

## ESTABILIDAD DEL FILLER DOLOMÍTICO EN DISTINTOS MEDIOS

Antonela Di Salvo Barsi<sup>1</sup>, Edgardo F. Irassar<sup>1</sup>, Mónica A. Trezza<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Ingeniería, CIFICEN (CONICET-CIC-UNCPBA),

Av. del Valle 5737 (B7400JWI) Olavarría, Argentina, mtrezza@fio.unicen.edu.ar

### RESUMEN

El uso de agregados dolomíticos se asocia a procesos de expansión y agrietamiento que deterioran las estructuras de hormigón. En un ambiente alcalino, la dolomita reacciona con el hidróxido de calcio, producido durante la hidratación del cemento pórtland, para formar carbonato de calcio e hidróxido de magnesio. Sin embargo, en presencia de otros iones (Al, Si) genera productos, como hidrotalcita (Ht). La abundancia de rocas dolomíticas en Olavarría y su principal aplicación como agregado pétreo y para la fabricación de cales cálcicas-magnésicas ha generado el interés de estudiar su potencial aplicación como filler. En este trabajo se estudiaron procesos de disolución de una roca dolomítica (D) finamente molida en diferentes medios. Se identificaron las fases de los sólidos por Difracción de Rayos X (DRX) y espectroscopia IR (FT-IR) cuando la D permaneció en diferentes medios (1:100) durante 14 días a 40  C. Se encontr  que D se mantiene estable en agua y semiestable en hidróxido de calcio, mientras que en solución simulada de agua de poro se disolvió. Cuando se estudió una mezcla de cemento pórtland (CP) y D (1:1) dispersada en agua (1:100) para las mismas condiciones de ensayo, el mecanismo de reacción cambi , identificándose fases del tipo Ht.

**Palabras claves:** filler, dolomita, disolución, hidrotalcita.

### INTRODUCCIÓN

El cemento pórtland, uno de los materiales de construcción más ampliamente usados, causan a menudo grandes problemas medioambientales por la significativa emisión de CO<sub>2</sub> durante el proceso de fabricación. El uso de filler calizo surge como una de las respuestas a este problema, pues es un mineral disponible a la vez que genera ventajas tecnológicas. Durante la hidratación del cemento, la presencia de iones CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> de la caliza reaccionan con la alúmina presente, formando carboaluminatos [1]. Sin embargo, si esos iones provienen de la dolomita esto se vincula inmediatamente a procesos de expansión. Las dudas en el uso de dolomita se asocian a la estabilidad de la misma, ya que en medios altamente alcalinos sufre un proceso de descomposición conocido como dedolomitaci n conduciendo a la formación de brucita y con ella el riesgo de expansión [2-4]. Algunos investigadores informan que, durante la dedolomitaci n, la calcita cristaliza in situ, pero los iones Mg<sup>2+</sup> migran hacia el exterior combinándose con el OH<sup>-</sup> para formar brucita y/o fases de los grupos hidrotalcita-sjogrenita y la gaylussita (Na<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O) [5-7]. De igual manera el uso de agregados dolomíticos reactivos, se asocia con procesos de expansión y agrietamiento que deterioran las estructuras de hormigón [8].

Sin embargo, muchos estudios de sistemas cementíceos donde otros iones (Al, Si) están presentes, la reacción de la dolomita genera productos de hidratación similares a los correspondientes a la hidratación de cementos con filler calcáreo e hidrotalcita [9].

La abundancia de rocas dolomíticas en la zona de Olavarría y su poco valor agregado, ha generado el interés de estudiar su potencial aplicación como filler. Previo a su utilización se debe descartar la posibilidad latente de estas rocas de sufrir a corto o mediano plazo procesos de dedolomitización.

En este trabajo se estudia los procesos de disolución/dedolomitización de una roca dolomítica (D) finamente molida en diferentes medios alcalinos. El estudio se realiza a 40 °C y los medios estudiados son agua (H), solución saturada de hidróxido de calcio (CH) y solución simulada de agua de poro (AP). En el mismo camino, se estudia la interacción con el cemento pórtland (CP) y el medio que genera su natural hidratación.

