

IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO CHAPELLE MODIFICADO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA REACTIVIDAD DE ADICIONES MINERALES EN ARGENTINA

Nadia B. Scarponi¹, Yury A. Villagrán Zaccardi^{1,2,3}

¹ LEMIT, La Plata, Argentina.

² CONICET, Argentina.

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

RESUMEN

Un mejor conocimiento de las adiciones minerales permite incrementar considerablemente el reemplazo de clinker pórtland en las mezclas. Las adiciones minerales tienen diferente composición en función de su origen, y por lo tanto su reactividad es variada. Para poder optimizar estas mezclas y conseguir las mejores características ingenieriles es indispensable poder medir la reactividad que la adición mineral tendrá dentro del sistema cementíceo, propiedad para la cual no existe aún un método estándar universal. Las adiciones minerales pueden diferenciarse entre aquellas de naturaleza puzolánica y las hidráulicas incipientes o autopuzolánicas. El método Chapelle Modificado persigue el objetivo de determinar el consumo de portlandita de la adición y con ello su reactividad puzolánica. El ensayo de Chapelle modificado permite una mayor reproducibilidad y mejora la comparación entre distintos materiales. Este trabajo describe la implementación del método, junto con sus potencialidades y limitaciones cuando fue aplicado a adiciones minerales disponibles en Argentina.

Palabras claves: reactividad, puzolanidad, materiales cementíceos suplementarios.

INTRODUCCIÓN

La producción de clinker Pórtland es un proceso donde se consume una elevada cantidad de energía, producción que se encuentra sustentada en el uso de recursos no renovables [1]. En ésta, las materias primas se queman a 1450 °C, lo que hace evidentes las ventajas económicas que se desprenden de generar mezclas donde se reemplaza porcentajes del clinker por puzolanas o subproductos industriales. Un incentivo más reciente para aumentar y optimizar esta incorporación es el problema del cambio climático asociado con la emisión antropogénica de gases de efecto invernadero. La consecuente liberación de CO₂ por descomposición de la piedra caliza da como resultado una proporción promedio de 0,87 kg de CO₂ emitido por kg de cemento pórtland producido [2]. La eficiencia en el uso de los materiales cementíceos suplementarios se basa en la reducción de los consumos específicos de materias primas, en el uso eficiente de subproductos y su reciclado. Esta implementación refuerza la sustentabilidad de la industria, ya que ayuda a preservar los recursos naturales y reducir las emisiones de CO₂ [3]. Para una maximización en el porcentaje de reemplazo de clinker en cementos adicionados, es importante contar con un método de evaluación que permita cuantificar la reactividad de las adiciones. De esta forma, se permite una evaluación de los parámetros

que mejoran su puzolanidad (finura, carácter vítreo, componentes minoritarios, entre otros) y se permite establecer objetivos prioritarios y métodos de diseño más efectivos. Por estas razones, es importante la implementación de la prueba Chapelle modificada como una metodología que permite comparar resultados de manera directa entre materiales.

Las adiciones minerales pueden diferenciarse entre aquellas de naturaleza puzolánica y las hidráulicas incipientes o autopuzolánicas. La reactividad de las adiciones puzolánicas define su mayor o menor hidráulicidad; la cual está fundamentalmente ligada con la condición amorfa de su estructura [4]. Las adiciones de naturaleza puzolánica consumen portlandita, y por lo tanto son las que mejor evalúa el método Chapelle modificado. Las adiciones autopuzolánicas consumen la propia portlandita que producen y pueden consumir solo una mínima cantidad de portlandita externa y por lo tanto el método Chapelle es menos adecuado para su evaluación.

Las puzolanas naturales son materiales inorgánico finos compuestos principalmente por fases amorfas silíceas, que poseen propiedades cementantes bajas [5]. Dentro de una mezcla cementicia, la hidratación de los silicatos de calcio del clínker liberan hidróxido de calcio (portlandita) que reacciona con la puzolana, formando compuestos hidratados, el más importante de los cuales es el silicato de calcio hidratado (C-S-H) debido a la contribución de sus propiedades mecánicas a la pasta hidratada [5, 6]. Las metodologías actuales utilizadas para la selección y clasificación de las puzolanas presentan ciertos requisitos químicos y físicos, como lo es la norma IRAM 1654. En ella se encuentra enmarcado el índice de actividad puzolánica con cemento Portland (IAP), parámetro principal en la selección de las puzolanas. En este resultado se evidencian las características físicas del material. De todas maneras es discutible si el resultado obtenido se correlaciona con el rendimiento real de la puzolana en medios cementantes, ya que esta metodología utilizada para su determinación se enfoca únicamente en el desarrollo de resistencia y considera sólo en forma indirecta factores como en el tamaño y distribución de partículas, que influyen en la reacción puzolánica del material [7, 8].

