

MÉTODO DE DISOLUCIÓN SELECTIVA PARA CUANTIFICAR EL GRADO DE REACCIÓN DE PUZOLANA NATURAL Y CENIZA VOLANTE EN PASTA CEMENTÍCEA

Nadia B. Scarponi¹, Carlos Pico-Cortés^{1,2}, Yury Villagrán-Zaccardi^{1,2,3}

¹ LEMIT, B1900AYB, La Plata, Argentina, hormigones@lemit.gov.ar

² CONICET, B1904CMC, La Plata, Argentina, yuryvillagran@conicet.gov.ar

³ Magnel-Vandepitte Laboratory for Structural Engineering and Building Materials, Ghent University, 9052, Zwijnaarde, Bélgica

RESUMEN

El contexto global requiere la reducción urgente de la huella de carbono. La sustitución parcial de clínker por materiales cementíceos suplementarios (MCS) es una estrategia bien establecida para lograr este objetivo debido al ahorro de energía. El diseño optimizado de las mezclas requiere la cuantificación del grado de reacción de los MCS en la matriz cementicia. Se han aplicado varios métodos, la mayoría de ellos basados en el consumo de portlandita durante la reacción puzolánica. Sin embargo, varios autores han señalado que el consumo de portlandita puede implicar algunas fallas. El método de disolución selectiva comúnmente aplicado a cenizas volantes puede aprovecharse para detectar puzolanas naturales. En este estudio, el método de disolución selectiva se aplica para una puzolana natural argentina y una ceniza volante entre 7 y 28 días. La implementación de la técnica para el caso específico de las puzolanas naturales se explica junto con algunas mejoras potenciales.

Palabras claves: disolución selectiva, puzolana natural, pastas de cemento.

INTRODUCCIÓN

Los métodos para determinar la reactividad puzolánica de materiales cementicios suplementarios (MSC) pueden ser directos o indirectos. Los directos cuantifican porcentajes no reactivos en mezclas y los indirectos se basan en la medición del consumo de portlandita (CH) en fases posteriores a la hidratación en estado endurecido. Entre los métodos directos se encuentran la disolución selectiva, la microscopía combinada con imagen (BSE) y el análisis NMR. Diversos autores han comparado estos métodos, estableciendo su aplicación efectiva para distintos materiales.

El método de disolución selectiva, a pesar de ser uno de los métodos más antiguos en la determinación de reacción puzolánica, ha sido poco utilizado en experiencias con puzolanas naturales, pues es originalmente diseñado para cenizas volantes y escorias. La principal ventaja de la disolución selectiva es la cuantificación directa de la cantidad de adición que no es reactiva en la muestra mediante la aplicación de un ataque ácido selectivo. El grado de reacción es la relación entre el contenido no reactivo y el total inicialmente incluido en la mezcla. La metodología más aceptada para cenizas volantes incluye el uso de una solución de HCl + ácido salicílico. Se recomienda evitar la aplicación en MCS con relaciones de solubilidad del material virgen superiores al 10 % [1]

y tener en cuenta la pérdida por calcinación. Es pertinente además, realizar un análisis previo por TGA que cuantifique los carbonatos.

Algunas puzolanas argentinas provenientes de la región cordillerana mantienen un rango de distribución de contenido de sílice (45-75 %) y alúmina (9-37 %) como sus dos principales componentes. En comparación con las cenizas volantes, la composición es similar entre algunas puzolanas naturales argentinas y las cenizas volantes silíceas; son relativamente amorfos o desordenados. El grado de reacción de las puzolanas argentinas ha sido evaluado en [2]. La incorporación de puzolanas naturales finas produce una aceleración de la reacción de portlandita a edades tempranas. Con el 20 % de reemplazo se presentó un aumento en cuentas de CH hasta 28 días y luego, disminuyendo hasta 19,6 % a 90 días. En este trabajo se analiza la viabilidad del método aplicándolo a una puzolana natural y una ceniza volante como reemplazo del cemento en pastas aglutinantes, teniendo en cuenta correcciones para reducir el efecto de la disolución incompleta de MCS [1].

MATERIALES Y MÉTODOS

En primera instancia, se procedió a realizar el acondicionamiento de los materiales a utilizar; la ceniza volante (CV) no fue necesario tratarla mientras que a la puzolana (PZX) fue necesario realizarle una molienda. Para ello se utilizó un molino de bolas reemplazando parte de estas por cylpebs (relación 10/1 de cylpebs-bolas y material). A continuación se procedió a caracterizar los materiales a utilizar, para ello se determinaron propiedades físicas y químicas (Tabla 1).