## MATERIALES Y MÉTODOS

En este trabajo se utilizó dolomita (D) de Sierras Bayas (Olavarría, Provincia de Buenos Aires), finamente molida [10] en un molino de bolas con programación. La composición química de la roca dolomítica total obtenida por Fluorescencia de Rayos X (XRF) se informa en la Tabla 1. La Figura 1a muestra el difractograma de la D. Como puede observarse, la roca dolomítica está constituida fundamentalmente por dolomía ( $2\theta = 30,9^\circ$ ), y como componentes minoritarios calcita ( $2\theta = 29,4^\circ$ ), cuarzo ( $2\theta = 26,6^\circ$ ) e illita ( $2\theta = 8,9^\circ$ ). Los porcentajes obtenidos por Rietveld son: 90,5 % de dolomita, 3,0 % de caliza, 3,5 % de cuarzo y 3,0 % de illita. El espectro de FTIR de la D (Figura 1b), muestra las fuertes bandas de absorpci n del grupo carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_2$  y  $\nu_4$ ) a las frecuencias: 1440, 880 y 728  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente. Las bandas a 1090, 780-800 y 518  $\text{cm}^{-1}$  se asignan a la vibración de los enlaces Si-O del cuarzo.

La Tabla 2 resume las propiedades físicas determinadas: densidad (IRAM 1624), superficie específica Blaine (IRAM 1623) y parámetros de la distribución granulométrica obtenidos con un analizador de tamaño de partículas por Dispersión Láser (Malvern Mastersizer 2000-E) con unidad de dispersión en seco Sirocco 2000-M.

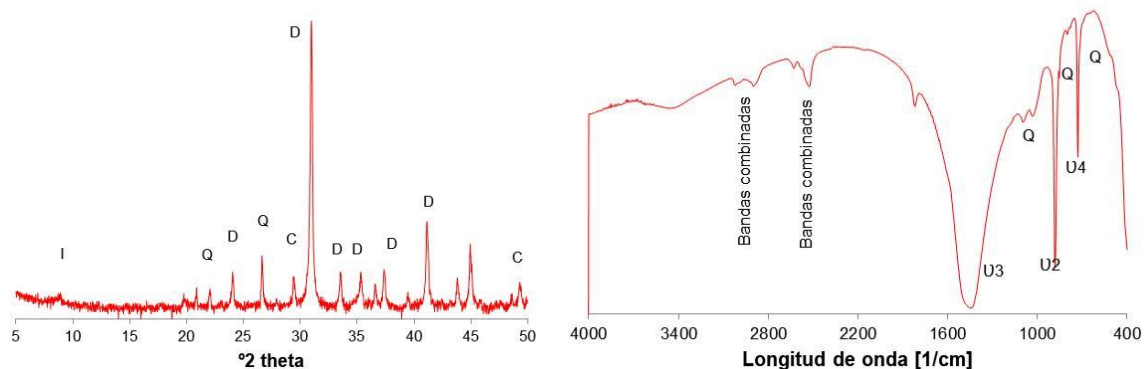
**Tabla 1:** Composiciones químicas.

Muestras	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	PPC
CP	20,21	3,81	4,01	60,30	0,53	3,08	1,06	0,05	2,54
D	3,59	0,63	0,82	30,60	19,40	0,02	0,21	0,06	44,78

**Tabla 2:** Propiedades físicas.

	Densidad [g/cm <sup>3</sup> ]	Superficie específica [m <sup>2</sup> /kg]	d <sub>10</sub> [�m]	d <sub>50</sub> [�m]	d <sub>90</sub> [�m]
CP	3,13	336	2,97	21,77	58,42
D	2,86	614	0,52	2,34	23,79

La composición química y las características físicas del cemento pórtland (CP) utilizado en este estudio también se informan en las Tablas 1 y 2, respectivamente. La composición mineralógica del CP, calculadas con la fórmulas de Bogue, es C<sub>3</sub>S = 60,0 %; C<sub>2</sub>S = 13,3 %; C<sub>3</sub>A = 3,3 %, C<sub>4</sub>AF = 12,2 %; yeso = 5,0 % y calcita = 4,0 %.



