades en función de la concentración de cloruros libres.

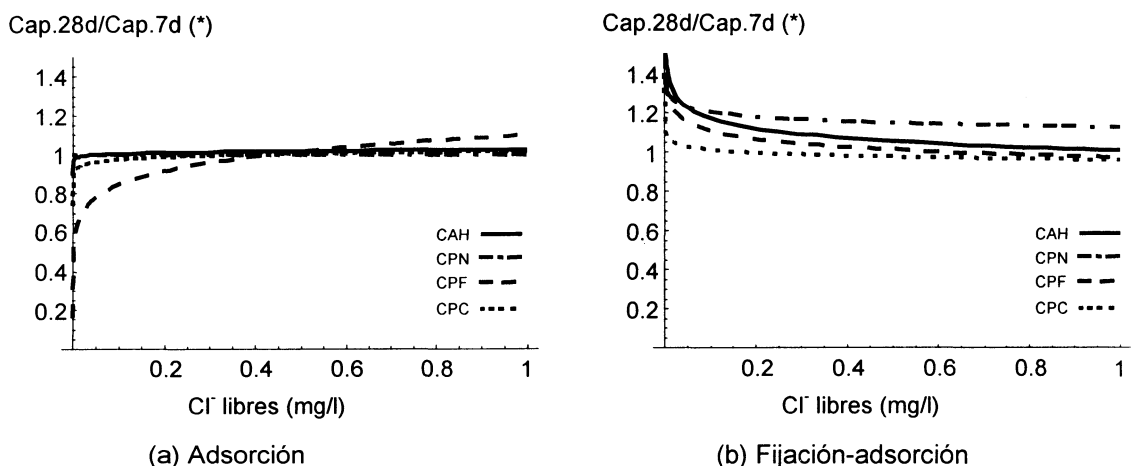


Figura 10. Relación entre las capacidades a 7 y 28 días. (*) más períodos de estabilización

En la Fig. 10 (a) puede observarse que las capacidades de adsorción se mantienen constantes en el período de tiempo estudiado. En la Fig. 10 (b) se nota un incremento entre las capacidades de fijación-adsorción de 7 y 28 días de hasta el 20 % en el caso del mortero con CPN. Los aluminatos poseen una rápida velocidad de hidratación y a los 2 días esta fase alcanza un grado de hidratación casi completa [14]. Los silicatos se hidratan en forma más lenta y las cantidades de sus productos de hidratación se modifican paulatinamente [14], mostrando una evolución notable al principio, pero pequeña después de 21 días. Por ello puede explicarse que las capacidades de adsorción se mantengan, ya que las edades de las muestras al momento de las determinaciones fueron de 21 y 42 días. Aunque en el estudio de adsorción las muestras de mortero se colocaron en contacto con la solución de cloruros a las edades de 7 y 28 días, la hidratación de los cementos prosiguió hasta el momento de las determinaciones de las adsorciones (14 días más para la estabilización). En el caso del estudio de fijación-adsorción, las determinaciones se realizaron a las mismas edades de 7 y 28 días. El aumento de la capacidad de fijación-adsorción entre estas edades podría atribuirse totalmente al incremento del grado de hidratación del silicato de calcio, y por lo tanto sería un aumento de la adsorción solamente, ya que el aluminato ha completado su hidratación antes de los 7 días. Sería de esperar que tanto la capacidad de adsorción como la capacidad de fijación se estabilizaran cuando las fases del cemento se aproximaran a su máximo grado de hidratación.

En la Fig. 11 se muestran las variaciones de las curvaturas de las ecuaciones de Freundlich de adsorción (a) y fijación (b) obtenidas en los cuatro morteros estudiados. Al igual que en la Fig. 7, se graficaron conjuntamente los resultados de 7 y 28 días, ya que las curvas resultan cuasi coincidentes. Para concentraciones de cloruros libres iguales a 10 mg/l la curvatura prácticamente se anula; de manera que superada esta concentración, las capacidades son casi independientes de la cantidad de cloruros libres. Aproximadamente para 2 mg/l de cloruros libres se produce un quiebre de las funciones, a partir de allí las curvaturas son pequeñas y no varían significativamente con el aumento de las concentraciones. Este punto podría ser considerado como el punto de saturación del sistema.

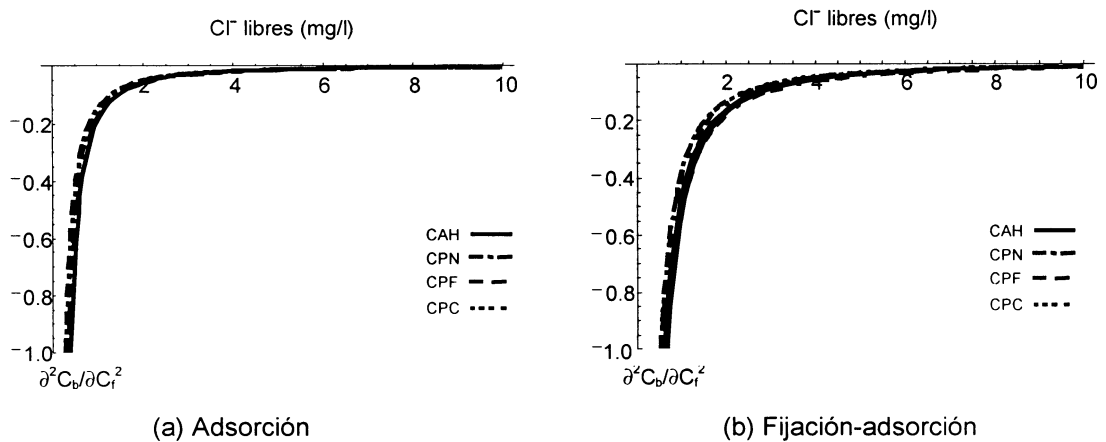


Figura 11. Curvatura de ecuaciones de Freundlich.

