



Identificación del Trabajo	
Área:	Estructuras y construcciones civiles
Categoría:	Alumno
Regional:	Santa Fe

Carbonatación acelerada en muestras de pasta de cemento con incorporación de bacterias.

Sebastian VANNEY , Alejandra PARAVANO, Francisco OCAMPO

CECOVI (Lavaisse 610, Santa Fe), Facultad Regional Santa Fe, UTN

E-mail de autores: seba.vanney@gmail.com, nereparavano@yahoo.com.ar, fran.ocampo@hotmail.com

Este trabajo ha sido realizado bajo la dirección del Ing. Rudy Grether y la Lic. Anabela Guillarducci, en el marco del proyecto "Estudio de la precipitación de carbonato de calcio inducido por bacterias. Evaluación de la autoreparación de bio-morteros experimentales" (2017 –2019)

Resumen

En las estructuras de hormigón armado se pueden producir fisuras en diferentes etapas de la vida en servicio, estas pueden solo afectar la apariencia, pero también pueden comprometer la resistencia y la durabilidad de la estructura.

La precipitación de CaCO_3 (carbonato de calcio) inducida por microorganismos es un fenómeno utilizado en el desarrollo de materiales cementicios auto-reparantes.

El proceso de carbonatación natural produce una disminución del pH, que, si llega a alcanzar la armadura, puede dar lugar a la corrosión.

El objetivo del presente trabajo es evaluar la interacción entre el proceso de carbonatación y la precipitación de CaCO_3 inducida por microorganismos, para ello se formularon mezclas cementicias experimentales empleando como agua de mezclado: medio acuoso UME y bacterias, la presencia de urea y de bacterias dentro de la matriz permitiría obtener CaCO_3 y NH_3 (amoníaco), de manera tal que, el pH se debería encontrar equilibrado.

Palabras Claves: bio-hormigón; carbonatación; pH; carbonato cálcico

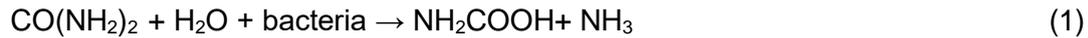
1. Introducción

En las estructuras de hormigón armado se pueden producir fisuras en diferentes etapas de la vida en servicio, estas pueden solo afectar la apariencia, pero también pueden comprometer la resistencia y la durabilidad de la estructura. Por lo tanto, la reparación de las mismas atiende a motivos estéticos y funcionales, pero sobre todo de durabilidad ya que las fisuras son una vía por la cual ingresan con mayor facilidad agentes agresivos de tipo químico, que favorecen la aparición de otras patologías como la corrosión, Giovambattista (2011).

La presencia de fisuras no siempre reviste un problema significativo del tipo estructural, ya que se presentan de forma tal que no sobrepasan determinados espesores críticos de recubrimiento. En dicha instancia es cuando es oportuno repararlas para detener su propagación evitando condiciones adversas. En este sentido, la precipitación de carbonato de calcio (CaCO_3) inducida por microorganismos es un fenómeno utilizado en el desarrollo de materiales cementicios auto reparantes que sellan las fisuras desde el mismo momento de su generación, permitiendo

preservar la integridad de las estructuras y protegerlas de otras patologías, Bauerlein (2003), Samani y Berenjian (2016), Tiano et al (1999).

La precipitación de CaCO_3 dentro de fisuras del material se logra mediante la incorporación de bacterias aureolíticas a la matriz, Hammeset al (2003), Rivadeneyra et al (1996), Rivadeneyra et al (2004), Rivadeneyra et al (2010), Sanchez-Roman et al (2007). Así, mediante la actividad ureasa microbiana 1 mol de urea se hidroliza a 1 mol de amoníaco y 1 mol de carbamato, Ec. (1), el carbamato se hidroliza espontáneamente para formar 1 mol adicional de amoníaco y ácido carbónico, Ec. (2), como sigue:



Estos productos se equilibran en agua para formar carbonato, Ec. (3), iones de amonio e hidróxido, Ec. (4), que dan lugar a un aumento del pH. El carbonato así generado se combina con los iones de calcio (Ca^{2+}) presentes en la solución de poros formando carbonato de calcio, Ec. (5).



