ESTUDIOS DE LAS ARCILLAS ILLÍTICAS CALCINADAS COMO POSIBLES INHIBIDORAS DE LA REACCIÓN ÁLCALI SÍLICE

Agustín Rossetti[1], Gabriela Coelho dos Santos[2], Darío Falcone[3], Fabián Irassar[4]
[1 2 3]Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, CICPBA- LEMIT, La Plata, Argentina. Email: durabilidad@lemit.gov.ar
[4]Facultad de Ingeniería, CIFICEN (UNCPBA-CICPBA-CONICET), B7400JWI Olavarría, Argentina. email: firassar@fio.unicen.edu.ar

RESUMEN

Las arcillas calcinadas son materiales cementicios suplementarios (MCS) prometedores, ya que se obtienen de pasivos ambientales y al incorporarlas calcinadas al cemento reducen las emisiones de CO_2eq por tonelada de cemento despachado. Estas arcillas calcinadas también pueden permitir formular un cemento portland puzolánico capaz de controlar la reacción álcali sílice (RAS) para lo cual se debe conocer el porcentaje de reemplazo que permita inhibir la RAS. En este trabajo se utilizó un cemento portland normal de moderado contenido de álcali equivalente (0,79%) con distintos porcentajes de reemplazo (15-45%) de arcilla illítica calcinada de Olavarría, Buenos Aires, Argentina. Como agregado se utilizó una arena de alta reactividad. La RAS fue evaluada con los métodos según la normativa IRAM 1674 (NBRI) y 1700. Complementariamente, se aplicó el método de vidrio Pyrex (IRAM 1648) al cemento puzolánico y sobre algunas muestras seleccionadas se realizaron estudios mediante SEM y EDS para determinar los compuestos de neo formación producto de la RAS. Estos estudios confirman la posibilidad de controlar la RAS con este MCS en porcentajes de reemplazo mayores al 25%.

Palabras claves: arcillas calcinadas illíticas, cementos mezcla, RAS, Inhibición

INTRODUCCIÓN

Las arcillas illíticas son de interés en la región bonaerense para ser utilizadas luego de un proceso de calcinación como material cementicio suplementario (MCSs). Las illítas pueden ser activas térmicamente a 950 ºC [1], adquiriendo propiedades puzolánicas como resultado de la deshidroxilación y la ruptura de su estructura convirtiéndola en un material silicoaluminoso amorfo [2]. El cemento portland puzolánico obtenido con reemplazos parciales de arcilla calcinada illítica podría controlar a la reacción álcali-sílice (RAS) en hormigones elaborados con agregados reactivos [3]. Esta mejora es atribuida a las reacciones puzolánicas que consumen el hidróxido de calcio (CH) para formar silicatos hidratados tales como C-S-H, N-A-S-H y/o C-A-S-H, densificando la masa del hormigón y causando un refinamiento del tamaño de poros [3, 4]. La capacidad para controlar la RAS que poseen otras arcillas calcinadas como el meta caolín (MK) es ampliamente conocida. El MK produce cambios en la estructura del C-S-H, reduce el pH de la solución de poro y en la adsorción de los álcalis en la superficie del gel mostrando una disminución del gradiente de disolución [3, 5].

En Argentina, han sido caracterizados en varias regiones del país agregados que son potencialmente reactivos cuando son utilizados en la elaboración de [6]. En este sentido, en la provincia de Buenos Aires, sería de gran interés para la industria de la construcción obtener un cemento mezcla, utilizando arcillas calcinadas, que controlen la RAS.

El objetivo de este trabajo es evaluar el comportamiento de una arcilla illítica calcinada (IC) producida en la provincia de Buenos Aires para controlar la RAS cuando es adicionada a un cemento portland con moderado contenido de álcalis. Se seleccionó una arena de alta reactividad frente al RAS, cuya reactividad potencial fue confirmada petrográficamente (> 1 % de vidrio volcánico) y por la expansión en barra de mortero (0,7% según IRAM 1674[7]) y en hormigón (0,3% según IRAM 1700[8]) que superan ampliamente los límites establecidos en la normativa IRAM 1512 [9]. La capacidad inhibidora de la IC (Anexo D, Norma IRAM 1512) se estudió para distintos porcentajes de reemplazo de IC en el cemento (15%, 25% 35% y 45%) y además se evaluó con el método IRAM 1648 [10] (Vidrio Pyrex®) para verificar si cumplían con el requisito especial RRAA de la norma IRAM 50001 [11]. Para confirmar los resultados obtenidos con los métodos acelerados, las mezclas se evaluaron con el método del prisma de hormigón convencional y el método acelerado, con el fin generar antecedentes, y principalmente encontrar los límites de expansión y edad cuando se evalúa una MCS como inhibidora de la RAS. También se determinó el contenido de álcalis libres en la solución de poro en pastas con IC a distintas edades. Algunas barras de mortero fueron analizadas con microscopio electrónico de barrido (MEB) y un espectrómetro de energía dispersiva de rayos X (EDS) acoplado. Se aplicaron estas técnicas para poder apreciar cambios en la microestructura de la pasta cementicia y la presencia de productos de neoformación en las probetas con distintos porcentajes de IC.

