

» INHIBIDORES DE CORROSIÓN DE NUEVA GENERACIÓN

Para la protección de estructura de hormigón armado

Andrés Rigail-Cedeño, MsC MBA

Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la Producción
Escuela Superior Politécnica del Litoral. Guayaquil, Ecuador.
arigail@espol.edu.ec

Resumen

Dentro de los sistemas de protección de estructuras de hormigón armado más promisorios aparecen los inhibidores de carboxilato de aminas para la protección de la armadura. Estos inhibidores orgánicos son basados en la *tecnología de inhibidores en fase de vapor (VCI)*. Las tecnologías de los nitritos de calcio, aminoalcoholes y carboxilatos de amina son discutidas en esta revisión. La acción de estos inhibidores frente a diferentes agentes externos, tales como carbonatación o inducción de cloruros, son analizados. Efectos de los inhibidores en la iniciación y propagación de la corrosión serán comparados utilizando el modelo de Tuutti.

Introducción

La corrosión de la armadura es uno de los mayores problemas que ocasionan una disminución de la durabilidad de estructuras de hormigón armado. Este fenómeno ha tomado mucha importancia en los últimos años debido a que las tecnologías tradicionales no han solucionado efectivamente los problemas de corrosión. Si bien el hormigón pasiva al acero, bajo condiciones de humedad, difusión de oxígeno o inclusión de iones agresivos, el proceso de corrosión se presenta en una estructura de hormigón armado tal como se muestra en la *Figura No. 1*

En la *Figura No. 1* se muestra que existen cuatro factores principales para que se produzca la corrosión del acero de refuerzo: zonas catódicas, zonas anódicas, oxígeno y el electrolito (concreto-humedad). Debido a la disociación del hierro en la zona anódica, electrones viajan a través de la varilla hacia la zona catódica. En esta zona, estos electrones ante la presencia de oxígeno y humedad forman iones de hidróxidos, estos iones viajan a través del hormigón hasta llegar a la zona anódica y reaccionar con iones libres de Fe_2^+ para formar hidróxido de hierro, luego debido a la continua presencia de oxígeno y humedad se forman hidróxidos y óxidos de hierro. Estos compuestos incrementan el tamaño del acero de refuerzo original ocasionando expansiones y la consecuente fractura o delaminación del hormigón, concluyendo así el servicio de vida útil de la estructura.

Tecnología de inhibidores de corrosión

Con la finalidad de incrementar el tiempo de vida de servicio de las estructuras de hormigón armado, se han venido desarrollando los últimos años nuevos avances tecnológicos orientados a retrasar al máximo la corrosión basados en el mecanismo de corrosión descrito anteriormente se han dirigido las investigaciones.

Dentro de las alternativas para detener la corrosión del acero encontramos los inhibidores de corrosión. Los inhibidores de corrosión son "sustancias químicas que disminuyen la velocidad de corrosión a determinada concentración, sin cambios significativos de cualquier agente generador de corrosión" (2). Un inhibidor de corrosión tiene que retrasar el inicio de la corrosión incrementando el límite máximo de cloruros, disminuyendo la velocidad de penetración de cloruros o dióxido de carbono y reduciendo la velocidad de corrosión cuando la corrosión es originada por carbonatación.

Como se observa el mecanismo de corrosión en la figura No. 1, un inhibidor de corrosión tiene que ser diseñado para detener las reacciones anódicas, catódicas o ambas. Por este motivo los inhibidores están clasificados como: inhibidores anódicos, catódicos y mixtos. **Los inhibidores anódicos** tienden a disminuir la reacción anódica que ocurre por **a) disociación del hierro** y **b) acción catalizadora de los iones de cloruros** que incrementan la velocidad de disociación del hierro y por ende la corrosión. Estos inhibidores de corrosión anódicos se han venido utilizando desde hace algunas décadas, como es el caso de los inhibidores en base de nitrito de calcio (3,15). El nitrito tiene la habilidad de oxidar →

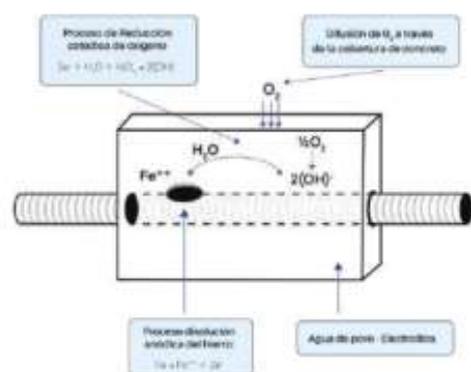


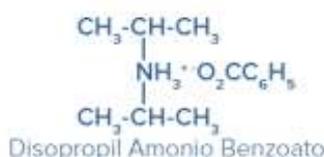
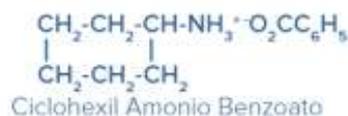
Figura No. 1 Corrosión del acero de refuerzo embebido en hormigón. (1)

iones ferrosos y férricos, los cuales son insolubles en una solución alcalina y bloquean el transporte de los iones ferroso en el electrolito. Siendo un **inhibidor anódico** su concentración debe ser mayor que los cloruros que también reaccionan en el área anódica. Como el nitrito de calcio acelera y estabiliza la formación de hidróxido de calcio, entonces se incrementa en tamaño de los micro poros de la pasta cementosa y por ende incrementa la permeabilidad de iones de cloruros (8) de 2 a 3 veces (4) e incrementa el ataque de iones de sulfatos (5), en términos generales la resistividad de concreto disminuye (7). Se ha demostrado que la presencia de fracturas tienden a fortalecer la región catódica en el área sin fractura, formándose una macrocelda y disminuyendo notablemente la eficiencia los nitritos (6, 7).