En forma sintética puede decirse que, al incorporar urea, agua y bacterias se pretende obtener carbonato de calcio precipitado dentro de las fisuras, con el objetivo de sellar las mismas. Por otro lado, se tiene amoníaco (NH_3) que provoca un incremento del pH dentro de la matriz, en este sentido se contrarrestaría el descenso del pH debido a la presencia de CaCO_3 .

Es importante mencionar que este tipo de tecnología, si bien se conoce a nivel mundial, actualmente no se tiene conocimiento de ningún grupo de investigación a nivel regional o nacional que este abordando dicha temática.

En el año 2017 se comenzó a trabajar en marco de un proyecto de investigación que tiene por objetivo desarrollar hormigones auto reparantes conformes a normativa Argentina. Hasta el momento se determinaron las características físicas, fisiológicas, y de comportamiento (caracterización fenotípica) de cultivos de *Lysinibacillus sphaericus* 2362, un bacilo ureolítico, con el que se pretende inducir la precipitación de cristales de calcita al incorporar los al material a través del agua de amasado, D. Gonzalez (2019)

A su vez se estableció el uso de una solución acuosa de medio de cultivo constituido por urea y extracto de carne (UME), ya que el mismo permite un óptimo desarrollo de la bacteria y a su vez es el que mejor se ajusta a los requisitos establecidos por la norma IRAM 1601, IRAM (2012), para agua de amasado, D. Gonzalez (2019). Es importante indicar que si bien esta solución excede el contenido de materia orgánica permitido puede ser utilizada siempre que cumpla con los requisitos para tiempo de fraguado inicial, tiempo de fraguado final y resistencia a la compresión. Se ha determinado que al incorporar la masa biológica (medio de cultivo UME mas bacterias) diluida al cincuenta por ciento los tiempos de fraguado son conformes a norma, Paravano et al, (2019).

Como es sabido, en la interfase hormigón-acero se desarrolla un recubrimiento pasivo que conserva el estado del acero, siempre que se mantenga la elevada alcalinidad del hormigón. Las principales causas de la destrucción de la capa pasiva del acero son la disminución de la

alcalinidad del hormigón por reacción con sustancias ácidas del medio y la presencia de iones cloruro que pueden penetrar en el hormigón llegando hasta el acero y rompiendo la capa pasiva. La disminución de la alcalinidad da lugar a una corrosión generalizada, mientras que los iones cloruro despasivantes dan lugar a una corrosión localizada con formación de picaduras, Giovambattista (2011).

El descenso de la alcalinidad se produce principalmente por reacción de los compuestos de carácter básico de la fase acuosa del hormigón, hidróxidos de sodio, potasio y calcio, con los componentes ácidos de la atmósfera, dióxido de carbono (CO_2) y de azufre (SO_2), para formar carbonatos, sulfatos y agua. Puesto que el CO_2 se encuentra en mayor proporción en el aire que el SO_2 , este proceso de descenso de la alcalinidad se denomina genéricamente 'carbonatación', Galán y García (2011). Como se mencionó anteriormente, la presencia de urea y de bacterias dentro de la matriz permitiría obtener CaCO_3 y NH_3 , de manera tal que el pH se debería encontrar equilibrado.

Considerando este comportamiento es de interés evaluar la interacción entre el proceso de carbonatación y la precipitación de CaCO_3 inducida por microorganismos.

Los procesos de carbonatación natural son generalmente muy lentos a causa del bajo contenido en CO_2 de la atmósfera, del orden de 0,04% en volumen, de forma que en determinados hormigones muy densos los efectos de este fenómeno pueden no aparecer hasta pasados varios años o decenios desde su puesta en servicio. La lentitud del proceso ha llevado a algunos investigadores a realizar estudios acelerados utilizando porcentajes de CO_2 mayores que el atmosférico para intentar predecir su comportamiento a largo plazo, Galán y García (2011)

El objetivo del presente trabajo es evaluar la interacción entre el proceso de carbonatación y la precipitación de CaCO_3 inducida por microorganismos, para ello se elaboran probetas de pasta de cemento con masa biológica y se la somete a un proceso de carbonatación acelerada.

2. Metodología

2.1 Moldeo de probetas

Se procedió al moldeo de 6 juegos de probetas con pastas de cemento de 1x1x6 cm con pasta consistencia normal que se emplean con Cemento Portland (CPN 40) y como agua de mezclado medio de cultivo UME y bacterias diluido al 50%.

