



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 292 353**

⑫ Número de solicitud: 200601977

⑬ Int. Cl.:
C23F 13/00 (2006.01)

⑭

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

⑮ Fecha de presentación: **24.07.2006**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **01.03.2008**

Fecha de la concesión: **15.09.2008**

⑰ Fecha de anuncio de la concesión: **01.11.2008**

⑱ Fecha de publicación del folleto de la patente:
01.11.2008

⑲ Titular/es: **Universidad de Alicante**
Ctra. San Vicente del Raspeig, s/n
03690 San Vicente del Raspeig, Alicante, ES

⑳ Inventor/es: **Garcés Terradillos, Pedro;**
Climent Llorca, Miguel Ángel y
Pérez Marroquín, Álvaro

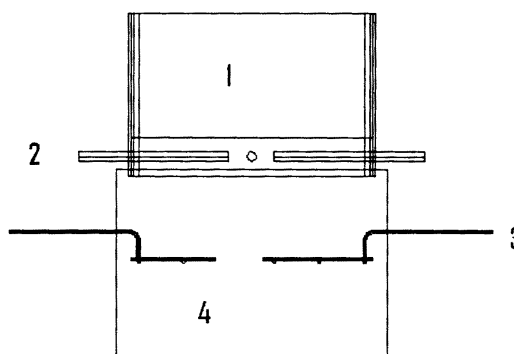
㉑ Agente: **No consta**

㉒ Título: **Procedimiento de extracción electroquímica de cloruros de hormigón armado utilizando como ánodo una pasta de cemento conductora.**

㉓ Resumen:

Procedimiento de extracción electroquímica de cloruros de hormigón armado utilizando como ánodo una pasta de cemento conductora.

La invención consiste en la aplicación de pastas de cemento conductoras como ánodo en la técnica de extracción, electroquímica de cloruros (E. E. C.) utilizada en el sector de la construcción. El carácter conductor de las pastas de cemento se lo confiere la adición de materiales propiamente conductores como son los carbonosos en forma de polvo o fibras. La invención presenta la ventaja de que el ánodo, como una pasta, puede ser proyectado en forma de fina capa adaptándose a cualquier tipo de superficie con la posibilidad de reutilización. Este proceso se muestra más eficaz los métodos tradicionales basados en la utilización de ánodos rígidos.



ES 2 292 353 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de extracción electroquímica de cloruros de hormigón armado utilizando como ánodo una pasta de cemento conductora.

Sector de la técnica

Construcción. Patología y Rehabilitación de estructuras.

Estado de la técnica

La E. E. C. es una técnica no destructiva de prevención de la corrosión de las armaduras de acero, principal patología del hormigón estructural. Comenzó a utilizarse a principios de los años setenta como alternativa a la protección catódica [1-3], siendo objeto de estudio con creciente interés hasta el presente con la introducción de sucesivas mejoras.

D. R. **Lankard**, J.E. **Slater**, W. A. **Hedden**, D. E. **Niesz**, Neutralisation of chloride in concrete, Batelle Columbus Laboratories, Federal Highway Administration (USA), Report N° FHWA-RD-76-60, (1975) 1-143.

J. E. **Slater**, D. R. **Lankard**, P. J. **Moreland**, Electrochemical removal of chlorides from concrete bridge decks, Materials Performance, 15 (1976) 21-26.

G. L. **Morrison**, Y. P. **Virmani**, F. W. **Stratton** and W. J. **Gilliland**, Chloride removal and monomer impregnation of bridge deck concrete by electro-osmosis, Kansas Department of Transportation, Federal Highway Administration (USA), Report No. FHWA-Ks-RD-74-1, (1976) 1-38.

Entre 1986 y 1994 se llegaron a patentar diversos procedimientos para aplicar la técnica de E. E. C. [4-7].

Ø. **Vennesland**, O.A. **Opsahl** and A. P. **Russell-Rayner**, Removal of chlorides from concrete, European Patent Application number 86302888.2, Publication number 0 200 428 (1986).

Ø. **Vennesland**, O. A. **Opsahl** and J. B. **Miller**, Process for rehabilitating internally reinforced concrete by removal of chlorides, European Patent Application number 90108562.1, Publication number 0 398 117 (1990).

H. **Roper**, Method for inhibiting concrete cancer, World Intellectual Property Organization, International Patent Publication number WO 93/21130 (1993).

J. E. **Bennett**, J. R. **Blasius**, T. A. **Mitchell**, T. R. **Turk** and T. J. **Schue**, Apparatus for the removal of chloride from reinforced concrete structures, U.S. Patent number 5296120 (1994).

