

Alargamiento de la vida útil de estructuras de hormigón armado expuestas a ambientes marinos mediante la aplicación de técnicas electroquímicas

P. Garcés^{1*} , M. A. Climent , J. Carmona , M. J. Sánchez de Rojas 

*Autor de Contacto: pedro.garces@ua.es

DOI: <https://doi.org/10.21041/ra.v11i1.518>

Recepción: 21/10/2020 | Aceptación: 03/12/2020 | Publicación: 01/01/2021

RESUMEN

En este trabajo se ha estudiado la viabilidad de un tratamiento combinado de extracción electroquímica de cloruros (EEC) y protección catódica (PC) en estructuras de hormigón armado utilizando como ánodo una pasta conductora de cemento-grafito. Se ha comprobado que la aplicación previa de un tratamiento de extracción electroquímica de cloruros, conlleva una mayor durabilidad del ánodo. Se ha demostrado que, para estructuras de hormigón armado situadas en ambientes marinos agresivos, la combinación de tratamientos electroquímicos, primero EEC para reducir el contenido de cloruros y a continuación PC para mantener las condiciones de pasivación es capaz de proveer condiciones adecuadas de protección a la armadura, siempre que se aplique el valor de densidad de corriente adecuado, de acuerdo con el contenido medio de cloruros presente en las estructuras de hormigón armado.

Palabras clave: hormigón armado, extracción electroquímica de cloruros, protección catódica.

Citar como: Garcés, P. Climent, M. A., Carmona, J., Sánchez de Rojas, M. J. (2021), "Alargamiento de la vida útil de estructuras de hormigón armado expuestas a ambientes marinos mediante la aplicación de técnicas electroquímicas", Revista ALCONPAT, 11 (1), pp. 48 – 60, DOI: <https://doi.org/10.21041/ra.v11i1.518>

¹Departamento de Ingeniería Civil, Escuela Politécnica Superior, Universidad de Alicante, Alacant/Alicante, España.

Contribución de cada autor

En este trabajo los autores P. G. y M. A. C. contribuyeron con la idea original de la investigación, la dirección conjunta del proyecto, la dirección conjunta de las tesis doctorales de J.C. y M. J. S. d. R., discusión de resultados y la escritura del trabajo. Los autores J. C. y M. J. S. d. R. contribuyeron con la realización de la experimentación, la recolección de datos y la participación en la discusión de resultados.

Licencia Creative Commons

Este trabajo está publicado bajo los términos de una Licencia Internacional Creative Commons Atribución 4.0 Internacional ([CC BY 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)).

Discusiones y correcciones posteriores a la publicación

Cualquier discusión, incluyendo la réplica de los autores, se publicará en el tercer número del año 2021 siempre y cuando la información se reciba antes del cierre del segundo número del año 2021.

Extension of the useful life of reinforced concrete structures exposed to marine environments through the application of electrochemical techniques

ABSTRACT

In this work, the feasibility of a combined treatment of electrochemical chloride extraction (ECE) and cathodic protection (CP) in reinforced concrete structures using a conductive cement-graphite paste as anode has been studied. It has been proven that the prior application of an electrochemical chloride extraction treatment leads to greater durability of the anode. It has been shown that for reinforced concrete structures located in aggressive marine environments, the combination of electrochemical treatments, first ECE to reduce the chloride content and then CP to maintain passivation conditions, is capable of providing adequate protection conditions for the reinforcement, provided that the appropriate current density value is applied, according to the average content of chlorides present in the reinforced concrete structures.

Keywords: reinforced concrete, electrochemical chloride extraction, cathodic protection.

Extensão da vida útil de estruturas de concreto armado expostas a ambientes marinhos através da aplicação de técnicas eletroquímicas

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a viabilidade de um tratamento combinado de extração eletroquímica de cloreto (EEC) e proteção catódica (PC) em estruturas de concreto armado usando uma pasta condutora de cimento-grafite como ânodo. Verificou-se que a aplicação prévia de um tratamento de extração eletroquímica de cloretos, acarreta uma maior durabilidade do ânodo. Foi demonstrado que, para estruturas de concreto armado localizadas em ambientes marinhos agressivos, a combinação de tratamentos eletroquímicos, primeiro EEC para reduzir o teor de cloreto e depois PC para manter as condições de passivação, é capaz de fornecer condições de proteção adequadas aos armaduras, desde que seja aplicado o valor de densidade de corrente adequado, de acordo com o teor médio de cloretos presente nas estruturas de betão armado.

Palavras-chave: concreto armado, extração eletroquímica de cloreto, proteção catódica.

Información Legal

Revista ALCONPAT es una publicación cuatrimestral de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción, Internacional, A. C., Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida, Yucatán, C.P. 97310, Tel.5219997385893, alconpat.int@gmail.com, Página Web: www.alconpat.org
Editor responsable: Dr. Pedro Castro Borges. Reserva de derechos al uso exclusivo No.04-2013-011717330300-203, eISSN 2007-6835, ambos otorgados por el Instituto Nacional de Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este número, Unidad de Informática ALCONPAT, Ing. Elizabeth Sabido Maldonado, Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida, Yucatán, C.P. 97310.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor.

La reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación se realiza en apego al código COPE y a la licencia CC BY 4.0 de la Revista ALCONPAT.

1. INTRODUCCION

Uno de los principales problemas que puede afectar al hormigón armado es la corrosión del acero embebido. Para devolver a su estado inicial a una estructura de hormigón armado (EHA) que ha sufrido corrosión de su armadura, es necesario reparar los daños producidos. Las reparaciones tradicionales consisten básicamente en la eliminación del hormigón dañado y posiblemente contaminado por cloruros, la limpieza adecuada de la armadura, y en ocasiones sustitución, y la posterior reposición del hormigón eliminado.