La ceniza volante por su parte, es un subproducto industrial obtenido a partir de la quema de carbón para la generación de energía eléctrica. Este material es un residuo volátil obtenido a lo largo del trayecto de los gases de la combustión del carbón que son evacuados por la chimenea de la caldera. Además es conocido globalmente ya que constituye un residuo ecológicamente problemático. El uso de cenizas volantes en hormigón está extendido por favorecer el desempeño del hormigón en términos de trabajabilidad, desarrollo de resistencia y durabilidad, adicionalmente genera beneficios económicos y ambientales debido al re-aprovechamiento del residuo más relevante que generan las termoeléctricas. Asimismo, como sucede con las puzolanas, según la norma IRAM 1654-2:2015, para puzolanas y cenizas volantes silíceas, para evaluar la reactividad con el cemento, se utiliza el IAP.

Otros materiales estudiados en el presente trabajo fueron subproductos de la industria siderúrgica. En ella, se funden minerales para poder extraer el acero, proceso que requiere alcanzar temperaturas elevadas. El proceso de fundición del mineral hierro se produce en distintos hornos, dependiendo el tipo de aleación buscada y el control de calidad que se tenga del mismo. Estos hornos definen la capacidad de producción y la eficiencia del proceso. El más utilizado es el alto horno, en el cual se alcanzan temperaturas de 1600 °C. En este proceso se introducen el coque, el mineral de hierro y el fundente dentro del alto horno, del cual se extrae el hierro fundido y la escoria líquida. Esta última es enfriada rápidamente para producir la granulación y vitrificación de la misma para obtener la denominada escoria de alto horno. La variación en la composición química de estas escorias depende del proceso siderúrgico aplicado y del tipo de acero fundido [9]. El acero obtenido de dicho proceso aun contiene porcentajes de carbono que

lo hacen frágil. Por esta razón se somete a un proceso de afino, en el que se introducen junto con este material, chatarra para conferirle otras características. Para este proceso se utilizan hornos convertidores LD, hornos de cuchara u hornos de arco eléctrico.

Los subproductos de estos procesos de afinación se denominan escorias de acería, las cuales varían su composición entre calcio, magnesio y aluminio, principalmente. En los hornos tipo LD, se introduce el material fundido en el convertidor, que posee paredes de un metro de espesor donde se mezcla con otros minerales, y se desprende por diferencia de densidad la escoria, que flota en la superficie. Esta escoria, es sometida a un proceso de lavado para luego ser utilizada en la construcción como relleno de caminos, de ahí su nombre de "escoria de flushing". En los hornos de cuchara, el afino se lleva a cabo en dos etapas. En el primer afino se analiza la composición y se procede a la eliminación de impurezas y elementos indeseables y realizar un primer ajuste de la composición química por medio de la adición de ferroaleaciones que contienen los elementos necesarios (cromo, níquel, molibdeno, vanadio o titanio). El acero obtenido se vacía en una cuchara de colada, revestida de material refractario, que hace la función de cuba de un segundo horno de afino en el que termina de ajustarse la composición del acero. De este último proceso se obtiene la escoria denominada de cuchara. La escoria de flushing y la escoria de cuchara presentan grandes diferencias con la bien conocida escoria granulada de alto horno. Las escorias de acería son materiales esencialmente de baja reactividad y gran dureza, por lo que su uso como adición mineral ha sido históricamente limitado. Con la creciente demanda de nuevas fuentes de adiciones minerales, se promueve el estudio de las escorias de acería como potenciales fillers.

En el presente trabajo se presentan los resultados obtenidos de aplicar la prueba de Chapelle modificado a diferentes adiciones minerales, y además se comparan estos resultados con los obtenidos previamente sobre una serie distinta de adiciones, expuestas en un trabajo previo [10].

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Los materiales analizados mediante el método Chapelle modificado fueron una puzolana natural (PZX), una ceniza volante (CV), y 2 escorias de acería, una denominada de cuchara (EC) y otra de flushing (EF).