Básicamente consiste en aplicar una corriente continua entre las armaduras de acero y un electrodo que se dispone externamente sobre la superficie del hormigón. Las armaduras de acero son el polo negativo (el cátodo) y el electrodo externo el polo positivo (el ánodo). Como los cloruros son iones cargados negativamente, migran por efecto del campo eléctrico establecido desde las armaduras de acero a través de los poros del hormigón hasta el electrodo externo cargado positivamente, extrayéndose de este modo porcentajes notables de los mismos en un corto período de tiempo [8, 9].

C. **Andrade**, M. **Castellote** and C. **Alonso**, An overview of electrochemical realkalisation and chloride extraction, in D.W.S. Ho, I. Godson and F. Collins Eds., Proceedings of 2nd Int. RILEM/CSIRO/ACRA Conference on Rehabilitation of Structures, Melbourne, Australia (1998) 1-12.

J. **Tritthart**, Electrochemical chloride removal: an overview and scientific aspects, in J. Skalny and S. Mindess Eds., Materials Science of Concrete V, published by the American Ceramic Society, Westerville, Ohio, USA (1998) 401-441.

Explicación de la invención

Tradicionalmente la investigación de los materiales cementicios empleados en obra civil y edificación ha estado orientada tradicionalmente al estudio de sus propiedades mecánicas debido a su principal y única función estructural. No obstante, últimamente ha surgido una nueva tendencia en esta línea; la integración de otras propiedades que le permitan tener funciones complementarias, convirtiéndose en materiales “multifuncionales” [10].

D. D. L. **Chung**, Electrically conductive cement-based materials, Multifunctional cement-based materials, Marcel Dekker, Inc., The State University of New York, Buffalo, New York, U. S. A., 2004.

Existen diversas categorías dentro de los materiales cementicios “multifuncionales”; una de ellas son los materiales cementicios conductores. Las propiedades eléctricas se consiguen mediante adiciones conductoras como los materiales carbonosos (por ejemplo, polvo de grafito o fibras de carbono).

ES 2 292 353 B2

La innovación de esta patente es la viabilidad de aplicación de una pasta de cemento conductora como ánodo en la técnica de E. E. C. por sus potenciales ventajas frente a otros ánodos más usuales, como son la posibilidad de ser proyectado en forma de fina capa, adaptarse a cualquier tipo de superficie o la posibilidad de reutilización; en resumen, su versatilidad.

Materiales y preparación de las probetas de hormigón contaminados con iones cloruro

Se empleó cemento Pórtland con filler (relleno) calizo CEM II / B-L 32,5N, arena y grava calizas de machaqueo con tamaño máximo 20 mm y agua destilada con cloruro sódico disuelto para introducir un 2% de cloruros respecto a masa de cemento. Se siguieron dos dosificaciones distintas que se diferencian fundamentalmente por la relación a/c (agua/cemento), y en consecuencia, en la porosidad y resistencia a compresión, denominados HM (hormigón malo) y HB (hormigón bueno) (Tabla 1).

Materiales	Dosificación	
	HM	HB
Cemento	195kg/m ³	341,6kg/m ³
a/c	1	0,5
Agua destilada	200l/m ³	171,6l/m ³
Arido	1050kg/m ³	921,6kg/m ³
Arena	1083,2kg/m ³	950kg/m ³
Cloruros iniciales	2%	2%
Plastificante	0kg/m ³	1,367kg/m ³

La probeta tipo consistía en un cubo de hormigón de 18x18x12 cm con un mallazo metálico de 16x16 cm embebido en posición horizontal y a 6 cm de la superficie del hormigón. El mallazo metálico estaba constituido por 6 barras de acero en cada una de las dos direcciones perpendiculares, de 16 cm de longitud y 2 mm de diámetro, soldadas por punteo con una separación entre ejes de 3 cm y con dos cables de cobre soldados con estaño al mismo. Tiene una resistencia eléctrica media de 0,54. Un cubo hueco sin fondo de PVC se embebía 0,5 cm en la superficie del hormigón a modo de piscina para alojar la pasta de cemento conductora y el electrolito.

El amasado del hormigón se realizó siguiendo procedimiento normalizado en dos tongadas, entre las cuales se situaba el mallazo metálico sobre unos apoyos del molde y se cosían mediante vibrador eléctrico de aguja. Enrasado el molde se colocaba la piscina con ayuda de una maza. Después se cubría con una capa de polietileno y se introducía en cámara de humedad (HR≥90% y T = 20°C) durante 28 días, sacándolas únicamente a las 24 horas para el desmoldeo y la aplicación de una resina en los electrodos y de un mortero de impermeabilización en el hormigón para evitar futuras pérdidas de electrolito (Figuras 1 y 2).