Algunas técnicas electroquímicas han sido utilizadas con éxito para la protección y remediación de la corrosión de la armadura en EHA. Todas esas técnicas están basadas en la disminución del potencial eléctrico del acero (Page, 1992; Mietz, 1998; Andrade, et al, 1998; Tritthart, 1998; Pedferri y Bertolini, 2000; Bertolini, 2004; Polder, 2005). Este efecto puede ser obtenido por conexión a un metal menos noble, como en la técnica por protección catódica (PC) por ánodo de sacrificio, o por conexión al polo negativo de una fuente de alimentación, como en la aplicación de la PC por corriente impresa (Page, 1997; Pedferri, 1996; Polder, 1998; Bertolini, et al, 1998; Glass y Chadwick, 1994). El objetivo principal de la PC es detener la corrosión del acero de refuerzo, cuando está ya se ha iniciado. Existe una variante de la PC denominada prevención catódica (PreC), según Pedferri et al. (Pedferri, 1996; Polder, 1998; Bertolini, et al, 1998; Glass y Chadwick, 1994). El objetivo de la PreC es prevenir el inicio de la corrosión del acero en estructuras nuevas. Por otra parte, existen técnicas electroquímicas destinadas a cambiar las condiciones predominantes de corrosión de las estructuras mediante la disminución del contenido de cloruros, como la técnica de extracción electroquímica de cloruros (EEC). Así no es necesario sustituir el hormigón contaminado y, una vez extraída una cantidad suficiente de cloruros, se aumenta la vida útil de la estructura (Slater, et al, 1976; Vennesland, et al, 1986; Hansson y Hansson, 1993; Elsener, et al, 1993). Un aspecto importante en relación a la aplicación de esta técnica es el efecto de la disposición de las armaduras sobre la eficiencia de la EEC. Sánchez de Rojas et al, concluyen que la eficiencia en la extracción depende de la disposición del refuerzo. Pero siempre se puede extraer cloruros entre dos capas de armaduras de acero (Garcés, et al, 2006; Sánchez de Rojas, et al, 2006). Por otra parte, se han probado diferentes soluciones para el ánodo externo, como la utilización de una malla rígida de Ti-RuO₂ y un fieltro de grafito, ambos envueltos con polipropileno en un sistema tipo sándwich. Concluyéndose que si se tiene suficiente cuidado en evitar un contacto defectuoso entre la capa de fieltro o la malla de Ti-RuO₂ y la superficie del elemento constructivo la eficiencia obtenida debe ser similar (Climent, et al, 2006). Finalmente, también en relación al ánodo externo, el avance más importante en los últimos años se ha centrado en el estudio de la viabilidad del uso de una pasta de cemento conductora (PCC), basada en mezclas de cemento con diferentes materiales carbonosos, como recubrimiento anódico de la superficie del hormigón para aplicaciones electroquímicas en EHA (Pérez, et al, 2010; Carmona, et al, 2015a; Cañón, et al, 2013; Del Moral, et al, 2013; Carmona, et al, 2015b; Climent, et al, 2016; Carmona, et al, 2017; Climent, et al, 2019). Se comprobado que las eficiencias de estos ánodos, en relación a la extracción de Cl⁻, fueron similares a las obtenidas con un ánodo tradicionalmente usado en EEC, tal como la malla de Ti-RuO₂ (Pérez, et al, 2010). La pasta de cemento conductora es más versátil como ánodo pues permite una mayor facilidad de aplicación en diferentes tipos de superficie y además ofrece la posibilidad de su reutilización. Una de las posibilidades más atractivas ofrecida por estas capas conductoras anódicas es la posibilidad de la aplicación combinada sucesiva de EEC y PC, sin cambiar el ánodo (Carmona, et al, 2015a; Climent, et al, 2019). Esta combinación de tratamientos puede ser conveniente en el caso de estructuras muy contaminadas con iones Cl⁻, y cuyo nivel de contaminación ambiental por cloruros se espere que se mantenga alto en el futuro, por ejemplo, en el caso de EHA expuestas a ambientes marinos agresivos. En estos casos puede ser considerado necesario primero reducir el contenido de Cl⁻ por aplicación de la EEC, y después mantener el acero

protegido mediante un tratamiento permanente de PC, sin la necesidad de aplicar una densidad de corriente muy alta durante la aplicación de la PC, y por tanto reduciendo el riesgo de mal funcionamiento del ánodo debido a la acidificación producida en la superficie.

Las condiciones de operación de las citadas técnicas electroquímicas difieren en cada caso (Carmona, et al, 2015a; Cañón, et al, 2013; Del Moral, et al, 2013; Carmona, et al, 2015b; Climent, et al, 2016; Carmona, et al, 2017; Climent, et al, 2019). La densidad de corriente típica en las aplicaciones de la técnica de EEC se sitúa en el rango de 1-5 A/m², mientras que la densidad de carga eléctrica pasada se sitúa habitualmente entre 1x10⁶ y 5x10⁶ C/m². Desde un punto de vista electroquímico la densidad de corriente debe ser definida refiriéndola a la superficie del electrodo, es decir la superficie del cátodo, el acero de refuerzo. Sin embargo, en el campo de las aplicaciones en ingeniería a veces es difícil saber con exactitud el área del acero de refuerzo. En consecuencia, muchas veces la densidad de corriente es referida a la superficie expuesta de hormigón, la cual, en el caso de sistemas de capas anódicas coincide con el área del ánodo. Por otra parte, la técnica de protección catódica PC aplica típicamente valores de densidades de corriente entre 5 y 20 mA/m², mientras que la PreC necesita solamente 1-3 mA/m². No obstante, en el caso de la PC la densidad de corriente necesaria para conseguir una protección efectiva del acero es tanto mayor cuanto mayor es el contenido de Cl⁻ en el hormigón.

A continuación, se expone el programa experimental y principales resultados obtenidos en la aplicación combinada y sucesiva de EEC y PC, sin cambiar el ánodo, constituido por una pasta de cemento conductora. Esta combinación de tratamientos puede ser conveniente en el caso de estructuras muy contaminadas con iones Cl⁻, y cuyo nivel de contaminación ambiental por cloruros se espere que se mantenga alto en el futuro, por ejemplo, en el caso de EHA expuestas a ambientes marinos agresivos.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Metodología

Las probetas de ensayo destinadas a ser ensayadas mediante PC o EEC+PC fueron preparadas con hormigón al que se añadió iones Cl⁻ en el agua de amasado. En la Tabla 1 se muestra la nomenclatura de las probetas para la aplicación de las técnicas electroquímicas. Todas las probetas fueron sometidas al mismo régimen de contaminación de Cl⁻ durante las 24 semanas que duraron los tratamientos de PC: rociado semanal de 65 ml de una disolución de NaCl 0,5 M sobre la superficie del hormigón o sobre la superficie de la capa anódica, a fin de simular la contaminación continua de cloruros debido, por ejemplo, a la exposición de la EHA a un ambiente marino muy agresivo como se ha mencionado anteriormente.