En primera instancia se procedió a la molienda de los materiales, tanto de la puzolana, como de las escorias; siendo que la ceniza volante no necesitaba ser tratada. Para realizar la molienda se utilizó un molino de bolas reemplazando parte de estas por cylpebs. Se determinó la relación de pesos de cylpebs-bolas y material en 10/1 para la puzolana. Para el caso de las escorias, tanto de flushing como de cuchara, primero se realizó una molienda solo de bolas en relación 5/1 de bolas-material durante 20 minutos para luego completar la molienda con 90 minutos de cylpebs-bolas en relación 10/1. Los tiempos de molienda fueron adoptados a partir del análisis de resultados de ensayos preliminares para determinar si los tiempos de molienda óptimos. La Tabla 1 muestra las densidades y finura por tamizado húmedo de los materiales.

Tabla 1: Densidad y material retenido en tamiz 44 μm .

Material	Densidad (g/cm^3)	Material retenido sobre tamiz 44 μm (%)(*)
CV	2,18	25
EC	3,10	11,2
EF	2,80	5,1
PZX	2,46	11,3

(*) La Norma IRAM 1654 para puzolanas estipula un retenido máximo en el tamiz de 44 μm de un 12 %.

Métodos

La prueba de Chapelle modificada consiste, en la medición, dentro de un medio alcalino ideal, del consumo de portlandita que es realizado por la adición mineral (AM) durante 16 h a 90 °C. Este método de medición requiere de la preparación de un equipamiento específico; consta de una columna de enfriamiento con agua, montada sobre un agitador magnético, una provisión de agua y su desagote (Figura 1); también es necesario equipamiento de vidrio para realizar las disoluciones y las titulaciones pertinentes.

Para la prueba, se colocan en un erlenmeyer un preparado con óxido de calcio, la AM, y agua destilada. El preparado se mantiene con agitación a 90 °C durante 16 h. Sobre el erlenmeyer se coloca la columna de condensación de agua para evitar perder masa líquida de la muestra. Una vez terminado el tiempo de reacción, se enfría a temperatura ambiente y se añade sacarosa para complejizar el calcio libre en la solución. Luego se filtra el preparado y se valora el contenido de calcio libre mediante titulación con HCl 0,1N usando fenolftaleína como indicador para determinación del punto final. El volumen consumido se compara con el volumen consumido en un blanco (preparación tratada en las mismas condiciones pero sin contener la adición mineral) y a partir de allí se determina el contenido consumido de portlandita por g de AM. El método puede consultarse en detalle en [11].

El método Chapelle modificado tiene la característica de obtener un resultado en condiciones ideales de alcalinidad, caso que no se reproduce en pastas constituidas con este material. A diferencia de otros métodos, la reacción se acelera por la aplicación de temperatura. El método de Chapelle cuantifica el consumo de calcio relacionado con la fase amorfa o vítrea de los materiales en las adiciones. Este es por lo tanto un ensayo de caracterización.



Figura 1: Equipamiento montado para la prueba por duplicado.

En paralelo con estas determinaciones, se realizaron pastas en 40 % de reemplazo de CPN, estas se conformaron y desmoldaron a las 24 h. El curado se realizó según la Norma IRAM 1622 bajo agua saturada con cal a 20 °C. Posteriormente fueron ensayadas a compresión a 7 y 28 días de edad correspondientemente, obteniéndose valores de resistencia para 40 % de reemplazo.

RESULTADOS

Los resultados promedio de duplicados de la prueba de Chapelle modificado en las adiciones se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2: Resultados de prueba Chapelle.

Material	Consumo de portlandita por gramo de adición (mg de Ca(OH) ₂ /g AM)
EC	585±61
EF	541±16
PZX	599±92
CV	358±29

Cuanto mayor es el consumo de portlandita por gramo de adición, puede afirmarse que mayor es la actividad puzolánica que presenta la adición mineral. De esta manera se observa que la puzolana representa el potencial de reactividad más alto, mientras que la ceniza volante al ser un material silíceo menos reactivo es razonable un potencial tan bajo. Por su parte, las escorias de acería también presentaron similares potenciales de reactividad, siendo ambos algo menores que el de la puzolana natural debido a que son de naturaleza más autopuzolánica.