**Figura 1:** Patrón de la D. a) DRX. b) Espectro IR.

La dolomita molida se dispersó en los diferentes medios: agua (H), solución de hidróxido de calcio (CH = 1,85 g/L) y solución de agua de poro (AP = 0,45M KOH + 0,15M NaOH) [3] en proporción 1:100. El ensayo se realizó a la temperatura de 40 °C durante 14 días. La selección de la temperatura de ensayo se basa en las experiencias de Zajac et al. [11] con la intención de acelerar la disolución de los carbonatos. Transcurrido ese tiempo, el sólido fue separado del líquido por filtración, se secó a 40 °C y se identificaron las fases presentes. Se estudió además una mezcla de D y CP (1:1) dispersa en agua (1:100). Aquí el medio lo determina la disolución del calcio proveniente de la hidratación del CP y se analizó a la edad de 2, 7 y 14 días de hidratación.

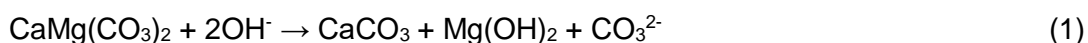
La identificación mineralógica de los materiales se realizó por Difracción de Rayos X (DRX) y espectroscopia infrarroja a Transformada de Fourier (FTIR), utilizando un Difractómetro Panalytical modelo Empyrean con detector PIXCEL3D y un equipo Nicolet Magma500 (4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ ) con ópticas de Csl y dispersando las muestras en KBr.

## RESULTADOS

### Estabilidad de la dolomita en diferentes medios

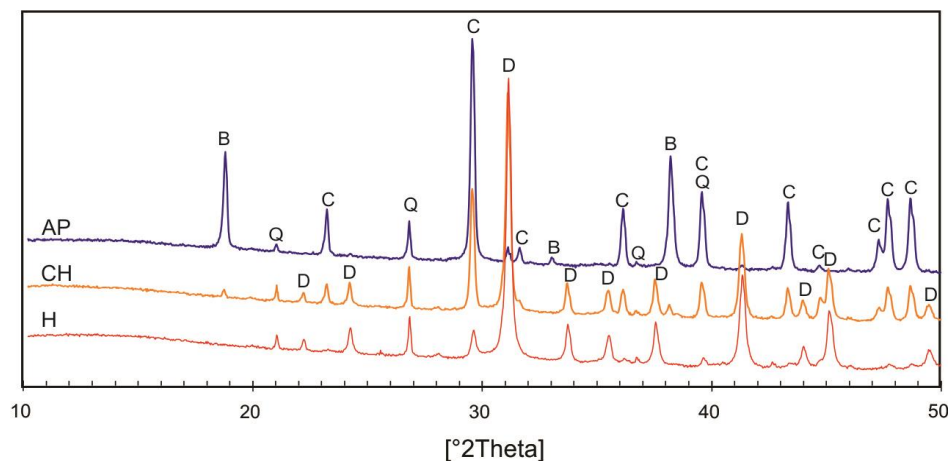
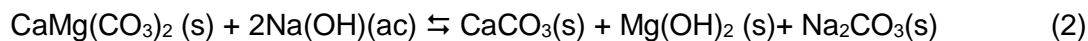
En la Figura 2 se muestran los difractogramas de los sólidos separados cuando la dolomita permaneció en diferentes medios por 14 días a 40 °C. Dada su baja solubilidad ( $K_{ps}$  a 25 °C,  $10^{-18}$ ) [12] la D se mantiene estable en agua (pH neutro y sin aporte externo de  $\text{Ca}^{2+}$ ), pero se desestabiliza a pH muy alto [13], por lo cual hay diferencias significativas cuando el medio es CH y/o solución de poro.