Tabla 1. Nomenclatura de las probetas para la aplicación de las técnicas electroquímicas

Probeta	No. probetas	Contenido inicial de Cl ⁻ (% referido masa cemento)	Tratamiento electroquímico aplicado
P	1	0%	-
R	1	2%	-
ER	1	2%	EEC
A	1	2%	PC
EA	1	2%	EEC + PC

2.2. Probetas de hormigón reforzado

Las probetas fueron elementos prismáticos de hormigón reforzado, con unas dimensiones de 18x18x8 cm³, que fueron reforzados con una cuadrícula de 16x16 cm² compuesta de 6 barras de acero (5 mm de diámetro) soldadas simétricamente formando cuadrados de 5 cm de diámetro.

Dicha cuadrícula fue situada a 2 cm de la cara superior donde se sitúa el ánodo de grafito-cemento. El sistema usado para conectar el refuerzo (cátodo) con el polo negativo de la fuente de alimentación fue a través de unos conectores de cobre aislados con plástico, atornillados a la armadura, véase la Figura 1.

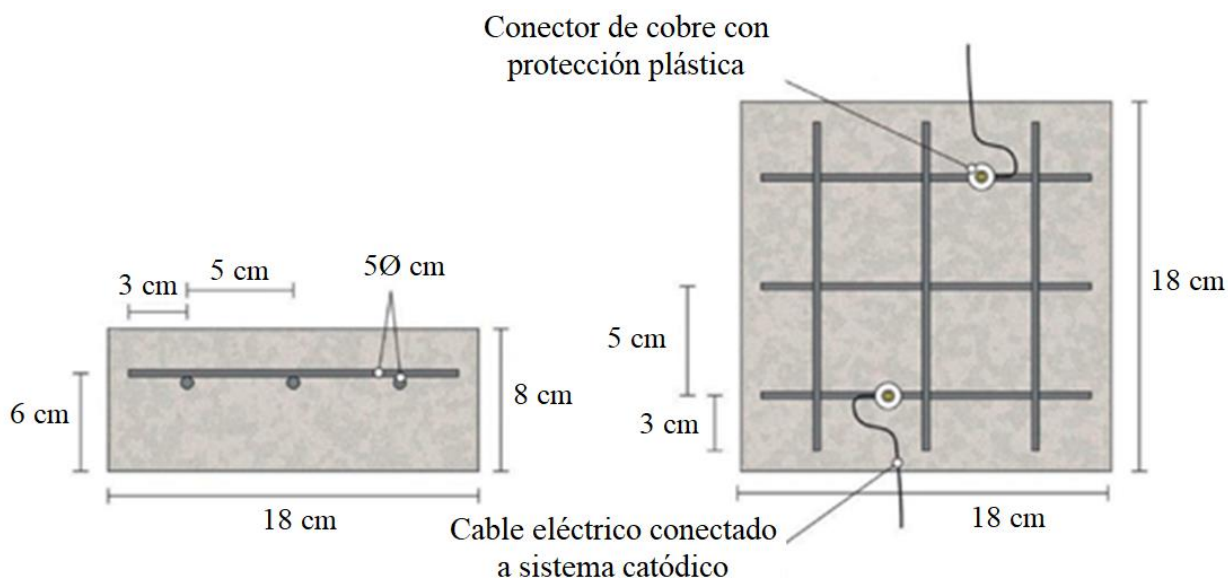


Figura 1. Esquema del refuerzo de las probetas y la conexión del sistema catódico (refuerzo de acero). Adaptado de (Carmona, et al, 2015a).

La dosificación del hormigón fue la que se muestra en la Tabla 2. Se preparó una mezcla con un 2% de Cl⁻ (añadido al agua de amasado a partir de NaCl) relativos a la masa de cemento para probetas usadas en las aplicaciones de PC o en los tratamientos combinados de (EEC+PC), ver Tabla 2. Una vez que los moldes fueron retirados, las probetas fueron curadas en un ambiente de HR del 95-98% durante 28 días. Las características resistentes del hormigón endurecido fueron las siguientes: Resistencia a compresión 37,8 N/mm² (AENOR, 2009), porosidad 11,1% (UNE, 2014) y densidad 2,38 T/m³ (UNE EN, 2009).

Tabla 2. Dosificación del hormigón para la preparación de las probetas de ensayo

Material	Dosificación
Cemento Portland CEM I 42,5 R	250 kg/m ³
Relación agua/cemento	0,65
Árido calizo (tamaño máximo 12 mm)	1890 kg/m ³
Superplastificante	2,50 kg/m ³
NaCl	3,3% (2% Cl ⁻ referido a masa de cemento)

2.3 Detalles experimentales de los ensayos electroquímicos

Todos los ensayos electroquímicos fueron desarrollados utilizando como ánodo una pasta de cemento conductora, obtenida al fraguar una pasta de cemento-grafito mezclando ambos componentes al 50%-50% en masa. La relación agua/sólido de la pasta fue 0,8. La resistividad de la pasta de cemento-grafito fue medida mediante el método de las 4 puntas, rindiendo un valor de 1,5 Ω m (Galao, et al, 2014). A continuación, se practicaron dos ranuras a lo largo del recubrimiento anódico, sin llegar a la superficie del hormigón, para recibir en cada una de ellas una barra de grafito de 2 mm de diámetro para conectarlas al polo positivo de la fuente eléctrica. Estas barras se

recubrieron con pasta de grafito-cemento para evitar cualquier contacto entre las mismas y el hormigón.

La medida del potencial de corrosión (E_{corr}) y de todos los potenciales de electrodo se realizó utilizando electrodos de referencia de Ag/AgCl. Estos electrodos se alojaron en orificios perforados desde la superficie expuesta de la probeta de hormigón (la que soporta el ánodo de grafito-cemento) hasta la vecindad de la barra de refuerzo. Para este propósito, los orificios se enfundaron con un tubo de plástico y fueron rellenados con una solución acuosa de KOH 0.2 M, a fin de simular las condiciones físico-químicas de la solución intersticial del hormigón.