Materiales y preparación de la pasta de cemento conductora

Se empleó cemento Pórtland con filler (relleno) calizo CEM II / B-L 32,5N, agua destilada y adición de polvo de grafito en un 50%, con relación a/c = 0,5. Posee una resistencia eléctrica y porosidad medias de 4Ω-50,4%. De estos altos valores de conductividad y porosidad depende en gran medida el éxito de su aplicación. Estas dosificaciones son el resultado de un estudio realizado con anterioridad por los autores sobre resistencias electrónicas y electrolíticas de pastas de cemento conductoras con adición de materiales carbonosos.

Pasados los 28 días de curado del hormigón, se practicaban cuatro agujeros en los puntos medios de las cuatro caras de la piscina y a una altura que dependía del espesor de la pasta, y se hacían pasar a través de ellos otros cuatro electrodos de grafito de manera que quede un hueco en el centro de 3x3 cm. El amasado de la pasta de cemento conductora se realizó siguiendo un procedimiento normalizado, aplicándola superficialmente con una espátula dentro de la piscina en dos tongadas el espesor fijado (2 o 0,7 cm) como si de un enlucido se tratara. Se volvía a introducir la probeta en cámara de humedad durante 7 días. Pasado el tiempo de curado de la pasta, se colocaba el agua empleada como electrolito y se podía comenzar la E. E. C. (Figura 1).

Tratamiento de extracción electroquímica

El polo negativo de una fuente de alimentación analógica de corriente continua se conectó al mallazo metálico (cátodo) mediante los dos cables de cobre y el polo positivo se conectó a la pasta de cemento conductora (ánodo)

mediante los electrodos de grafito. Entre el cátodo y el terminal negativo de la fuente de alimentación se conecta permanentemente en serie un culombímetro para controlar la carga pasada. Entre el ánodo y el terminal positivo de la fuente de alimentación se conecta diariamente en serie un multímetro que funcionará como amperímetro para mantener constante la intensidad. Este mismo multímetro se utilizará también como voltímetro en paralelo entre uno de los electrodos de grafito y uno de los cables soldados de la probeta para anotar la variación creciente de potencial. También se utilizó un reloj para controlar el tiempo de tratamiento. El nivel del electrolito se mantenía constante diariamente. Dentro de este montaje se pueden introducir tantas probetas y fuentes de alimentación en serie como se desee; en esta investigación se llegaron a conectar tres probetas y dos fuentes de alimentación en serie.

La E. E. C. se realizó galvanostáticamente a intensidad de corriente constante de 2A/m^2 , llegando a voltajes por probeta de hasta 18V y empleando densidades de carga de 10^6C/m^2 para un primer tratamiento y de $4 \cdot 10^6\text{C/m}^2$ para un segundo (en total, $5 \cdot 10^6\text{C/m}^2$). El tiempo de descanso transcurrido en caso de dos tratamientos era de siete días en cámara de humedad sin electrolito. Tanto la densidad de carga como la intensidad de corriente empleadas se calcularon en función de la superficie de hormigón expuesta (que coincide con la del cátodo y la del ánodo) y es igual a $16 \times 16\text{ cm}^2 = 0,0256\text{ m}^2$, resultando 51,2 mA, 25600C y 102400C respectivamente. La duración de los tratamientos era de 139 y 556 horas aproximadamente.

Determinación de cloruros totales

La toma de muestras se realizó antes de comenzar los tratamientos de E. E. C. y después de finalizar ambos habiendo dejado secar las probetas durante 24 horas para obtener muestras totalmente secas. Para la extracción de las muestras se empleó un taladro con una broca de 18 mm de diámetro [11].

M. A. CLIMENT, G. DE VERA AND E. VIQUEIRA, "Bit shape geometric considerations when sampling by dry drilling for obtaining chloride profiles in concrete", *Materials and Structures*, 34 (2001) 150-154.

Esta se realizó siempre entre la superficie del ánodo y el cátodo de la probeta en el centro geométrico de éstas en el caso del primer tratamiento y en el centro geométrico de uno de los cuatro cuadrantes delimitados por los cuatro electrodos para un segundo tratamiento. Se taladró a intervalos de profundidad de 5 mm de espesor excepto el primero y el último, normalmente de 7 mm, intentando que los centros de gravedad de las muestras extraídas antes y después de la E. E. C. coincidan para que los perfiles de distribución sean comparables. Extraídas las muestras se recubre el agujero con una bolsa de plástico y se rellena con mortero de reparación PCC 20 de Bettor MBT. El recubrimiento de plástico sirve para evitar el acceso de los cloruros al mortero de reparación y una consecuente sensible dilución.

También se realizó toma de muestras del agua empleada como electrolito anotando el volumen final.

La determinación de cloruros totales en el caso de análisis de muestras sólidas se realizó por valoración potenciométrica de suspensiones de las mismas atacadas con ácido nítrico diluido mientras que en el caso de muestras líquidas no era necesario [11].