MATERIALES Y MÉTODOS

La arcilla illítica seleccionada proviene de una cantera al oeste de la ciudad de Olavarría, provincia de Buenos Aires. El material muestreado se redujo a partículas de 5 mm de tamaño en un molino de laboratorio y luego se la calcinó en un horno con una velocidad de calentamiento de 10,5 ºC/min hasta alcanzar los 950 ºC, manteniendo esta temperatura durante 90 minutos. Luego, las muestras se enfriaron en el horno. La IC se molió en un molino de laboratorio hasta que el parámetro d90 de la curva de distribución del tamaño de partículas fue menor a 45 µm. La composición química de la IC obtenida por fluorescencia de rayos X (FRX) se informa en la Tabla 1. Tiene un contenido de Al_2O_3 de 19,8%, el cual es inferior a la cantidad de alúmina incorporada por otras adiciones como las cenizas volantes de clase F (20-30 %) y el MK (>40%). Presenta un contenido moderado de álcalis (Na_2Oeq = 2,18%), superior a los valores comunes notificados por las cenizas volantes (< 2,0%), la escoria granulada de alto horno (< 0,5%) y el MK (< 1,0%). La IC cumple los requisitos para ser clasificada como una puzolana clase N (ASTM C 618): S+A+F > 70%; SO_3< 4,0%, pérdida por calcinación (PxC) <10% [12].

En esta investigación se utilizó un cemento portland normal (CPN) con un contenido de 0,79% de álcalis equivalentes, cuya composición química se informa en la Tabla 1.

Tabla 1 : Composición química por FRX de CPN e IC

	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	Na_2Oeq	PxC
IC	1,63	59,09	19,84	13,42	2,29	0,08	2,54	0,53	2,18	0,58
CPN	63,76	21,20	3,75	3,80	0,77	2,39	1,06	0,09	0,79	2,58

La arena utilizada como agregado reactivo para la confección de las probetas, dada su conocida reactividad alcalina potencial [13], proviene de una cantera de la localidad de Médanos (AM), partido de Villarino, provincia de Buenos Aires. Según Berezosky et al

2017 [13] hay una variabilidad entre las canteras de esta localidad y están constituidas por rocas volcánicas ácidas (9%-23%) rocas volcánicas básicas (11%-24%), rocas graníticas (0%-2,5%), areniscas (10%-27%), cuarcitas (0%-7%), cuarzo (23-40%), feldespatos (1-2%), vidrio volcánico (0,5%-3%), calcedonia (1%), además de piroxenos y anfíboles (0,6-2,5%).

La reactividad potencial de la arena AM fue evaluada mediante el método IRAM 1674 e IRAM 1700 (sin adición). Luego de confirmada la elevada reactividad de la arena AM, se evaluaron con el método acelerado de la barra de mortero (IRAM 1674) mezclas con 15%, 25%, 35% y 45% en peso de reemplazo de IC por CPN, denominadas 15IC, 25IC, 35IC y 45IC. Finalizado este ensayo, un sector de las barras confeccionadas con 25IC y 35IC fueron seleccionadas bajo lupa binocular (Olympus SZ-61) para su análisis con MEB y EDS para observar los productos de neoformación y realizar un análisis composicional de los materiales observados. El equipo utilizado fue un SEM FEI Quanta 200 y el sistema de EDS utilizado fue EDAX SDD Apollo 40 (LIMF-UNLP).

La efectividad de la IC para inhibir la RAS fue evaluada aplicando el método de expansión en barras de mortero usando como agregado vidrio Pyrex® (IRAM 1648). El vidrio boro silicato tiene una alta reactividad cuando se combina con los álcalis del cemento. Si un cemento mezcla, utilizando como adición una puzolana, durante este ensayo inhibe la expansión se lo considera resistente a la RAS (RRAA – IRAM 50001). La norma IRAM 50001 establece que la expansión no debe superar el límite del 0,02% a los 14 días y del 0,06% a los 56 días.