Dos de las probetas fueron usadas para determinar la eficiencia del proceso de EEC. Se extrajeron testigos de las mismas, y se determinaron sus perfiles de contenido de cloruros, en un caso antes y en otro después de la aplicación de la EEC. Las eficiencias obtenidas al aplicar EEC fueron calculadas como porcentajes de reducción del contenido inicial de cloruros. La obtención del perfil de contenido de cloruros antes y después de los ensayos de EEC permite calcular las eficiencias locales y totales. Los perfiles de Cl^- fueron obtenidos siguiendo esencialmente los procedimientos recomendados por RILEM (Vennesland, et al, 2013). Se extrajeron testigos cilíndricos de 95 mm de diámetro y 20 mm de altura (hasta la profundidad de la malla de refuerzo). A partir de estos testigos se obtuvieron muestras de polvo a diferentes profundidades (cada 2 mm) desde la superficie. De esta forma se obtuvieron 10 muestras de polvo de hormigón de cada testigo, permitiendo describir con suficiente detalle el perfil de contenido de Cl^- . Los análisis químicos del contenido de cloruros se realizaron mediante valoración potenciométrica (Climent, et al, 1999; Climent, et al, 2004). Todos los valores de contenido de cloruros fueron expresados en este trabajo como % de Cl^- relativos a la masa de cemento.

La técnica de EEC fue aplicada galvanostáticamente con una densidad de corriente de 2 A/m^2 y una densidad de carga pequeña, solo de $1,5 \text{ MC/m}^2$ relativo a la superficie del hormigón ($2,6 \text{ MC/m}^2$ relativo a la superficie del acero). El electrolito externo en contacto con el ánodo fue agua potable.

La técnica de PC fue aplicada galvanostáticamente con densidades de corriente de 15 mA/m^2 (relativo a la superficie del hormigón que es la misma que la del ánodo) en dos probetas, una de ellas previamente tratada con EEC y la otra sin tratamiento previo. El valor de densidad de corriente relativo a la superficie de las barras de acero fue de $25,5 \text{ mA/m}^2$ para el tratamiento de PC.

Ambas técnicas, EEC y PC, fueron aplicadas en condiciones de laboratorio (20°C y HR 60%). Los datos de potenciales fueron registrados utilizando un sistema de adquisición de datos.

La aplicación de PC consistió en 2 fases:

- Fase 1: Primeras 24 semanas. El tratamiento mencionado de PC fue continuamente aplicado durante las 13 primeras semanas. Entonces, la corriente eléctrica se interrumpió durante 4 semanas y después se reanudaron los tratamientos hasta el final. La contaminación con cloruros (rociado semanal de 65 ml de una disolución de NaCl 0,5 M sobre la superficie del hormigón) fue aplicada continuamente, incluso durante las semanas en que se cortó la corriente.

Mientras se aplicaba la técnica de PC, fueron medidos algunos parámetros electroquímicos. Durante los periodos de paso de corriente, el voltaje de alimentación de cada probeta, ΔE_{feed} , fue obtenido como la diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo, y los potenciales individuales tanto anódico como catódico, E_a y E_c respectivamente, fueron medidos frente al electrodo de referencia de Ag/AgCl. Finalmente, a fin de valorar la eficiencia de la PC como condiciones reales de mantenimiento de las condiciones de protección del acero el criterio “100mV de caída” fue utilizado, como se especifica en ISO 1296:2012 (ISO, 2012). Este criterio ha sido ampliamente utilizado para este propósito por diferentes investigadores (Glass, et al, 2001; Liu y Shi, 2012; Dugarte, et al, 2015; Christodoulou, et al, 2010). El método consiste en obtener la caída de potencial (ΔE_{decay}) que es la diferencia entre el $E_c^{4\text{h}}$ (El valor del E_c 4 horas después del corte de corriente),

y el potencial catódico 1s después de cortar la corriente E_c^{i0} (denominado habitualmente potencial de “instant-off”). El valor mínimo de esta caída debe ser de 100 mV para una adecuada protección del acero frente a la corrosión.

Una vez finalizado el proceso de aplicación de las técnicas electroquímicas, se extrajeron testigos de todas las probetas ensayadas, y se obtuvieron sus respectivos perfiles de contenido de cloruros. Esto se hizo con el propósito de evaluar el efecto neto de los tratamientos electroquímicos sobre la cantidad de iones Cl^- captados por las probetas de hormigón armado durante la exposición continua a un ambiente muy agresivo.

- Fase 2. Al final de la fase 1 se observó que todas las probetas habían perdido las condiciones de protección del acero, evidenciado por unos valores de ΔE_{decay} menores de 100mV. Entonces se decidió empezar esta segunda fase con el objetivo de recuperar las condiciones de protección del acero a base de ajustar la densidad de corriente de los tratamientos de PC. El procedimiento consistió en aumentar progresivamente la densidad de corriente durante 4 semanas, empezando por el valor de 20 mA/m², hasta conseguir de nuevo alcanzar condiciones de protección ($\Delta E_{decay} \geq 100$ mV).

3. RESULTADOS Y APLICACIÓN

3.1 Aplicación de la EEC

Dos probetas de hormigón reforzado fueron sometidas a la aplicación de la técnica de EEC antes de empezar la primera fase de aplicación de los tratamientos de PC. Una vez acabado el proceso de EEC con los parámetros establecidos, se obtuvieron los perfiles de contenido de Cl^- , correspondientes a los estados antes y después del tratamiento de EEC. Los testigos extraídos estaban situados en la zona central de la superficie de la probeta. Por el diseño de la misma y situación del ánodo y el cátodo, el campo eléctrico aplicado es homogéneo en toda la superficie. Las eficiencias locales, entendidas como porcentajes de Cl^- extraídos, están representadas en la Figura 2. La media de Cl^- extraídos fue del 51% del contenido inicial, es decir el contenido residual de Cl^- en el hormigón después de la EEC fue aproximadamente del 1% referido a la masa de cemento. Esto indica un buen comportamiento del proceso de EEC aplicado a un hormigón de cemento portland utilizando como ánodo una capa de pasta de cemento conductora mediante adición de grafito PCC, para una relativamente baja densidad de carga aplicada, $1,5 \times 10^6$ C/m² relativo a la superficie del hormigón. Este resultado puede ser comparado con el 41% de eficiencia obtenido para un elemento muy similar de hormigón reforzado, con el mismo contenido inicial de Cl^- , sometido a un tratamiento de EEC, usando como ánodo una malla de Ti-RuO₂, y pasando una densidad de carga total de 1×10^6 C/m² (Pérez, et al, 2010).