En presencia de solución saturada de CH, se observa la formación de calcita (C,  $2\theta = 29,4^\circ$ ) y brucita (B,  $2\theta = 38,05$  y  $18,53^\circ$ ) para lo cual se requiere de la previa disolución de la D quien aporta los iones  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  a la solución. Por cada gramo de D se requieren aproximadamente 400 mg de CH para la completa dedolomitización, la solución saturada aportaría menos de la mitad del calcio requerido (S: 0,185 g/100  $\text{cm}^3$  agua), en consecuencia, el pH cae rápidamente (en los primeros días: 2-5 días), la reacción se relentiza hasta detenerse y ambas fases (D y C) coexisten al final del experimento. El mecanismo de dedolomitización aceptado por la mayoría de los autores [1, 3] se muestra en la Ecuación 1:



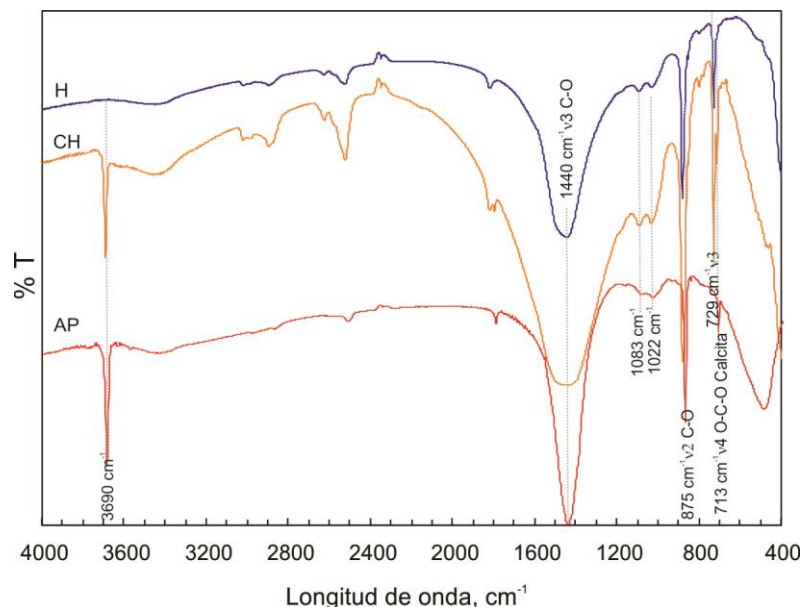
En solución de agua de poro (pH = 14), la disolución de la D aporta los iones necesarios para la formación de C y B. Diversos autores [1, 3] han reportado que el proceso de dedolomitización, nucleación y crecimiento de la calcita requiere de la contribución

externa de iones  $\text{Ca}^{2+}$ , sin embargo, en este caso hay una muy buena cristalización de ambas fases y ausencia de D remanente. El mecanismo de reacción se corresponde, en consecuencia, con la Ecuación 2 y como fuera reportado por Min & Mingshu [13] y García et al. [3] que indican que la presencia de álcalis promueve la disolución del  $\text{CO}_3^{2-}$ , como se muestra en la Ecuación 2:



**Figura 2:** DRX de los sólidos filtrados luego de la interacción de D en H, CH y AP.

En la Figura 3, se presentan los espectros IR de la D en los tres medios estudiados. Cuando el medio es H, se observa únicamente la presencia de D, en coincidencia con lo analizado por DRX. La dolomita que posee una estructura similar a la calcita se asigna en base al grupo  $\text{CO}_3^{2-}$  con sus bandas ligeramente desplazadas respecto a la calcita [14]. Esto es una fuerte banda en  $1450 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a  $\nu_3$  del grupo  $\text{CO}_3^{2-}$ . Dos bandas en 852 y 880 (vw) que se asignan a  $\nu_2$  del mismo grupo, y la correspondiente a  $\nu_4$  a  $729 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 3:** Espectros de FTIR de los sólidos filtrados de la dolomita en H, CH y AP.