Tabla 1: Caracterización química (%) y física.

Compuestos/Elemento	CPN	CV	PZX
Na ₂ O	0,298	1,960	1,920
MgO	1,659	1,961	1,561
Al ₂ O ₃	3,184	17,600	14,750
SiO ₂	20,240	27,940	46,810
P ₂ O ₅	0,283	2,240	0,563
SO ₃	1,477	0,503	0,208
Cl	0,012	0,005	0,028
K ₂ O	0,653	0,712	0,500
CaO	66,050	4,195	2,445
TiO ₂	0,251	1,038	0,429
Mn ₂ O ₃	0,113	0,023	<0,00065
Fe ₂ O ₃	3,461	3,576	3,691
Pérdida por calcinación(%)	2,47	16,06	8,02
Residuo Insoluble (%)	0,50	64,5 *	81,0 *
Retenido en tamiz 44 µm (%)	-	25	11**
Densidad (g/cm ³)	-	2,18	2,46

(*) Determinado en el material anhidro según IRAM 1654-2.

(**) Requisito < 12 % según Norma IRAM 1654 para puzolanas.

El método de disolución selectiva se aplicó a dos materiales, una puzolana natural y una ceniza volante para determinar su reactividad potencial. La metodología utilizada se describe en detalle en CEN/TR 196-4:2007 [3]. Primeramente, los materiales cementíceos fueron sometidos a la disolución selectiva para determinar los correspondientes residuos insolubles. El método es recomendado para MCS con una solubilidad inferior al 10% para evitar alta dispersión de los resultados. En el caso ideal,

este porcentaje sería 0 % para el MCS, mientras que para el cemento pórtland sería 100 %. Para el ataque con la solución ácida se tomaron 200 ml de esta solución y se los colocó en un vaso de precipitado, se colocó el buzo, se lo llevó a un agitador magnético a 300 rpm y a una temperatura de $20\pm 0,5$ °C. A continuación se pesaron $2,000\pm 0,020$ g de MCS y se los introdujo en el vaso precipitado de manera progresiva para evitar aglomeraciones, y se dejó agitando durante 30 minutos. Mientras, se acondicionó mediante secado en estufa el papel de filtrado. Una vez transcurrido el tiempo, se detuvo la agitación y se comenzó el filtrado ejerciendo una succión constante mediante una bomba de vacío. Es importante evitar la pérdida de material durante este proceso. Una vez completada la etapa de filtrado, el filtro fue lavado con metanol y retirado con cuidado para ser secado a 100 °C durante 2 h. El residuo sobre el papel fue determinado mediante pesado. Para obtener el grado de reacción de estos materiales cementantes con base en la cantidad de residuo obtenido, es necesario tener en cuenta correcciones derivadas de su contenido de sulfuro y pérdida por calcinación.

Se realizó una dosificación de las pastas con 40 % de reemplazo de CPN por MCS, y una relación agua/ligante constante de 0,45. Por lo que la dosificación cuenta con 600 g de agua, 800 g de CPN y 533 g de MCS. Con esta dosificación se procedió a conformar las probetas. Las probetas utilizadas para estos ensayos, fueron cúbicas de 2,5 cm de lado. Se conformaron y desmoldaron a las 24 h. El curado se realizó según la Norma IRAM 1622 bajo agua saturada con cal a 23 ± 2 °C.

Después de conformadas las pastas, a la edad de 7 y 28 días, se analizaron y se realizaron las primeras determinaciones para lograr obtener su grado de reacción. Para ello, se comenzó ensayando las probetas cúbicas a compresión, obteniendo resistencias tanto a 7 días como a 28 días para cada una de estas adiciones, y para el patrón de CPN. El método de disolución selectiva aplicado es el mismo al descripto anteriormente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de residuo insoluble en los materiales cementíceos anhidros fueron del 91,9 % para CV, 90,4 % para PZX y 3,4 % para el CPN. Debido a que ambas adiciones superan el 90 % de material insoluble, es posible aplicar este método para determinar el grado de reacción en pastas adicionadas. La dinámica para determinar el contenido de puzolana o ceniza sin reaccionar en la pasta fue la misma.