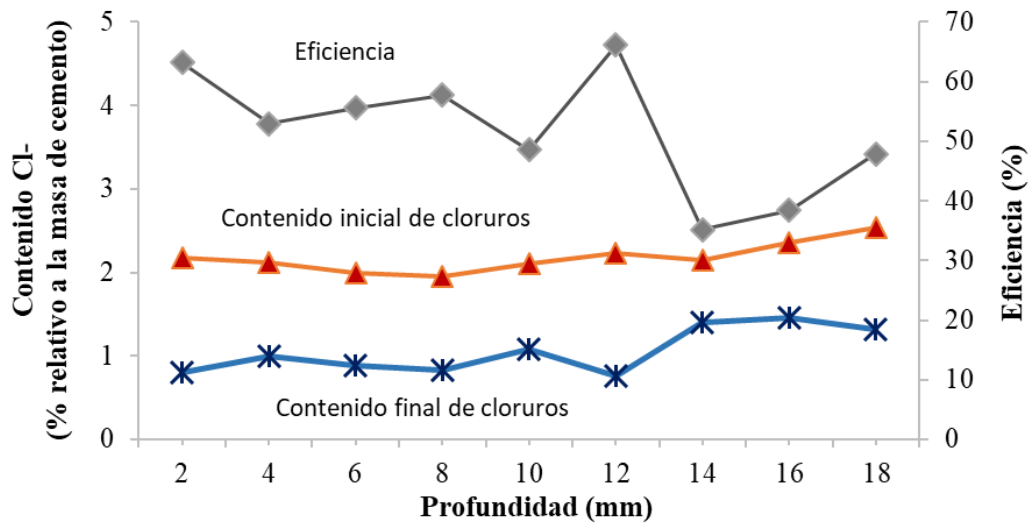


Figura 2. Perfiles de contenido de Cl⁻ (eje Y1), correspondientes a los estados antes y después del tratamiento de EEC. En el Y2 se representan las eficiencias locales. Adaptada de (Carmona, et al., 2015a).

3.2 Primera fase de los tratamientos electroquímicos.

En esta sección se describen los resultados de los ensayos llevados a cabo para investigar el comportamiento de los ánodos de PCC durante los tratamientos electroquímicos protectivos en EHA afectados por corrosión de la armadura debido a la contaminación severa con Cl⁻, siendo estos la PC, y el tratamiento combinado de EEC+PC.

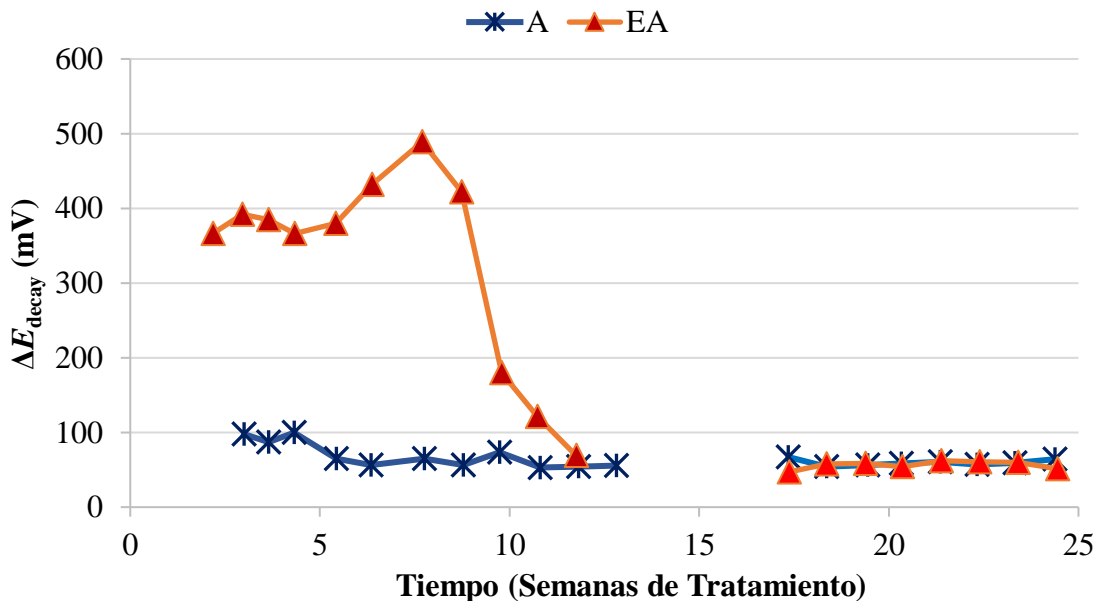


Figura 3. Evolución del ΔE_{decay} durante el tratamiento de PC. A: PC; EA: EEC + PC. Todos ellos sometidos a un proceso de contaminación de Cl⁻ durante 24 semanas. Los tratamientos electroquímicos fueron interrumpidos desde la semana 13 a la 17 Adaptada de (Carmona, et al., 2015a).

Para verificar la efectividad de los tratamientos de PC y de la aplicación combinada de EEC+PC en la protección frente a la corrosión del acero de refuerzo, fue utilizado el criterio de “caída de 100 mV” (ISO, 2012), como se establece en la sección 2.4. La Figura 3 muestra la evolución de

los valores del ΔE_{decay} para los valores de las probetas referidas en la Tabla 1, durante las 24 semanas del experimento. Los valores de ΔE_{decay} de la probeta A, tratada únicamente con PC, prácticamente nunca alcanzaron el límite de 100 mV. Parece que la aplicación de una densidad de corriente de 15 mA/m² no fue suficiente para proveer protección al acero en estas condiciones tan agresivas: contenido inicial de Cl⁻ del 2% más la contaminación continua con sal (rociado semanal de la superficie de la capa anódica de PCC). Con respecto a la probeta EA (EEC+PC) las condiciones de protección del acero fueron mantenidas durante 11 semanas debido a la corriente aplicada, a pesar de la contaminación externa con Cl⁻. La aplicación de PC con una densidad de corriente de 15 mA/m², relativas a la superficie del hormigón, fue capaz de mantener las condiciones de protección del acero siempre que el contenido inicial de Cl⁻ de la probeta fuese de hasta el 1%.