Para evaluar los álcalis libres en la solución de poro, se moldearon cilindros de pasta de 5 cm (a/mc= 0,485) para los cementos 25IC y 35IC, los cuales fueron curados siguiendo la misma metodología aplicada para el método del vidrio Pyrex. A los2, 14 y 28 días, la solución de poro fue extraída usando la metodología propuesta por Barneyback y Diamond [14]. Consiste en colocar el cilindro de pasta en un dispositivo y aplicar con una prensa una presión hasta llegar a ~ 550 MPa. El dispositivo cuenta con un canal y un pequeño drenaje al que se le conecta una jeringa para tomar el líquido “exprimido”. La solución de poro obtenida fue analizada en un espectrofotómetro de emisión de llama determinando los álcalis libres (Na^+ y K^+).

Para evaluar el comportamiento frente a la RAS de los cementos mezcla en hormigón, se aplicó el método del prisma de hormigón IRAM 1700 convencional (38ºC) y acelerado (60ºC). Como material reactivo se utilizó la arena AM y como agregado grueso, un granítico calificado no reactivo. El contenido de álcalis equivalente del cemento se elevó de 0,79 % a 1,25 % teniendo en cuenta sólo el peso del cemento de acuerdo al porcentaje de reemplazo por IC. Los cementos mezclas que se evaluaron fueron 15IC, 25IC y 35IC. Para el ensayo a 38ºC se obtienen resultados concluyentes de expansión a los 2 años (< 0,04%) para considerar la combinación de materiales como resistente a la RAS, mientras que para el ensayo a 60ºC los resultados obtenidos son generados como base de datos para poder obtener los límites de expansión y edad de evaluación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran los resultados de expansión del método acelerado de la barra de mortero de la arena AM con el cemento CPN. Se observa la gran reactividad que presenta esta arena alcanzando a los 16 días una expansión de 0,66%, seis veces superior al límite admitido (0,1%). La arena AM califica como altamente reactiva frente a la RAS. La Figura 1 muestra también las expansiones cuando se evaluó la arena con los cementos mezcla con porcentaje creciente de IC (15IC, 25IC, 35IC y 45IC). Los cementos 15IC y 25IC superan el límite de 0,10% a los 6 y 10 días, respectivamente,

mientras que para el cemento 35IC y 45IC la expansión a los 16 días fue de 0,057% y 0,025%, cumpliendo con el límite requerido.

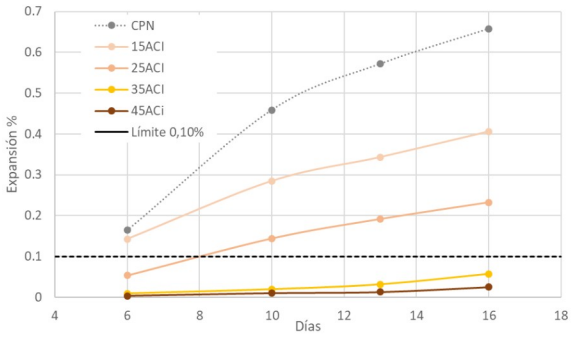

Figura 1: Expansión de las barras de mortero (IRAM 1674)

La Figura 2 muestra las expansiones obtenidas para los cementos 25IC y 35IC cuando se los estudio siguiendo el método IRAM 1648.

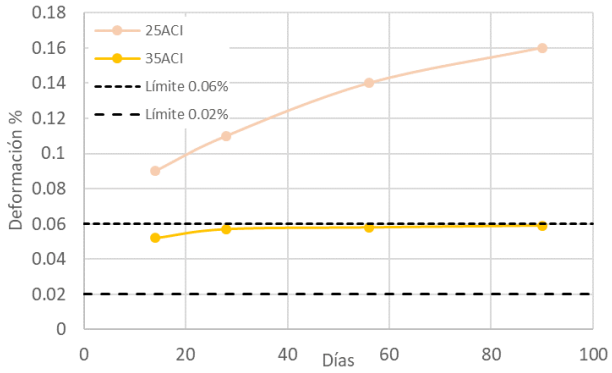

Figura 2: Expansión según el ensayo IRAM 1648.

Analizando la curva de expansión del cemento 25IC se observa que los limites propuestos para este ensayo son superados para ambas edades (14 y 56 días), clasificando al cemento como no resistente a la RAS. Los resultados son congruentes con la expansión medida en el ensayo acelerado de la barra de mortero evaluando la arena AM. Para el cemento 35IC, la expansión medida supera el límite de 0,02% a los 14 días, clasificando a este cemento como no resistente a la RAS. Sin embargo, el segundo límite (0,06%) a 56 días no fue superado, lo cual podría indicar que esta SCM tiene una reactividad más lenta que las utilizadas habitualmente para controlar la RAS. Luego de esta edad, la expansión se estabiliza y el límite de 0,06% no fue superado los 90 días.