Los **inhibidores catódicos** se precipitan en soluciones insolubles, incrementan el pH y reducen el transporte de oxígeno en la zona catódica tales como los inhibidores de hidróxido de sodio o carbonato de sodio. Los alcanolaminas tales como etanol amina o dimetiletanol amina, controlan principalmente la reacción catódica, bloqueando los sitios donde el oxígeno reacciona con los electrones y se reduce a ion hidroxilo. Las alcanolaminas son moléculas neutras que tienen cargas parciales y pueden también ser absorbidos las zonas anódicas (3,9):



Los **inhibidores mixtos** tienden a reducir las reacciones en zonas anódicas y catódicas. Dentro de este grupo de inhibidores destacan los inhibidores desarrollados a partir de la tecnología de inhibidores en fase de vapor basados en carboxilatos de amina(8). Estos inhibidores se disocian y son atraídos por las zonas anódicas y catódicas, similar química encontramos en inhibidores comerciales tales como benzoatos de ciclohexil amonio o benzoato de disopropil amonio (3):



Estos inhibidores forman un film que retrasan la corrosión y principalmente disminuye la velocidad de corrosión independiente de la concentración de cloruros (7, 8). Una de las ventajas más notables de estos inhibidores de nueva generación es su comportamiento frente a las fracturas, los inhibidores tradicionales no pudo detener la corrosión cuando la concentración de cloruros es elevada en la fractura como el caso de los inhibidores de nitrito de calcio (6,7,15) o inhibidores basados en oleato de butilo que al actuar como sellador de poros no realizan ninguna acción frente a una fractura (7).

La migración de estos inhibidores ha sido extensivamente demostrada en algunas referencias bibliográficas (8, 9, 10). El interés actual de los inhibidores es permitir que una reparación o rehabilitación incrementa significativamente la vida de una estructura, es decir tenga una capacidad "curativa" más que "preventiva". Por tal motivo los inhibidores de nueva generación permiten cumplir este requerimiento al proteger las varillas con elevadas cantidades de cloruros. Va et al 9 mediante análisis XPS sobre la superficie de varillas de acero luego

de remover el concreto después de permanecer 450 días en ambiente salino demostró:

a. La energía de enlace los iones N^+ y O^- involucrados en la disminución de las reacciones anódicas y catódicas fueron 2 y 4 veces mayor que la energía del ion Cl^-

b. Las concentración del ion Cl^- en los concretos sin inhibidores fueron variablemente mayores que los concretos tratados con carboxilatos de amina

c. La concentración de Fe en los concretos sin tratar fue casi 6 veces mayor que en los concretos tratados con carboxilatos de amina.

d. Los iones Cl^- fueron encontrados a una profundidad de 60 nm en la varilla, mientras que el N^+ en los concretos tratados fue detectado a 75 nm bajo la superficie.

Los carboxilatos de amina han sido estudiados en presencia de concretos contaminados con altas concentraciones de cloruros para determinar su potencial aplicación en reparación o rehabilitaciones. Nagayama et al 11 demostró la eficiencia del carboxilato de amina al ser aplicado 60 días después en un concreto contaminado con $3\text{kg}/\text{m}^3$. Estos inhibidores de carboxilato de amina disminuyeron hasta 6 veces la corrosión al inicio de su aplicación, esta tendencia se mantuvo en toda la investigación con espesores de recubrimiento de 2 y 3 cm.

Existen pocos estudios sobre la efectividad de inhibidores bajo los efectos de la carbonatación. X. Yongmo y otros investigadores et al 12 estudiaron la efectividad de los inhibidores de carboxilato de amina bajo los efectos combinados del ataque de cloruros y carbonatación. Los carboxilatos de amina resultaron de mejor rendimiento que los inhibidores tradicionales en base de nitrito de sodio NaNO_2 (3, 13,15):

En estas reacciones se observa que el hidróxido juega un rol im-



portante en la pasivación del acero mediante los iones ferrosos Fe^{2+} e iones férricos Fe^{3+} , en un concreto carbonatado se reduce la concentración de hidróxidos en la solución neutralizadora porosa (12) y cuando esta solución a esta expuesta a cloruros, su acción es más agresiva (13a). Por lo tanto, los nitritos son ineficientes en proteger contra la carbonatación. La química de los carboxilatos de amina no depende de concentración de hidróxidos o concentración de cloruros como en el caso de los nitritos.