Por lo tanto, en el caso de que el contenido inicial de Cl⁻ de la probeta fuese de alrededor del 2%, se necesitaría una densidad de corriente mayor para alcanzar las condiciones de protección (Pedefferri, 1996). Estas observaciones corroboran la principal hipótesis de la presente investigación, esto es en casos de EHA con una contaminación alta de Cl⁻ sometida a su vez a un ambiente agresivo de cloruros como en determinados ambiente marinos, sería ventajoso aplicar sucesivamente un tratamiento inicial de EEC para reducir el contenido de Cl⁻, y entonces mantener las condiciones de protección del acero mediante la ampliación de un tratamiento continuo de PC, sin necesidad de utilizar una densidad de corriente muy alta, que eventualmente puede afectar al buen comportamiento del sistema anódico (Carmona, et al, 2015a). Estos tratamientos combinados, EEC+PC, serían más convenientemente implementados con el uso como ánodos de recubrimientos conductores de PCC, puesto que el mismo ánodo puede servir para el tratamiento inicial de EEC y para el tratamiento posterior de PC.

Tabla 3. Contenido final medio de cloruros (expresados en % de Cl⁻ relativos a la masa de cemento) al final de las 24 semanas de exposición a una carga severa de Cl⁻

Probeta	Contenido inicial de Cl ⁻ (% referido masa cemento)	Tratamiento electroquímico previo a las 24 semanas de primera fase	Tratamiento electroquímico durante las 24 semanas de la primera fase	Contenido final medio (*) (% referido masa cemento)
P	0%	-	-	4,93%
R	2%	-	-	6,08%
ER	2%	ECE	-	4,26%
A	2%	-	PC	5,39%
EA	2%	ECE	PC	3,41%

(*) El contenido final de Cl⁻ fue calculado como el valor medio de los encontrados en el perfil de contenido de Cl⁻ en la capa de recubrimiento de hormigón (20 mm de espesor).

Al final de la fase 1 todas las probetas de hormigón reforzado habían alcanzado un grado muy alto de contaminación con Cl⁻, como puede apreciarse en la Tabla 3. Sin embargo, se pueden hacer algunas comparaciones para los diferentes casos. Por ejemplo, que las probetas tratadas con EEC + PC (EA) durante la fase 1, han experimentado menor ingreso de Cl⁻ que la probeta de referencia ER, la cual después de la aplicación de EEC fue mantenida sin tratamiento alguno durante la fase 1. Esto representa una evidencia adicional del “efecto barrera de penetración de cloruros”, mencionado por Pedefferri (Pedefferri, 1996), como uno de los efectos secundarios beneficiosos, puesto que la polaridad del campo eléctrico induce un efecto repelente de los iones negativos, y por lo tanto reduce los cloruros captados por el hormigón en un ambiente agresivo de cloruros como es el ambiente marino.

3.3 Segunda fase de tratamientos electroquímicos

Dado que después de 24 semanas de la fase 1, incluyendo el periodo de interrupción de la corriente entre la semana 13 y 17, el acero de refuerzo en todas las probetas de hormigón había perdido completamente sus condiciones de protección, y quedaba demostrado que la PC de 15 mA/m^2 era incapaz de restaurar las condiciones de protección, Figura 3, entonces se dio comienzo a la fase 2. La contaminación de Cl^- externa dejó de aplicarse puesto que todas las probetas habían alcanzado un contenido muy alto de Cl^- , ver Tabla 3. En estas condiciones, la PC fue aplicada con mayores valores de densidad de corriente. La cuestión fue si era posible recuperar las condiciones de protección del acero aumentando la densidad de corriente hasta un valor apropiado. Al inicio de esta segunda fase, la densidad de corriente fue establecida en 20 mA/m^2 . Después de 4 semanas aplicándose PC, el valor umbral de 100 mV de ΔE_{decay} no fue alcanzado, es decir que las condiciones de protección no fueron obtenidas, Figura 4. Tampoco se alcanzó el objetivo en un segundo intento a 25 mA/m^2 (Los datos no se muestran en la Figura 4). Finalmente, una tercera etapa de 40 mA/m^2 fue llevada a cabo. En este caso, después de 4 semanas, la regla de los 100 mV de ΔE_{decay} fue conseguida para las probetas EA, A y B.

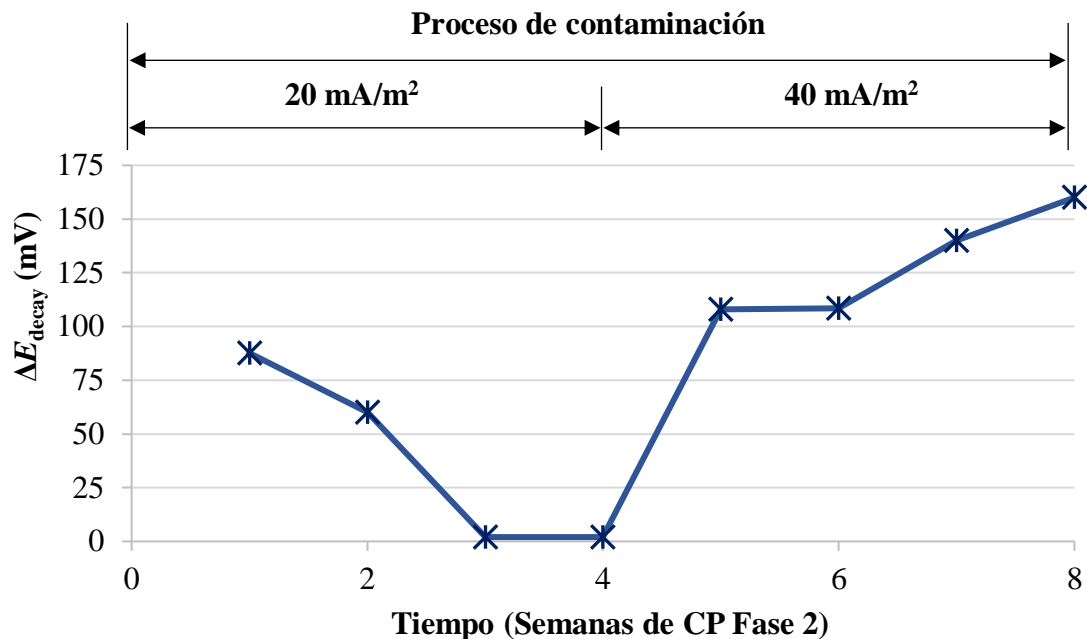


Figura 4. Evolución del ΔE_{decay} para la probeta EA (EEC+PC) durante la fase 2. Primera etapa de 4 semanas donde se aplicaron 20 mA/cm^2 , y segunda etapa donde se aplicaron 40 mA/cm^2 .