M. A. Climent, E. Viqueira, G. de Vera and M.M. López-Atalaya, Analysis of acid-soluble chloride in cement, mortar and concrete by potentiometric titration without filtration steps, *Cement and Concrete Research*, 29 (1999) 893-898.

El porcentaje de cloruros se ha expresado referido a masa total y no a masa de cemento para hacer comparables los resultados de los análisis de muestras de la pasta de cemento y del hormigón, con diferente proporción de cemento. Representados gráficamente el porcentaje de cloruros totales y la profundidad del centro de gravedad de su volumen de perforación correspondiente, se obtienen perfiles de distribución de cloruros. La diferencia entre los perfiles de distribución antes y después de cada tratamiento nos permite calcular eficiencias puntuales de los tratamientos, expresadas como porcentajes de cloruros eliminados en cada punto analizado.

A partir de los análisis de muestras sólidas y líquidas se realizaron balances de masas para poder ver qué porcentaje de cloruros permanecían en el hormigón, en la pasta de cemento conductora, en el electrolito o se habían eliminado por electrólisis.

Resultados

El origen de la investigación fue comprobar la eficiencia de la E. E. C. empleando una pasta de cemento conductora como ánodo y compararla con otro tipo de ánodo más tradicional a modo de patrón. Este ánodo fue la malla de titanio dióxido de rutenio (TiRuO_2) de uso comercial, utilizado con resultados satisfactorios en la elaboración de la Tesis Doctoral sobre E. E. C. de Dña. Mª José Sánchez de Rojas Noguera en el mismo laboratorio [13,14]. Se siguió la dosificación de pasta de cemento conductora comentada anteriormente, con relación $a/c = 0,5$ y sustitución de polvo de grafito en un 50% (PC PG 50% (Sust.)). Ésta se aplicó en un espesor de 2 cm y se realizó un primer tratamiento de 10^6C/m^2 de densidad de carga.

Mª José Sánchez de Rojas Noguera, Tesis Doctoral: Extracción electroquímica de cloruros del hormigón armado: estudio de diferentes variables que influyen en la eficiencia del tratamiento, Departamento de Ingeniería de la Construcción, Obras Públicas e Infraestructura Urbana, Universidad de Alicante, España, 2004.

M. A. Climent *et al.* Effect of type of anodic arrangements on efficiency of electrochemical chloride removal from reinforced concrete, ACI Materials Journal, 103, No.4, (2006) 243-250.

Si se comparan los resultados obtenidos (Figuras 2 y 3), se comprueba que en ambos casos efectivamente se extraen cantidades considerables, 50,60% y 40,84%, siendo la eficiencia de la malla de TiRuO_2 un 10% menor que la de la pasta. En el caso concreto de esta última, destaca el elevado porcentaje de cloruros que se acumulan en la misma (32,08%), acumulación que lógicamente no se produce en la malla, eliminándose los cloruros por electrolisis en un 38,64% o permaneciendo en el electrolito en un pequeño porcentaje del 2,2%. Esto indica que la pasta ha actuado como filtro eliminándose por electrolisis en forma de cloro gas sólo un 18,52% siendo el contenido de cloruros presente en el electrolito despreciable.

Por tanto, se confirmó positivamente en una primera aproximación la posibilidad de aplicar una pasta de cemento conductora como ánodo en la E. E. C.

Un punto importante dada la significativa acumulación de cloruros en la pasta, fue el estudio de cómo evitar una más que probable redistribución de los mismos nuevamente hacia el hormigón tras el tratamiento de E. E. C. La redistribución de cloruros en el hormigón consiste en la igualación de las concentraciones en las distintas profundidades por difusión, debido a un gradiente de concentración, fenómeno constatado por otros investigadores. Así se produce un efecto de regresión hacia la situación inicial.

Para evitar tal efecto negativo existían dos opciones:

- Eliminar la pasta una vez terminada la E. E. C. Esto se facilita dada la alta porosidad de la misma. Esta opción no es deseable pues supone renunciar *a priori* a la posibilidad de reutilizar la misma pasta en futuras y necesarias actuaciones de aplicación de la EEC. O bien

Modificar algunos de los parámetros del experimento o de la pasta para intentar evitar que los cloruros se acumulen en ella, como la densidad de carga pasada o su espesor. Ambas variables se desarrollaron a continuación. Por una parte se redujo el espesor de la pasta hasta 7 mm y por otra se aumentó la carga pasada hasta un total de $5 \cdot 10^6 \text{C/m}^2$.