En aspectos ambientales, está prohibido el uso de inhibidores tradicionales como los de nitrito en estructura de hormigón armado inmersa en agua por aspectos de seguridad y salud (13b) frente a los inhibidores carboxilato de amina, cuya toxicidad es comparable con la de una tableta de sal y están aprobados para ser incluido en construcciones en contacto con agua potable (14)

Acción de los inhibidores decarboxilato de amina en la iniciación y propagación de la corrosión

El mecanismo de corrosión del servicio de vida útil de una estructura ha sido descrito por Tuutti (15) en dos fases: inicio y propagación tal como se observa en la **Figura No. 2**. En términos generales, la corrosión se inicia por carbonatación cuando el pH en la solución porosa cae a un valor aproximado a 9 o cuando la concentración de cloruros.

CITV alcanza el 0.05% por peso de concreto (16) en un tiempo determinado t_0 , tal como se indica en la gráfica 1 de **Figura No. 2**. Los factores que influyen en la difusión de estos agentes agresivos son: espesor de recubrimiento, relación a/c, calidad del hormigón. En la misma gráfica 1 se observa un segundo período, en este período se aprecia una pendiente que indica que los productos de corrosión

empiezan a causar una expansión del acero y consecuentemente se fractura y se desprende el recubrimiento de concreto, aquí finaliza el servicio de vida útil de una estructura. En este período el ingreso de oxígeno, resistividad del concreto y condiciones climáticas (humectación, secado) afectan este tiempo de propagación t_1 . La gráfica se refiere al efecto de un inhibidor de

“De los inhibidores de corrosión mas utilizados encontramos los inhibidores anódicos en base de nitrito de calcio los cuales no logran detener la corrosión en presencia de fracturas o en elevadas concentraciones de cloruros”

aminoalcoholes incrementando el tiempo de inicio de la corrosión en 1.5 veces, siendo el CITV de 0.12% por peso de concreto y el tiempo de propagación de la corrosión es 2 veces comparado con curva del servicio de vida útil sin inhibidor. En la gráfica se observa que con la tecnología de inhibidores de carboxilato se incrementa el tiempo de inicio de la corrosión de 2 a 3 veces, el CITV se determinó en 0.18% por peso de concreto y el tiempo de propagación es 5 veces comparado con los mismos periodos de concreto sin inhibidores. Los datos de las curvas de todas la curvas fueron obtenidas en ensayos ASTM G109 (16, 17, 18)

Conclusiones

De los inhibidores de corrosión mas utilizados encontramos los inhibidores anódicos en base de nitrito de calcio los cuales no logran detener la corrosión en presencia de fracturas o en elevadas concentraciones de cloruros. Estos inhibidores no son amigables al ambiente y clasificados no aptos en una estructura inmersa en agua. Los aminoalcoholes son inhibidores orgánicos que principalmente trabajan en la zona catódica y por ser polares no son tan eficientes en presencia de humedad. La tecnología de inhibidores basados en la tecnología de los carboxilato de amina han logrado enfocar y neutralizar las variables que afectan el inicio y propagación de la corrosión en una estructura de hormigón. Actúan sobre las zonas anódicas, catódicas, elevan el límite máximo de cloruros y carbonatación para retrasar el inicio la corrosión. Disminuyen la propagación de la corrosión independiente de la concentración de cloruros. La química de estos inhibidores permite tener una visión superior frente de la problemática de la corrosión del acero de refuerzo frente a tecnologías como los aminoalcoholes o nitritos de calcio.

Referencias Bibliográficas

- C. Hansson, L. Maemoldi, B. Hope, Corrosion inhibitors in concrete - Part I, The principles, Cement and Concrete Research, 28 (12), 1775-1781, 1998
- T.A. Scully, M. Richardson, Corrosion inhibitors for steel in concrete: state-of-the-art, Construction and Building Materials, 22, 609-622 (2008)
- Galdos J., Chemistry of corrosion inhibitors, Cement & Concrete Composites, vol 26, 181-189 (2004)
- I. Kondratova, F. Montes T.W. Bremner, Natural marine exposure results for reinforced concrete slabs with corrosion inhibitors, Cement & Concrete Composites, 25, 483-490 (2003)
- Z.Li, B.Mu, J.Feng, M.Qi, The microstructure and sulfate resistance mechanism of high-performance concrete containing CNi, Cement & Concrete Composites, 22, 369-377 (2000)
- P. Montes, T. Bremner, D. Lister, Influence of calcium nitrite inhibitor and crack width on corrosion of steel in high performance concrete subjected to a simulated marine environment
- Stebly R, Report of Cracked Beam Testing AET Job no. 05-1171
- A. Eydelnant, B. mikišic, L. Gelber, V. Ukrainczyk, Migration Corrosion Inhibitors for reinforced concrete, Reporte, Junio 10, 1993.
- Babarian, L. Reiner, Corrosion Protection of Steel Rebar in Concrete with Optional Application of Migration Corrosion Inhibitors, Corrosion 2003, NACE



Figura No. 2: Las gráficas 1, 2 y 3 muestra la tasa de corrosión de dos estados de corrosión para un concreto sin inhibidor, inhibidor de aminoalcoholes y carboxilato de amina, respectivamente.