Además, las condiciones de protección fueron verificadas con medidas de las diferencias en los valores del potencial de despolarización 7 días después del corte de corriente (ISO, 2012), más restrictiva, donde se deben alcanzar valores superiores a los 150 mV de ΔE_{decay} después de estos 7 días; registrándose un valor de 209 mV para EA.

4. CONCLUSIONES

Los resultados de este trabajo apuntan a que es posible el uso de una pasta conductora de cemento-grafito, recubriendo la superficie del elemento de hormigón reforzado, como ánodo en la aplicación de tratamientos sucesivos de técnicas electroquímicas.

Se ha demostrado que, para estructuras de hormigón armado situadas en ambientes marinos agresivos, la combinación de tratamientos electroquímicos, primero EEC para reducir el contenido de cloruros y a continuación PC para mantener las condiciones de pasivación, es capaz de proveer de condiciones adecuadas de protección a la armadura, siempre que se aplique el valor de densidad de corriente adecuado, de acuerdo con el contenido medio de cloruros presente en la EHA.

5. AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido financiada por el Ministerio de Ciencia e Innovación (código de subvención MAT2009-10866) y por la Generalitat Valenciana (código de subvención PROMETEO/2013/035). También queremos agradecer la financiación recibida de la Agencia Estatal de Investigación Española (código de subvención BIA2016-80982-R) y por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (código de subvención BIA2016-80982-R).

6. REFERENCIAS

- Andrade, C., Castellote, M., Alonso, C. (1998), *An overview of electrochemical realkalisation and chloride extraction*, in: D.W.S. Ho, I. Godson, F. Collins (Eds.), *Rehabilitation of Structures*, Proceedings of 2nd International RILEM/CSIRO/ACRA Conference, Melbourne, Australia, 21–23, September 1998, RILEM, Melbourne, Australia, pp. 1–12
- Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR) (2009), *(Ensayos de Hormigón Endurecido. Parte 3: Determinación de la Resistencia a Compresión de Probetas (Testing Hardened Concrete – Part 3: Compressive Strength of Test Specimens)*, Madrid, Spain.
- Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR) (2014), *UNE 83980:2014 Durabilidad del Hormigón. Métodos de Ensayo. Determinación de la Absorción de Agua, la Densidad y la Porosidad Accesible al Agua del Hormigón (Concrete Durability. Test Methods. Determination of the Water Absorption, Density and Accessible Porosity for Water in Concrete)*, Madrid, Spain, (in Spanish).
- Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR) (2009), *UNE EN 12390-7:2009 Ensayos de Hormigón Endurecido. Parte 7: Densidad del Hormigón Endurecido (Testing Hardened Concrete – Part 7: Density of Hardened Concrete)*, Madrid, Spain.
- Bertolini, L., Elsener, B., Pedferri, P., Polder, R. B. (2004), *Electrochemical techniques*, in: *Corrosion of Steel in Concrete*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, pp. 345–374.
- Bertolini, L., Bolzoni, F., Pedferri, P., Lazzari, L., Pastore, T. (1998), *Cathodic protection and cathodic prevention in concrete principles and applications*, *Journal of Applied Electrochemistry*, 28, 1321–1331. <https://doi.org/10.1023/A:1003404428827>
- Carmona, J., Garcés, P., Climent, M. A. (2015a), *Efficiency of a conductive cement-based anodic system for the application of cathodic protection, cathodic prevention and electrochemical chloride extraction to control corrosion in reinforced concrete structures*, *Corrosion Science*, 96, 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.04.012>
- Carmona, J., Climent, M. A., Antón, C., De Vera, G., Garcés, P. (2015b), *Shape effect of electrochemical chloride extraction in structural reinforced concrete elements using a new cement-based anodic system*, *Materials*, 8 (6), 2901–2917. <https://doi.org/10.3390/ma8062901>
- Carmona, J., Climent, M. A., Garcés, P. (2017), *Influence of different ways of chloride contamination on the efficiency of cathodic protection applied on structural reinforced concrete elements*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 793, 8–17. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.08.029>