Comparando los resultados obtenidos con la misma pasta de 2 cm y 7 mm de espesor e idéntica densidad de carga $5 \cdot 10^6 \text{C/m}^2$ (Figuras 6 y 7), se constata un aumento de la eficiencia pasa del 50,62% al 64,61% y lo que es más importante, la acumulación de cloruros disminuye drásticamente del 60,93% al 5,42%, permitiendo que se eliminen un 33,13% y que un 26,06% permanezcan en el electrolito. Esto pudo ser debido a que disminuyendo el espesor de la pasta se redujo su capacidad de acumulación de cloruros a la vez que les resultó más fácil a los cloruros poder traspasarla correspondiendo ese porcentaje residual del 5% a cloruros en pleno movimiento.

Hasta este momento la aplicación de la técnica con este nuevo tipo de ánodo se había llevado a cabo empleando un hormigón de alta relación a/c para simular un hormigón antiguo y poroso. Se quiso volver a realizar la experiencia pero sobre un hormigón de mejor calidad, de baja relación a/c simulando un hormigón de reciente puesta en obra y compacto.

Un primer tratamiento de 10^6C/m^2 empleando la PC PG 50% (Sust.) e = 7 mm se manifestó claramente insuficiente pues la eficiencia fue muy baja. Comparando los resultados obtenidos entre las dos dosificaciones de hormigón para un segundo tratamiento de $5 \cdot 10^6 \text{C/m}^2$ (Figuras 8 y 9), aumenta claramente la eficiencia en el caso del hormigón compacto respecto a un primer tratamiento pero no llega al nivel del caso del hormigón poroso. La eficiencia disminuye casi un 25% (pasa del 64,61% al 40,89%). Pero hay que señalar que, si bien una mayor calidad del hormigón dificulta la E. E. C., también dificulta la contaminación por cloruros. Destacar que aun así se corrobora la conclusión de la experiencia anterior, pues se mantiene la baja acumulación de cloruros en la pasta con porcentajes semejantes.

Descripción de las figuras

Figura 1: Esquema de la aplicación de la técnica de extracción electroquímica de cloruros (EEC) utilizando como ánodo una pasta de cemento conductora (1) piscina, (2) pasta de cemento conductora, (3) mallazo metálico, (4) hormigón.

Fig. 2 y 3: Contenido de cloruros (●: Hormigón poroso inicial, ■: Pasta de cemento conductora, relación a/c = 0,5, sustitución de polvo de grafito en un 50%, 2 cm de espesor; X: Malla TiRuO_2 . Carga pasada para ambos tipos de ánodo: $1 \cdot 10^6 \text{C/m}^2$).

Figuras 4 y 5: Contenido de cloruros (●: Inicial HP, ■: HP PC PG 50% (Sust.) e=2 cm $5 \cdot 10^6 \text{C/m}^2$, x: HM PC PG 50% (Sust.) e=7 mm $5 \cdot 10^6 \text{C/m}^2$).

Figuras 6 y 7: Contenido de cloruros (●: Inicial HC, ■: HC PC PG 50% (Sust.) e=7 mm $5 \cdot 10^6 \text{C/m}^2$, x: HB PC PG 50% (Sust.) e=7 mm Riego por goteo $5 \cdot 10^6 \text{C/m}^2$).

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la extracción electroquímica de cloruros de hormigón armado utilizando como cátodo la propia armadura del hormigón y un ánodo externo **caracterizado** porque dicho ánodo comprende: pasta de cemento y otros materiales que lo hacen conductor, aplicando una capa de la pasta húmeda de cemento resultante sobre una de las caras externas del hormigón armado.

10 2. Procedimiento para la extracción electroquímica de cloruros de hormigón armado de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizado** porque la pasta de cemento conductor que actúa como ánodo está compuesta, al menos por:

a) cemento

15 b) agua

c) material carbonoso conductor.

20 3. Procedimiento. para la extracción electroquímica de cloruros de hormigón armado de acuerdo con la reivindicación 2 **caracterizado** porque el material carbonoso conductor se selecciona, aunque sin ser limitativo, entre:

a) polvo de grafito

25 b) fibra de carbono

c) cualquier otro material carbonoso conductor

d) mezcla de todos los anteriores en diferentes proporciones.

30 4. Procedimiento para la extracción electroquímica de cloruros de hormigón armado de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 3 **caracterizado** porque entre el ánodo y el cátodo se aplica una intensidad de corriente adecuada y durante un tiempo variable.

35 5. Procedimiento para la extracción electroquímica de cloruros de hormigón armado de acuerdo con la reivindicaciones 1-4 **caracterizado** porque la intensidad aplicada entre ánodo y cátodo es constante y se aplica en una o diferentes etapas sucesivas.