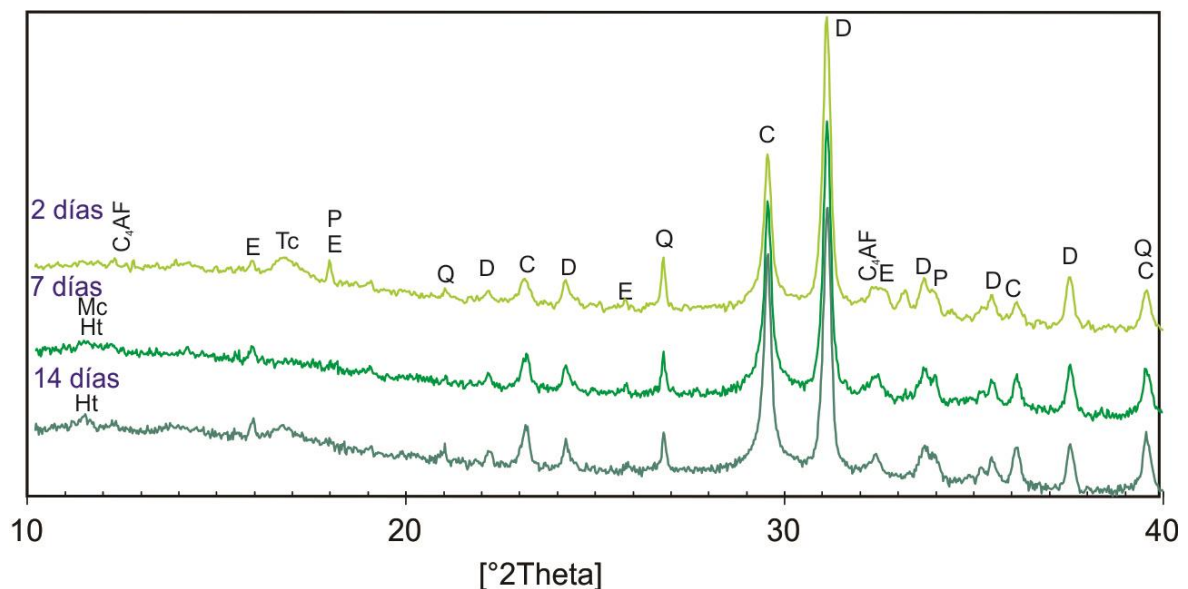
En la Figura 3 se observa el corrimiento de estas bandas cuando hay aporte externo de iones. Cuando el medio es CH, se observa como en DRX la aparición de la fase C y B

aunque el proceso de dedolomitización no se completa por el agotamiento del CH en la solución.

Cuando el medio es AP en el espectro de FTIR (Figura 3) se identifican claramente las bandas con un máximo en  $1442\text{ cm}^{-1}$  debido al estiramiento asimétrico del vibrador  $\nu_3$ , C-O y la fuerte absorción en  $874\text{ cm}^{-1}$  característica de la vibración de deformación fuera del plano del enlace O-C-O ( $\nu_2$ ) del grupo carbonato, y se asignan a la calcita (C). La presencia de calcita se confirma por la típica y aguda banda en  $713\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la deformación en el plano del enlace O-C-O,  $\nu_4$  [14]. Se observa, además, una aguda e intensa banda centrada en  $3691\text{ cm}^{-1}$  asignada al estiramiento -OH de la brucita [6, 7] generada como consecuencia de la reacción de dedolomitización. La intensidad de la banda es menor cuando el medio es CH.