2.2 Curado

Las probetas anteriores fueron moldeadas al mismo tiempo y se agruparon para curarlas de dos maneras distintas. A la serie 2 se le realizó un curado mediante agua, mientras que a las probetas de la serie 3 se las curaron mediante medio UREA + bacterias. De esta manera se busca poder analizar la influencia del cultivo en las probetas ya fraguadas y curadas, a diferentes edades.

El curado se realizó durante 5 días con las variables indicadas (agua, medio UREA + bacterias), y se mantuvieron en distintas condiciones de ambiente (sumergida, saturada y húmeda) hasta su análisis.

Este mismo tipo de muestras fueron empleadas en otra publicación con el objetivo de evaluar la viabilidad de las bacterias con el paso del tiempo, analizando muestras con 7 y 14 días de edad. A partir de este análisis pudo detectarse una baja cantidad de supervivencia de bacterias, por lo que se decide incorporar a las mismas en forma esporulada en trabajos futuros, con el objetivo de garantizar una mayor supervivencia de las mismas, Paravano et al, (2019).

2.3 Determinación de pH antes de la carbonatación

Dado que es posible que durante el curado las probetas se hayan carbonatado en forma natural, se evalúa el pH de parte de la sección de las muestras.

El método más utilizado para la medida de pH es el empleo de un indicador obtenido a partir de una disolución al 1% de fenolftaleína en alcohol etílico, Fernández (2018). El indicador de pH de fenolftaleína permite diferenciar dos zonas de pH, inferior a 9, donde la disolución se torna incolora, y mayor de 9, donde adquiere un color rojo púrpura. En la figura 1, se puede observar la sección de la probeta aplicando el método.

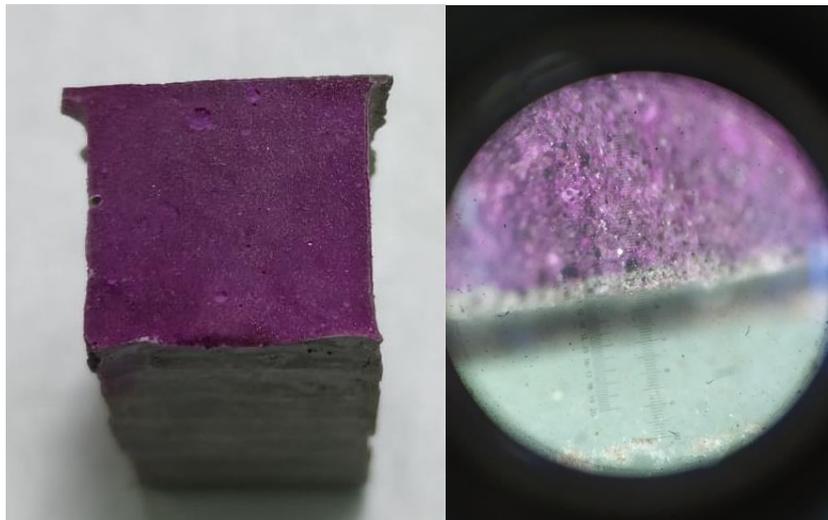


Figura 1: Evaluación de pH empleando fenolftaleína como indicador.

2.4 Ensayo de carbonatación acelerada

Como se mencionó con anterioridad, la velocidad del proceso de carbonatación natural es lenta por lo cual, para obtener experimentalmente profundidades en cortos periodos de tiempo, existen distintos métodos acelerados de carbonatación. Para este trabajo se colocan las muestras en una cámara hermética y se introduce CO_2 hasta alcanzar una presión dentro de la misma de 0,5 bar. La cámara se encuentra a $21 \pm 2^\circ\text{C}$ a una humedad relativa promedio del 70%. La duración del ensayo es de 8hs.

3. Resultados y Discusión

Luego de llevar a cabo los ítems mencionados en la metodología fue posible obtener los resultados volcados en la Tabla I.

Tabla I. Espesores de carbonatación

Muestra	Espesor antes de la carbonatación [mm]	Espesor después de carbonatación [mm]	Curado
2.1	no apreciado	0,22	Condición saturada
2.2	0,2	0,2	Condición sumergida
2.3	0,2	1	Condición húmeda
2.4	0,11	0,26	Condición cultivo+UME
2.5	0,2	0,2	Condición húmeda
2.6	Carbonatación Irregular	1,2	Condición sumergida
3.1	0,1	0,2	Condición sumergida
3.2	0,2	0,2	Condición saturada
3.3	0,2	0,2	Condición cultivo+UME
3.4	Carbonatación Irregular	0,4	Condición húmeda
3.5	Carbonatación Irregular	0,2	Condición húmeda
3.6	0,3	-	Condición sumergida

En la siguiente imagen se exponen, para un mejor entendimiento, los resultados de la evaluación del pH en las muestras luego de realizar el ensayo de carbonatación acelerada.