- Cañón, A., Garcés, P., Climent, M. A., Carmona, J., Zornoza, E. (2013), *Feasibility of electrochemical chloride extraction from structural reinforced concrete using a sprayed conductive graphite powder-cement as anode*, Corrosion Science. 77, 128–134. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.07.035>
- Christodoulou, C., Glass, G. K., Webb, J., Austin, S., Goodier, C. (2010), *Assessing the long term benefits of impressed current cathodic protection*, Corrosion Science. 52, 2671–2679. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.04.018>
- Climent, M. A., Viqueira, E., De Vera, G., López, M. M. (1999), *Analysis of acid-soluble chloride in cement, mortar and concrete by potentiometric titration without filtration steps*, Cement and Concrete Research. 29 (6), 893–898. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00063-0](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00063-0)
- Climent, M. A., De Vera, G., Viqueira, E., López, M.M. (2004), *Generalization of the possibility of eliminating the filtration step in the determination of acid-soluble chloride content in cement and concrete by potentiometric titration*, Cement and Concrete Research. 34 (12), 2291–2300. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.04.012>
- Climent, M. A., Sánchez de Rojas, M^a. J., De Vera, G., Garcés, P. (2006), *Effect of type of anodic arrangements on the efficiency of electrochemical chloride removal from concrete*. ACI Materials Journal 103, 243-250.
- Climent, M. A., Carmona, J., Garcés, P. (2016), *Graphite-cement paste: a new coating of reinforced concrete structural elements for the application of electrochemical anti-corrosion treatments*, Coatings, 6 (3), 32. <https://doi.org/10.3390/coatings6030032>
- Climent, M. A., Carmona, J., Garcés, P. (2019), *Application of combined electrochemical treatments to reinforced concrete: Electrochemical chloride extraction plus cathodic protection*, Hormigón y Acero, 69 (1), 43–51. <https://doi.org/10.1016/j.hya.2018.05.003>
- Del Moral, B., Galao, O., Antón, C., Climent, M. A., Garcés, P. (2013), *Usability of cement paste containing carbon nanofibres as an anode in electrochemical chloride extraction from concrete*, Materiales de Construcción, 63(309), 39–48. <https://doi.org/10.3989/mc.2012.031>
- Dugarte, M., Sagüés, A. A., Williams, K. (2015), *Cathodic prevention for reinforcing steel in cracked concrete of chloride contaminated structures*, in: Proceedings of CORROSION 2015 Conference, NACE-2015-6102, Houston, TX, USA, 15–19 March 2015, NACE International, Houston, TX, USA, p. 11.
- Elsener, B., Molina, M., Böhni, H. (1993), *The electrochemical removal of chlorides from reinforced concrete*, Corrosion Science. 35 (5-8), 1563–1570. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90385-T](https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90385-T)
- Garcés, P., Sánchez de Rojas, M. J., Climent, M. A. (2006), *Effect of the reinforcement bar arrangement on the efficiency of electrochemical chloride removal technique applied to the reinforced concrete structures*, Corrosion Science. 48, 531–545. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.02.010>
- Galao, O., Baeza, F. J., Zornoza, E., Garcés, P. (2014), *Strain and damage sensing properties on multifunctional cement composites with CNF*, Cement and Concrete Composites. 46, 90–98. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.11.009>
- Glass, G. K., Chadwick, J. R. (1994), *An investigation into the mechanisms of protection afforded by a cathodic current and the implications for advances in the field of cathodic protection*, Corrosion Science, 36 (12), 2193–2209. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(94\)90017-5](https://doi.org/10.1016/0010-938X(94)90017-5)
- Glass, G. K., Hassanein, A. M., Buenfeld, N. R. (2001), *Cathodic protection afforded by an intermittent current applied to reinforced concrete*, Corrosion Science. 43 (6), 1111–1131. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00133-5](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00133-5)
- Hansson, I. L. H., Hansson, C. M. (1993), *Electrochemical extraction of chlorides from concrete. Part I – A qualitative model of the process*, Cement and Concrete Research. 23 (5), 1141–1152. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90174-8](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90174-8)

- ISO (2012), *ISO 12696: 2012. Cathodic Protection of Steel in Concrete*, Geneva, Switzerland.
- Liu, Y., Shi, X. (2012), *Modeling cathodic prevention for unconventional concrete in salt-laden environment*, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 59 (3), pp. 121-131. <https://doi.org/10.1108/00035591211224663>
- Mietz, J. (1998), *Electrochemical rehabilitation methods for reinforced concretes structures: a state of the art report*, in: Publication Number 24 of the European Federation of Corrosion, IOM Communications Ltd, London, UK, pp. 57
- Page, C. L. (1992), *Interfacial effects of electrochemical protection method applied to steel in chloride containing concrete*, in: D.W.S. Ho, F. Collins (Eds.), *Proceedings of the International RILEM/CSIRO/ACRA Conference on Rehabilitation of Concrete Structures*, Melbourne, Australia 1992, RILEM, Melbourne, Australia, pp. 179–187.
- Page, C. L. (1997), *Cathodic protection of reinforced concrete. Principles and applications*, in: *Proceedings of the International Conference on Repair of Concrete Structures*, Svolvaer, Norway, 1997, pp. 123–132
- Pedefferri, P. (1996), *Cathodic protection and cathodic prevention*, *Construction and Building Materials*. 10 (5), 391–402. [https://doi.org/10.1016/0950-0618\(95\)00017-8](https://doi.org/10.1016/0950-0618(95)00017-8)
- Pedefferri, P., Bertolini, L. (2000), *Tecniche elettrochimiche (Electrochemical techniques)*, in: *La Durabilità del Calcestruzzo Armato (The Durability of Reinforced Concrete)*, McGraw-Hill, Milano, Italy, pp. 253–273. (In Italian).
- Pérez, A., Climent, M. A., Garcés, P. (2010), *Electrochemical extraction of chlorides from reinforced concrete using a conductive cement paste as the anode*, *Corrosion Science*. 52 (5), 1576–1581. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.01.016>
- Polder, R. B. (1998), *Cathodic protection of reinforced-concrete structures in The Netherlands – experience and developments*, *Heron* 43 (1), 3–14
- Polder, R. B. (2005), *Electrochemical techniques for corrosion protection and maintenance*, in: H. Böhni (Ed.), *Corrosion in Reinforced Concrete Structures*, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, pp. 215–241
- Sánchez de Rojas, M. J., Garcés, P., Climent, M. A. (2006), *Electrochemical extraction of chlorides from reinforced concrete: variables affecting treatment efficiency*, *Materiales de Construcción*, 56 (284), 17–26. <https://doi.org/10.3989/mc.2006.v56.i284.15>
- Slater, J. E., Lankard, D. R., Moreland, P. J. (1976), *Electrochemical removal of chlorides from concrete bridge decks*, *Materials Performance*, 56, 21–26.
- Tritthart, J. (1998), *Electrochemical Chloride Removal: An Overview and Scientific Aspects*, The American Ceramic Society, Westerville, OH, USA, pp. 401–441
- Vennesland, Ø., Climent, M. A., Andrade, C. (2013), *Recommendation of RILEM TC 178-TMC: testing and modelling chloride penetration in concrete, Methods for obtaining dust samples by means of grinding concrete in order to determine the chloride concentration profile*, *Materials and Structures*. 46, 337–344. <https://doi.org/10.1617/s11527-012-9968-1>
- Vennesland, Ø., Opsahl, O.A., Russell-Rayner, A. P. (1986), *Removal of chlorides from concrete*. European Patent Application number 86302888.2. Publication number 0 200 428.