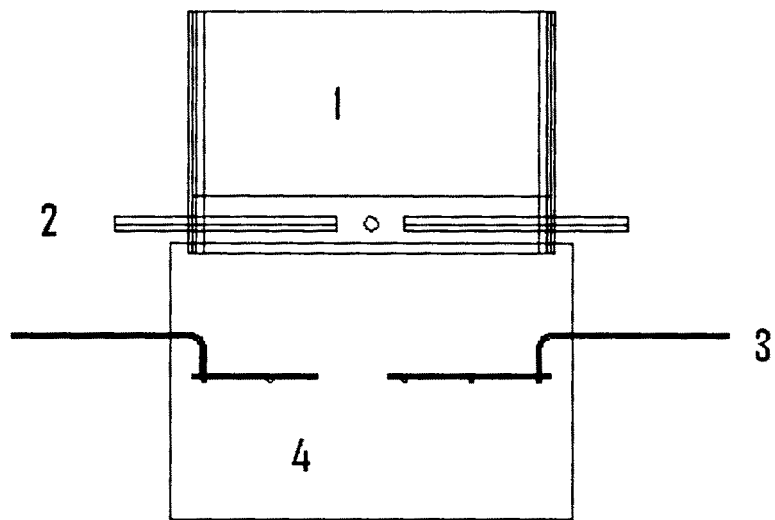


Fig 1

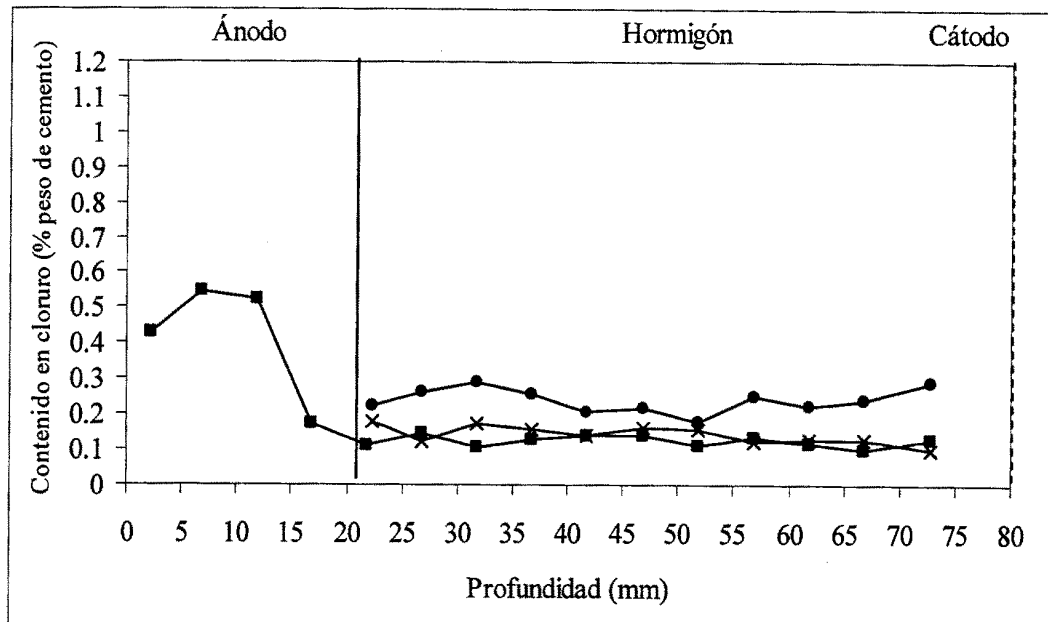


Fig 2

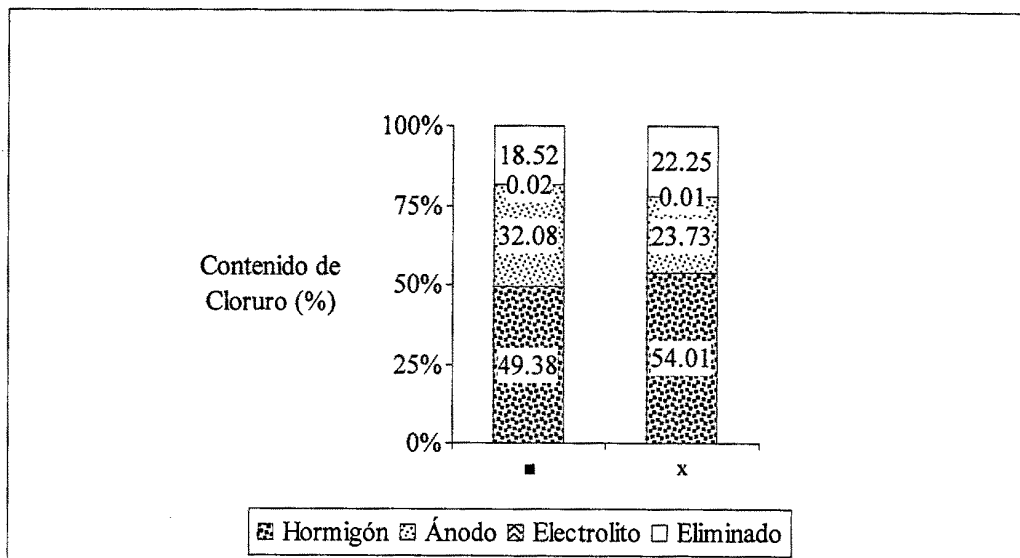


Fig 3

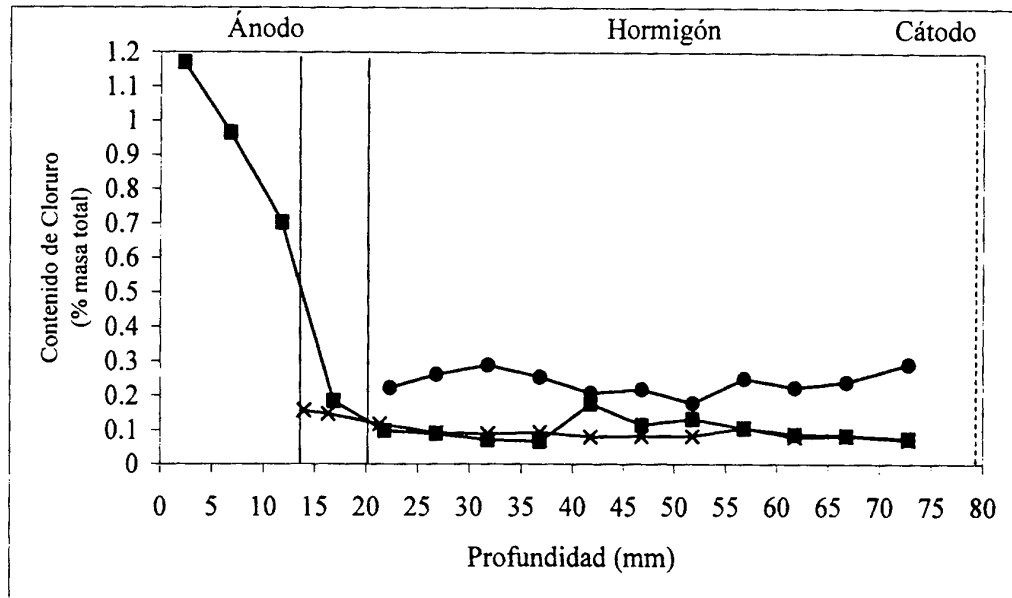


Fig 4

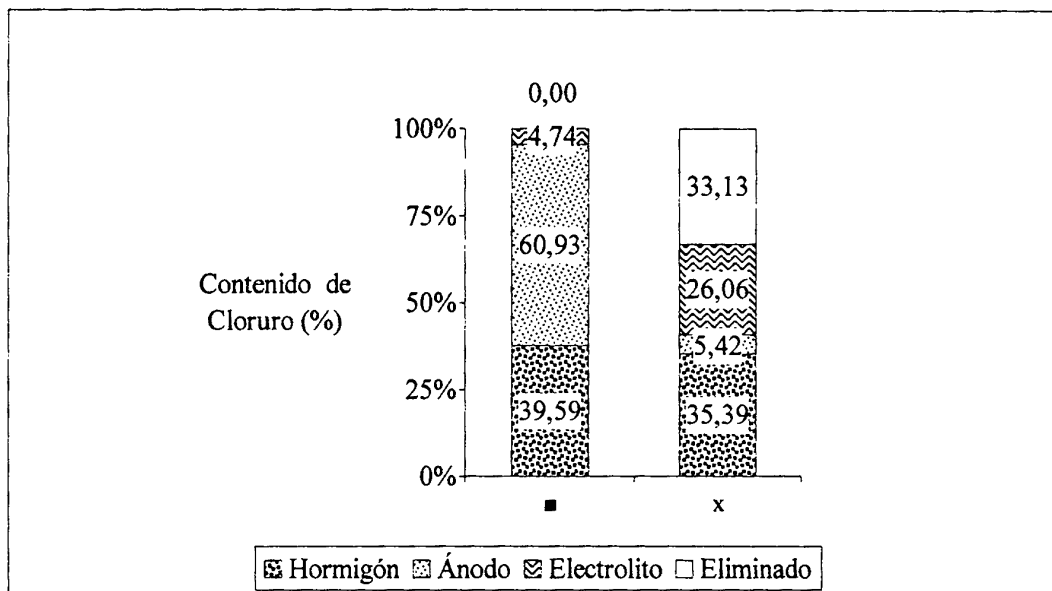


Fig 5

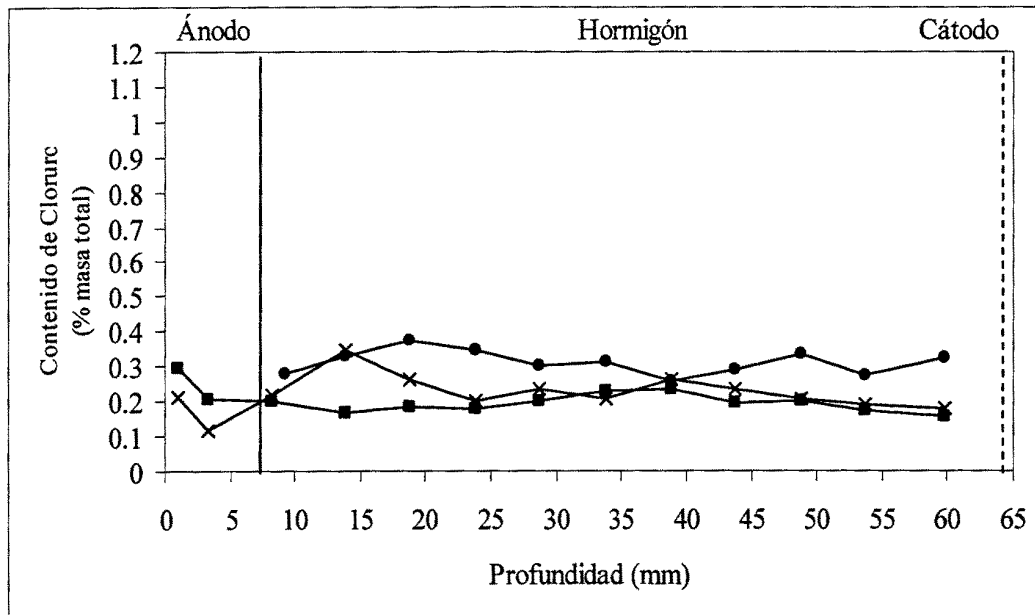


Fig 6

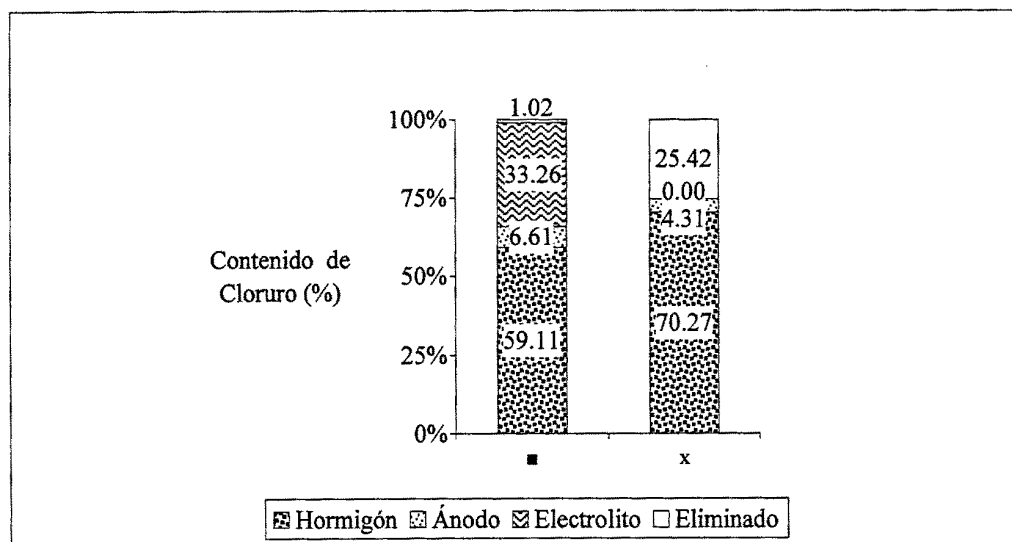


Fig 7



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 292 353

⑫ Nº de solicitud: 200601977

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: **24.07.2006**

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: **C23F 13/00** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	EP 398117 A1 (VANNESLAND et al.) 22.11.1990, reivindicaciones 1-5.	1-5
A	EP 200428 A1 (NOTEBY, NORSK T. B.) 05.11.1986, reivindicaciones.	1-5
A	ES 2181279 A1 (OPTIROC AS) 16.02.2003, reivindicación 1.	1-5
A	WO 9321130 A1 (ROPER) 28.10.1993, páginas 6,7.	1-5

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

05.02.2008

Examinador

J. García-Cernuda Gallardo

Página

1/1