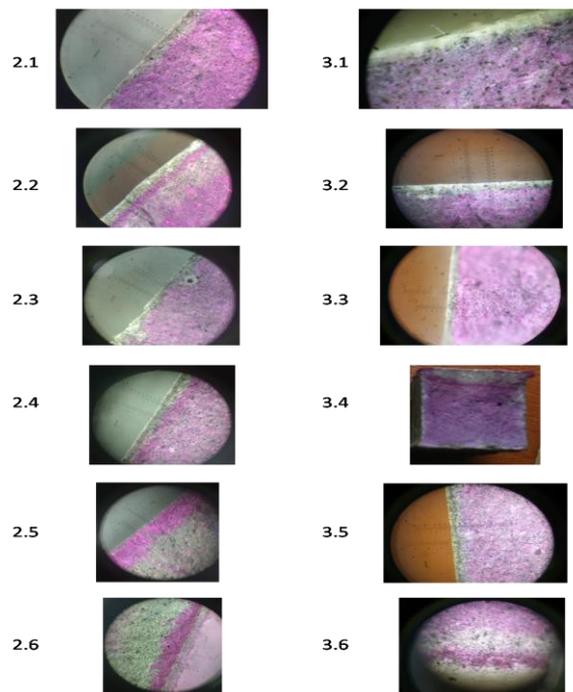


Figura 2: Evaluación de pH empleando fenolftaleína como indicador, en muestras realizadas empleando como agua de amasado medio de cultivo UME y bacterias diluido al 50%.

Dado que los resultados obtenidos, no son concluyentes se pueden hacer las siguientes observaciones:

- El tamaño de las probetas es muy pequeño, y la magnitud de las irregularidades en esta escala es demasiado importante. Es por ello que se propone evaluar probetas de mayor tamaño, en las cuales las irregularidades pierdan importancia frente al fenómeno a evaluar.
- Si bien la prueba de la fenolftaleína indica que las probetas no han variado su pH significativamente, es posible observar producción de cristales de carbonato de calcio en toda la sección transversal evaluada (se pueden observar en la Figura 2). Esto puede ser atribuido al amoníaco presente en la matriz, como consecuencia de la presencia de urea y bacterias, ya que el mismo podría equilibrar el pH y alcanzar la alcalinidad dentro de la pasta. De ser así, no es factible medir la presencia de carbonato de calcio a través de evaluar la variación del pH, en este sentido deben considerarse realizar otro tipo de ensayos como variación de porosidad, ensayo termogravimétrico (TGA) o ensayo de calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- Las muestras 2.5 y 2.6 presentan un comportamiento distinto al resto de las muestras ensayadas, tal como puede verse en la Figura 2, es decir, presentan un descenso de pH dentro de la matriz. Esto puede deberse a que la presencia de amoníaco no sea suficiente para contrarrestar el descenso del pH debido a la precipitación de carbonato de calcio inducido por las bacterias. Este comportamiento debe ser estudiado con mayor profundidad realizando otros ensayos que permitan determinar la composición química de la matriz.

4. Conclusiones

En este trabajo se expusieron los primeros resultados al evaluar la interacción del proceso de carbonatación y la precipitación de CaCO_3 inducida por microorganismos. Si bien los resultados alcanzados no son concluyentes estos permitieron establecer varias hipótesis que deberán ser evaluadas en futuros trabajos. Las principales conclusiones alcanzadas son:

- Los espesores de carbonatación no presentan un comportamiento tal que permitan concluir si la presencia de las bacterias provoca un equilibrio del pH.
- El tamaño de probetas evaluado no es suficiente para eliminar la afectación de los resultados por presencia de irregularidades como fisuras y presencia de burbujas.
- Las muestras 2.5 y 2.6 presentan un descenso de pH dentro de la matriz. Esto podría indicar que la presencia de amoníaco no es suficiente para contrarrestar el descenso del pH debido a la precipitación de carbonato de calcio inducido por las bacterias.
- Al no trabajar con muestra patrón no puede descartarse que el tiempo de ensayo de carbonatación acelerada sea suficiente para garantizar un frente carbonatado significativo.
- Es posible detectar la presencia de cristales de CaCO_3 dentro de las secciones evaluadas.