Los resultados de resistencia se presentan en la Figura 3. Se observa como la pasta patrón (CTO) adquirió la mayor resistencia, seguida por la escoria EF y luego por el resto de las adiciones. Es posible observar que a los 7 días, las pastas adicionadas adquirieron valores de resistencia similares a la pasta de cemento, sin evidencias de un efecto dilutivo de las adiciones. En todo caso, es posible que se produjera una relativa compensación entre el efecto dilutivo y el efecto filler. Los valores de resistencia a 28 días denotan un descenso de la resistencia respecto del patrón. Este fenómeno se explica por el efecto de dilución que producen estas adiciones en la mezcla cementicia, sin compensarse totalmente aún con la actividad puzolánica que puede lograr revertir estos resultados para así lograr valores de resistencia aproximados al patrón. Sin embargo, es importante notar que la caída de resistencia (13 % EF; 21 % PZX; 24 % CV; 25 % EC) son menores al porcentaje de reemplazo (40 %). De manera que puede notarse una compensación parcial de la dilución por parte de la acción puzolánica también a 28 días.

El límite estándar establecido en NF P18-513 (Association Française de Normalization, 2012) para considerar un material como puzolana es de 700 mg/g de adición, aunque la norma está orientada a metacaolín que presenta una estructura y composición química diferente a la de los materiales en el presente estudio. La puzolana analizada PZX manifestó una baja reactividad. Una molienda a mayor finura podría mejorar este aspecto. En un trabajo previo [10] se analizaron por medio de esta prueba otros materiales. Entre ellos, 3 puzolanas naturales (PN1, PN2, PN3) y 3 cenizas volantes silíceas (CV1, CV2, CV3). En la Tabla 3 se presentan valores de reactividad para puzolanas mientras que en la Tabla 4 valores para cenizas volantes. Puede verse que los resultados del presente trabajo de conciden razonablemente con los anteriormente obtenidos. Mientras que la ceniza volante presenta valores similares a los anteriormente vistos, la puzolana natural estudiada puede considerarse como de tipo poco reactiva.

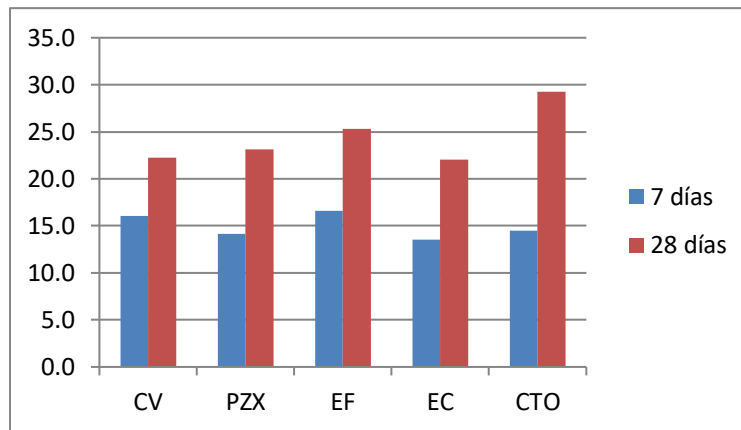


Figura 3: Resultados de resistencia a compresión de pastas (MPa).

Las resistencias de las pastas adicionadas en relación a la de la pasta patrón son comparables a las informados por Avet et al. [12] para el caso de morteros adicionados con 30% de arcilla calcinada. En el presente trabajo, las resistencias relativas a 28 días están entre 75 % (CV) y 85 % (EF) de la resistencia de la pasta patrón. Mientras que en [12], la resistencia relativa es del 90 % a 28 días cuando la arcilla calcinada tenía un consumo de portlandita de aproximadamente 600 mg Ca(OH)_2 /g AM, y del 80 % cuando disminuye a aproximadamente a 350 mg Ca(OH)_2 /g AM.

Asimismo, resultados comparables pueden encontrarse en Li et al. [13]. En ese trabajo, los consumos de portlandita en el rango entre 350 y 550 mg Ca(OH)_2 /g AM correspondieron a comportamiento típicos de cenizas volantes (de bajo a alto calcio) con caídas en la resistencia a compresión de morteros de entre 25 % y 5 %, respectivamente. En este sentido, la relación entre el resultado del método de Chapelle modificado es afín a la que puede encontrarse si se aplica una interpretación cuantitativa de la reactividad medida por el método Frattini.

Tabla 3: Resultado de la prueba de Chapelle Modificado para puzolanas naturales.