### Interacción dolomita – cemento pórtland

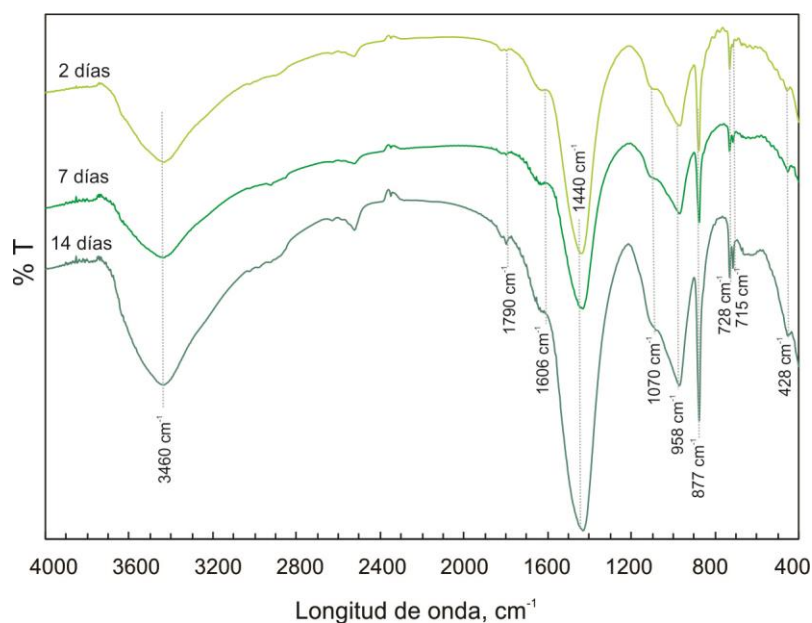
En el sistema D:CP (Figura 4), el crecimiento del pico correspondiente a C con respecto al de D con el tiempo se atribuye al proceso de dedolomitización. En este caso, los iones calcio son aportados por la disolución de la portlandita provista por la hidratación del CP, en consecuencia, el proceso avanza a medida que el  $\text{Ca}^{2+}$  está disponible [1]. A los 2 días, es posible identificar a la portlandita en el material filtrado, pero a los 7 días ya resulta difícil asignar sus picos y a los 14 días se considera ausente. El progreso de la hidratación también conlleva la hidratación del  $\text{C}_4\text{AF}$  que consume  $\text{Ca}^{2+}$  pero es en una baja proporción, no suficiente para justificar su total consumo. También, se identifica una fase de baja cristalización que es atribuida a la formación de tricarbalouminato. A los 7 días, se detecta la formación de un pico de baja intensidad que puede ser atribuido a monocarbalouminato o a la formación de estructura similar a la hidrotalcita. A los 14 días, se han identificado fases poco cristalizadas del tipo Ht ( $2\theta = 11.7^\circ$ ) como la reportadas en investigaciones previas [11, 15, 16] donde se ubicaría el Mg disuelto (Ht:  $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ).



**Figura 4:** Diagramas de DRX de los sólidos filtrados en el sistema D-CP a 2, 7 y 14 días.

En la Figura 4 se presentan los espectros de FTIR para el sistema D:CP luego de 2, 7 y 14 días. Las fase Ht poseen moléculas de agua libre y en consecuencia el espectro de FTIR aparece la banda típica de deformación del agua, correspondiente a las vibraciones de estiramiento del agua,  $\nu(\text{O-H})$  a  $3443\text{ cm}^{-1}$  y la de deformación,  $\delta(\text{H-O-H})$  a  $1632\text{ cm}^{-1}$ . También, los espectros de FTIR muestran el corrimiento de  $\nu_3\text{-CO}_3^{2-}$  con la edad de

hidratación y la aparición de  $\nu_2\text{-CO}_3^{2-}$  en  $713\text{ cm}^{-1}$  típica de la calcita. La ausencia de un pico agudo en  $3645\text{ cm}^{-1}$ , asegura la ausencia de CH remanente. En coincidencia con lo reportado por Machner et al. [9] la D en medios con alto pH se disocia, pero no se detectó la presencia de brucita ni exceso de CH.



**Figura 5:** Espectros de IR de los sólidos filtrados en el sistema D-CP a 2, 7 y 14 días.

## CONCLUSIONES

En base a los resultados del estudio diseñado se ha comprobado que:

- La dolomita finamente molida en medios alcalinos sufre el proceso de descomposición conocido como dedolomitización. La extensión de la dedolomitización depende del medio: no ocurre en agua, es parcial en presencia de portlandita y extensa cuando hay álcalis presentes que mantienen alto el pH.
- Cuando el calcio proviene de la hidratación del cemento pórtland, el proceso de dedolomitización avanza en la medida de la disposición de iones  $\text{Ca}^{2+}$ , en consecuencia, se extiende con el tiempo de hidratación, pero sin la formación de brucita. Los iones  $\text{Mg}^{2+}$  se ubican en fases de composición similar a la hidrotalcita.