CONCLUSIONES

El estudio realizado permite concluir que:

- Para una misma concentración de cloruros libres la fijación es mayor que la adsorción. Por ello, cuando los cloruros ingresan al sistema como contaminación de los materiales componentes, antes de la hidratación del cemento, es más factible que queden inmovilizados en los productos hidratados, que si ingresan desde el medio luego de la hidratación.
- Las cantidades de cloruros adsorbidas y fijadas en el mortero con CAH son mayores que en el mortero con CPN, y en ellos son mayores que en los morteros con CPF y CPC, a edades de 7 y 28 días. Aunque la relación de capacidades entre el mortero con CPN y el mortero con CAH se invierte para concentraciones de cloruros libres mayores a 0.4 mg/litro, las cantidades inmovilizadas de cloruros en el CAH se mantienen por encima de aquellas en el CPN, hasta concentraciones de 4 mg/litro.
- El modelo de Freundlich presenta una mejor correlación que el modelo de Langmuir con los resultados de adsorción y fijación-adsorción obtenidos, aportando parámetros más confiables.
- La capacidad de fijación-adsorción de cloruros en los morteros estudiados varía entre las edades de 7 y 28 días. Dado que la hidratación de los aluminatos prácticamente se completa antes de los 7 días, este aumento es atribuido a un incremento de la adsorción en el gel de silicatos. Los cambios en la adsorción se manifiestan hasta la edad de 21 días, pero no son significativos de allí en adelante.
- Las capacidades de adsorción y de fijación de los cuatro cementos estudiados presentan un punto de saturación para una concentración de cloruros libres cercana a 2 mg/l.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen las valiosas sugerencias y contribuciones de la Ing. Silvia Zicarelli para el desarrollo de las experiencias presentadas.

REFERENCIAS

- (1) Martín Pérez, B., Zibara, H., Hooton, R. D. and Thomas, M. D. A. "A study of the effect of chloride binding on service life predictions", Cement and Concrete Research, Vol. 30, 2000, pp. 1215-1223.
- (2) Delagrave, A., Marchand, J., Ollivier, J.P., Julien S. and Hazrati, K. "Chloride binding capacity of various hydrated cement paste systems", Advanced Cement Based Materials, 6, 1997, pp. 28-35.
- (3) Biczok, I. "Corrosión y protección del hormigón", Urmo, Ed., Bilbao, 1972, 715 p.

- (4) Rasheeduzzafar, Ehtesham Hussain, S. and Al-Saadoun, S. S., "Effect of cement composition on chloride binding and corrosion of reinforcing steel in concrete", *Cement and Concrete Research*, Vol. 21, 1991, pp. 777-794.
- (5) Tang, L. and Nilsson, L. O. "Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars", *Cement and Concrete Research*, Vol. 23, 1993, pp 247-253.
- (6) Arya, C., Buenfeld, N.R. and Newman, J. B., "Factors influencing chloride-binding in concrete", *Cement and Concrete Research*, Vol. 20, 1990, pp. 291-300.
- (7) Irassar, E. F., "Ataque químico al hormigón", en: "Durabilidad del hormigón estructural", Ed. Irassar, E. F., AATH, La Plata, 2001, 306 p.
- (8) Ehtesham Hussain, S. and Rasheeduzzafar, "Influence of sulfates on chloride binding in cements", *Cement and Concrete Research*, Vol. 24, 1994, pp. 8-24.
- (9) Gates, B. C., "Catalytic Chemistry", John Wiley & Sons, Inc., 1992, 480 p.
- (10) Castellote, M., Andrade, C. and Alonso, C. "Chloride-binding isotherms in concrete submitted to non-steady-state migration experiments", *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, 1999, pp. 1799-1806.
- (11) Dubinin, M. M., Bering, B. P. and Serpinskii, V. V., "Physical Adsorption at the Gas-Solid Interface", en: "Recent Progress in Surface Science", Vol. 2, Eds. Danielli, J. F., Pankhurst, K. G. A., Riddiford, A. C., Academic Press, Nueva York, 1964, 541 p.
- (12) Tritthart, J. "Chloride binding in cement. II. The influence of the hydroxide concentration in the pore solution of hardened cement paste on chloride binding", *Cement and Concrete Research*, Vol. 19, 1989, pp. 683-691.
- (13) Glass G. K., Reddy, B. and Buenfeld, N. R. "The participation of bound chloride in passive film breakdown on steel in concrete", *Corrosion Science*, 42, 2000, pp. 2013-2021.
- (14) Taylor, H. F. W. "La química de los cementos", Vol. I, Eds. Urmo, Bilbao, 1967, 489 p.