Reconocimientos

Parte de estas actividades se realizaron en el Instituto de Agrobiotecnología del Litoral, CCT-CONICET Santa Fe. Se agradece la colaboración en el desarrollo de actividades al Ing. Néstor Ulibarrie, el Ing. Rudy Grether, a Federico Andrés (Ing. Civil – CECOVI). Especialmente agradecemos a la Universidad Tecnológica Nacional por financiar este proyecto, al CECOVI (FRSF-UTN) por brindar los medios tecnológicos para realizar nuestra propuesta.

Bibliografía

- Fernandez1, Sanjuán Carlos (2018). Web:<https://www.patologiasconstruccion.net/2014/05/carbonatacion-fondo-3-ensayo-y-determinacion-1-de-2/>
- A. Giovambattista, "Materiales", in Hormigón, materiales, vida útil y criterios de conformidad y su consideración en el reglamento CIRSOC 201-2005, INTI (Instituto Nacional de Tecnología Industrial), Ed. Buenos Aires, Argentina: BRAPACK,2011.
- Bauerlein,E.Biomineralizationofunicellularorganisms :anunusualmembranebiochemistryfor the production of inorganic nano- and microstructures. *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* (2003). 42, 614-641.
- Samani, A.K., Berenjian, A. Bioconcrete: next generation of self-healing concrete. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* (2016). 100,2591-2602.
- Tiano,P.,Biagiotti,L.,Mastromei,G.Bacterialbio-mediatedcalciteprecipitationformonumental stones conservation: methods of evaluation. *J. Microbiol. Methods.* (1999). 36,139-145.
- Hammes, F., Boon, N., Verstraete, W., Siciliano, S.D. Strain-specific ureolytic microbialcalcium carbonate precipitation. *Appl. Environ. Microbiol.* (2003). 69, 4901-4909.
- Rivadeneyra, M.A., Ramos-Cormenzana, A., Delgado, G., Delgado, R. Process of carbonate precipitation by *Deleya halophila*. *Curr. Microbiol.* (1996). 32, 308-313.
- Rivadeneyra, M.A., Parraga, J., Delgado, R., Ramos-Cormenzana, A. Biomineralization of carbonates by *Halobacillus trueperi* in solid and liquid media with different salinities. *Fems Microbiol Ecol.* (2004). 48, 39-46
- Rivadeneyra,M.A.,Martin-Algarra,A.,Sanchez-Roman,M.,Sanchez-Navas,A.,Martin-Ramos, J.D. Amorphous Ca-phosphate precursors for Ca-carbonate biominerals mediated by *Chromohalobacter marismortui*. *ISME J.* (2010). 4, 922-932.
- Sanchez-Roman, M., Rivadeneyra, M.A., Vasconcelos, C., Mc Kenzie, J.A. Bomineralization of carbonate and phosphate by moderately halophilic bacteria. *FEMS Microbiol, Ecol.* (2007). 61, 273-284.
- D. Gonzalez, A. Guillarducci, R. Grether, S. Guerrero, F. Andrés. (2019) "Precipitación de carbonato de calcio inducida por microorganismos. Evaluación de su utilidad en la reparación de fisuras en morteros de experimentación". III Encuentro Latinoamericano y Europeo de Edificaciones y Comunidades Sostenibles.
- Norma IRAM 1601. Agua para morteros y hormigones de cemento. Edición 3 del1/8/2012.
- Paravano, A, González, D, Ocampo, F, Guillarducci, A, Grether, R. (2019)"Incorporacióndemasabiológicaapasta de cemento ". Jornada de jóvenes investigadores en tecnología del cemento y del hormigón.
- Galán García, I. (2011). Carbonatación del hormigón: combinación de CO₂ con las fases hidratadas del cemento y frente de cambio de pH.Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid Facultad de CienciasQuímicas.
- Galán García, I. (2011). Carbonatación del hormigón: combinación de CO₂ con las fases hidratadas del cemento y frente de cambio de pH.Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid Facultad de CienciasQuímicas.