## REFERENCIAS

- [1] Krishnan S, Bishnoi S, "Understanding the hydration of dolomite in cementitious systems with reactive aluminosilicates such as calcined clay", *Cement and Concrete Research*, Vol. 108, (2018), 116-128. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.010>
- [2] Galí S, Ayora C, Alfonso P, Tauler E, Labrador M, "Kinetics of dolomite-portlandite reaction application to portland cement concrete", *Cement and Concrete Research*, Vol. N° 31, (2001), 933-939. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00499-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00499-9)
- [3] García E, Alonso P, Tauler E, Galí S, "Surface alteration of dolomite in dedolomitization reaction in alkaline media", *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, (2003), 1443-1448. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00096-6](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00096-6)
- [4] Szybilska M, Nocuń-Wczelik W, "The effect of dolomite additive on cement hydration", *Procedia Engineering*, Vol. 108, (2015), 193-198. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.06.136>

- [5] Machner A, Zajac M, Ben Haha M, Kjellsen KO, Geiker MR, De Weerd K, "Limitations of the hydrotalcite formation in portland composite cement pastes containing dolomite and metakaolin", *Cement and Concrete Research*, Vol. 105, (2018), 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.11.007>
- [6] Grey IE, Ragozzini R, "Formation and characterization of new magnesium aluminum hydroxycarbonates", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 94, N° 2, (1991), 244-253. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(91\)90189-O](https://doi.org/10.1016/0022-4596(91)90189-O)
- [7] Vanderlaan RK, White JL, Hem SL, "Formation of hydrotalcite in mixtures of aluminum hydroxycarbonate and magnesium hydroxide gels", *Journal of Pharmaceutical Sciences*, Vol. 71, N° 7, (1982), 780-786. <https://doi.org/10.1002/jps.2600710715>
- [8] Min D, Mingshu T, "Mechanism of dedolomitization and expansion of dolomitic rocks", *Cement and Concrete Research*, Vol. 23, N° 6, (1993), 1397-1408. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90077-M](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90077-M)
- [9] Machner A, Zajac M, Ben Haha M, Kjellsen KO, Geiker MR, De Weerd K, "Portland metakaolin cement containing dolomite or limestone: similarities and differences in phase assemblage and compressive strength", *Construction and Building Materials*, Vol. 157, N° 30, (2017), 214-225. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.056>
- [10] Di Salvo Barsi A, Trezza MA, Irassar EF, "Comparison of dolostone and limestone as filler in blended cements", *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, Vol. 79, (2020), 243-253. <https://doi.org/10.1007/s10064-019-01549-4>
- [11] Zajac M, Bremseth SK, Whitehead M, Ben Haha M, "Effect of  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  on hydrate assemblages and mechanical properties of hydrated cement pastes at 40°C and 60°C", *Cement and Concrete Research*, Vol. 65, (2014), 21–29. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.07.002>
- [12] Zhang X, Glasser FP, Scrivener KL, "Reaction kinetics of dolomite and portlandite", *Cement and Concrete Research*, Vol. 66, (2014), 11-18. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.07.017>
- [13] Min D, Mingshu T, "Mechanism of dedolomitization and expansion of dolomitic rocks", *Cement and Concrete Research*. Vol. 23, (1993), 1397-1408. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90077-M](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90077-M)
- [14] Ji J, Ge Y, Balsam W, Damuth JE, Chen J, "Rapid identification of dolomite using a Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR)", *Marine Geology*, Vol. 258, (2009), 60-68. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2008.11.007>
- [15] Wiyantoko B, Kurniawati P, Purbaningtyas TE, Fatimah I, "Synthesis and characterization of hydrotalcite at different Mg/Al molar ratios", *Procedia Chemistry*, Vol. 17, (2015), 21-26. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2015.12.115>
- [16] Xu J, Lu D, Zhang S, Ling K, Xu Z, "Strength and hydration products of cement mortars with dolomite powders cured at 40 C° and 60 C°", *Journal of the Chinese Ceramic Society*, Vol. 44, 11, (2016), 1588-1594.