Material	Consumo de portlandita por g de adición (mg de Ca(OH)_2 /g AM)
PZX (presente estudio)	599
PN1	200
PN2	1716
PN3	899

Tabla 4: Resultados de prueba Chapelle Modificado para cenizas volantes.

Material	Consumo de portlandita por g de adición (mg de Ca(OH)_2 /g AM)
CV (presente estudio)	368
CV1	400
CV2	250
CV3	300

CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos por el método Chapelle modificado, entre las adiciones estudiadas, pudo determinarse que la puzolana PZX presentó relativamente baja reactividad para el grado de molienda estudiado. La ceniza volante CV mostró niveles habituales de consumo de portlandita. En cuestión de las escorias de acería, su bajo potencial de reactividad respecto de materiales comerciales denota la necesidad de

realizar tratamientos adicionales con la finalidad de obtener un material más reactivo para utilizar en la industria de la construcción. Aún así, es necesario estudiar en mayor detalle la relación entre su aporte en el desarrollo de resistencia y un eventual consumo de portlandita (más allá de la generada por la misma adición).

AGRADECIMIENTOS

Para poder llevar a cabo estos ensayos fue indispensable la colaboración del equipo profesional del Área de Química del LEMIT, en especial se agradece a Cintia Torres y a la Ing. Silvia Zicarelli. Los autores también agradecen a Christian Rodríguez por la provisión de escorias de acería. Este trabajo ha sido posible gracias al financiamiento parcial de ANPCyT a través de PICT 2017-0091 Prest BID.

REFERENCIAS

- [1] Dopico JJ, Martirena Hernandez F, Day RL, et al., "Desarrollo de hormigones con aglomerante cal-puzolana fina como material cementicio suplementario", *Rev. Ing. construcción*, Vol. 23, (2008), 171–178
- [2] Snellings R, Mertens G, Elsen J, "Supplementary cementitious materials", Vol. 74, (2012), 211-278. <https://doi.org/10.2138/rmg.2012.74.6>
- [3] Madías J, "Reciclado de escorias de acería", *Rev acero Latinoam*, (2015), 40-48.
- [4] Rahhal V, Talero R, "Comportamiento de pastas de cemento Portland CEM I con adiciones silícicas a edades tempranas", *Bol Geol y Min*, Vol. 117, (2006), 773-782.
- [5] Ferraz E, Andrejkovičová S, Hajjaji W, et al., "Pozzolanic activity of metakaolins by the French standard of the modified Chapelle test: A direct methodology", *Acta Geodyn Geomater*, Vol. 12, (2015), 289-298. <https://doi.org/10.13168/AGG.2015.0026>
- [6] Quarcioni VA, Chotoli FF, Coelho ACV, Cincotto MA, "Indirect and direct Chapelle's methods for the determination of lime consumption in pozzolanic materials", *Rev IBRACON Estruturas e Mater*, Vol. 8, (2015), 1-7. <https://doi.org/10.1590/s1983-41952015000100002>
- [7] Gava GP, Prudencio LR, "Pozzolanic activity tests as a measure of pozzolans' performance Part 1", *Mag Concr Res*, Vol. 59, (2007), 729-734. <https://doi.org/10.1680/mac.2007.59.10.729>
- [8] Gobbi A, "Atividade pozolânica de adições minerais pelas NBR 5751/2012 e NBR 5752/2012: uma análise crítica a partir de métodos complementares".
- [9] Puertas F, "Escorias de alto horno: composición y comportamiento hidráulico", *Mater Construcción*, Vol. 43, (1993), 37-48. <https://doi.org/10.3989/mc.1993.v43.i229.687>
- [10] Scarponi NB, "Análisis de reactividad de adiciones minerales mediante los métodos Chapelle modificado y de disolución selectiva", *Congr Nac Estud Ing Civ*, (2019).
- [11] NF P18-513, "Additions pour béton hydraulique - Métakaolin - Spécifications et critères de conformité", *Association Française de Normalisation*, (2012).
- [12] Avet F, Snellings R, Alujas-Diaz A, Ben Haha M, Scrivener K, "Development of a new rapid, relevant and reliable (R^3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays", *Cem. Concr. Res.*, Vol. 85, (2016). 1-11.
- [13] Li X, et al., "Reactivity tests for supplementary cementitious materials: RILEM TC 267-TRM phase 1", *Mater Struct*, Vol. 51, (2018), 151.