Los resultados de resistencia a compresión fueron de 16,1 MPa para CV, 14,1 MPa para PZX y de 14,5 MPa para el patrón a la edad de 7 días; mientras que a 28 días el patrón alcanza 29,3 MPa, CV 22,2 MPa y PZX 23,1 MPa. Puede observarse que a los 7 días de edad las 3 muestras alcanzaron valores de resistencia similares, correspondiendo esta etapa con la hidratación del cemento exclusivamente. La actividad de estos materiales a la edad de 7 días parece haber sido suficiente para compensar el efecto de dilución de las mismas. A los 28 días la muestra patrón adquirió valores superiores, debido al avance de la hidratación, mientras que en las muestras con reemplazo puede observarse un descenso de la velocidad de adquisición de resistencia congruentes con la lenta reacción puzolánica de las adiciones incluidas en dichas mezclas.

Luego, los restos del ensayo de compresión fueron llevados a estufa a 100 °C por una hora, para luego realizar la aplicación del ataque químico. Fue necesario moler hasta alcanzar un tamaño máximo de partícula de 125 μ m. Las determinaciones sobre la muestra patrón de CPN en ambas edades también son necesarias para determinar el grado de reacción en las pastas con reemplazo de MCS. Las muestras fueron nombradas de la siguiente manera: CV 7d, CV 28d, PZX 7d y PZX 28d. En esta instancia se determinaron las pérdidas por calcinación de cada una de estas pastas, a 600 °C; durante este proceso se pierde agua combinada en la pasta hidratada. La pérdida de

peso a temperaturas superiores a 600 °C se debe casi por completo a la decarbonatación de los carbonatos que pudieran contener las muestras. La pérdida de agua en el rango 600–950 °C es mínima, y es aconsejable despreciarla cuando existe la posibilidad de que la muestra contenga carbonatos. Entonces, el error relacionado con la liberación de CO₂ puede reducirse si la pérdida por calcinación se encuentra en el intervalo de temperatura 105–600 °C en lugar de 105–950 °C [1]. La pérdida por calcinación obtenida para CV fue de 14,1 % a 7 días, y 11,4 % a 28 días. Para el caso de PZX, 11,5 % y 13,1 % correspondientemente. Finalmente, para la pasta de cemento normal, fueron de 10,1 % y 11,2 % para los 7 y 28 días.

La disolución selectiva debe realizarse por duplicado en cada muestra, utilizándose la solución ácida para realizar el ataque de igual manera que se realizó para determinar el porcentaje de material insoluble de cada material. Por esta razón es necesario realizar ensayos complementarios para lograr resultados concluyentes. Además, es recomendable realizar la corrección debido a los sulfatos presentes en el residuo (debido a la precipitación en forma de basanita de los sulfatos en la solución durante el lavado y posterior secado), pero esta determinación no ha podido ser realizada debido a la cantidad pequeña de residuo recuperado. Estos resultados serán presentados en una próxima comunicación. Los resultados preliminares arrojaron valores de grado de reacción a 7 días iguales a $-0,01 \pm 0,01$ para CV y $0,12 \pm 0,05$ para PZX, y a 28 días de $0,12 \pm 0,01$ para CV y $0,17 \pm 0,02$ para PZX.

CONSIDERACIONES FINALES

La disolución selectiva demostró potencialidad para determinar, con incertidumbre aceptable, el grado de reacción que se obtiene en un medio cementante como lo son las pastas con la inclusión de puzolanas naturales. La efectividad para puzolanas es comparable a la ya demostrada para cenizas volantes. Es necesario seguir trabajando para aplicar de manera óptima las correcciones que permiten lograr un menor grado de incertidumbre respecto de los resultados obtenidos. Asimismo, también es conveniente el análisis de modificaciones en el protocolo para aumentar la representatividad y practicidad del método.

Agradecimiento

Los autores agradecen el financiamiento parcial de ANPCyT a través de PICT 2017-0091 para la realización del presente trabajo.

REFERENCIAS

- [1] Villagrán Zaccardi YA, Vollpracht A, Gruyaert E, De Belie N, "Recommendation of RILEM TC 238-SCM: determination of the degree of reaction of siliceous fly ash and slag in hydrated cement paste by the selective dissolution method", *Mater & Struct*, 51, (2018). <https://doi.org/10.1617/s11527-017-1134-3>
- [2] Bonavetti VL, Rahhal V, "Interacción de adiciones minerales en pastas de cemento", *Revista de la Construcción*, 5, (2006), 33-41.
- [3] CEN/TC 51, "CEN/TR 196-4 - Methods of testing cement - Part 4: Quantitative determination of constituents", 34, (2007).