La Figura 3 muestra los resultados parciales de la expansión de los cementos mezcla en los prismas de hormigón según IRAM 1700 a 38 ºC (Figura 3a) y a 60 ºC (Figura3b).

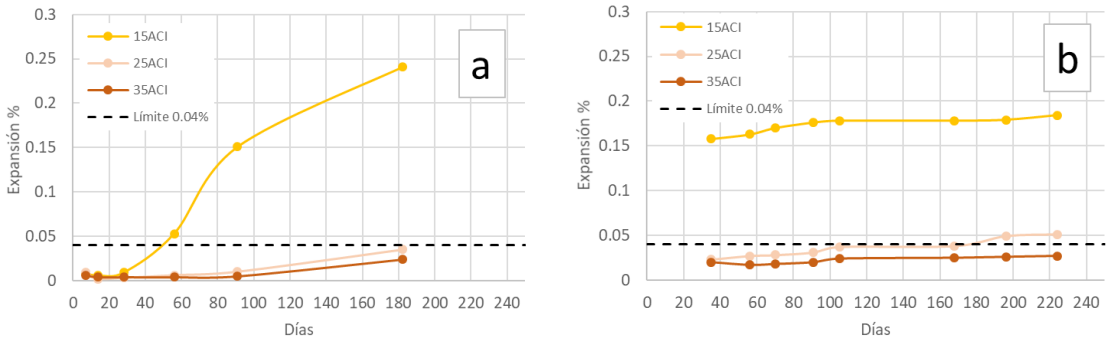

Figura 3: Expansión según IRAM 1700 a) 38ºC, b)60ºC

Durante el ensayo del prisma de hormigón, IRAM 1700 a ambas temperaturas de curado (38 ºC y 60ºC), el cemento 15IC supera el límite de expansión (0,04%) calificando este nivel reemplazo de IC como no suficiente para controlar lo RAS a nivel hormigón, siguiendo la misma tendencia que se obtuvo con los ensayos en barras de mortero. Para el caso de 35IC, la expansión obtenida en ambos regímenes de curado no ha superado el límite a la fecha de este trabajo, alcanzando una expansión de 0,024% a los 180 días y de 0,027% a los 224 días, respectivamente. Estos resultados son prometedores en lo que se refiere a encontrar un cemento mezcla que controle la RAS, pero se deben esperar obtener las expansiones a mayor edad para emitir una conclusión definitiva. Para el cemento mezcla 25IC en el ensayo IRAM 1700 a 60º, el límite de expansión (0,04%) se supera a la edad de 180 días. Por otro lado, para el ensayo IRAM 1700 a 38 ºC, a la edad de 180 días se ha alcanzado una expansión de 0,035%, del mismo modo se debe esperar llegar a la edad de dos años para poder clasificar este cemento mezcla como apto para controlar la RAS.

En la Tabla 2 se resumen los resultados obtenidos de la determinación de los álcalis en la solución de poro extraída de las pastas elaboradas con los cementos 25IC y 35IC a distintas edades de curado a 38ºC. Para el cemento 25IC, el contenido de álcalis en la solución de poro, en todas las edades de estudio, es mayor que para el cemento 35IC. Estos resultados son congruentes con la expansión determinada en los ensayos previamente descriptos para estos cementos mezcla. El reemplazo del 35% de IC puede mejorar la resistencia de los cementos frente a la RAS. Una posible explicación a esta mejora sería que, durante la hidratación del cemento y la arcilla calcinada, la formación de los geles N-A-S-H ligan en su estructura los álcalis libres liberados por el CPN a edades tempranas y aquellos liberados durante la disolución de la IC a edades más tardías.

Tabla 2: Álcalis libres en líquido de poro extraído de las pastas.

Pasta	**Álcalis en líquido de poro (ppm)**								
	2 días			14 días			28 días		
	Na_2Oeq	K_2O	Na_2O	Na_2Oeq	K_2O	Na_2O	Na_2Oeq	K_2O	Na_2O
CPN	8779	11450	1445	9718	12375	1575	7019	8942	1136
25IC	16975	21270	2908	17715	20890	3970	17204	20592	3655
35IC	14429	18380	2335	13135	14018	3912	15176	17875	3415

Se puede ver, al analizar los resultados de los álcalis equivalentes (Na_2Oeq), que en las pastas 25IC los álcalis se mantienen prácticamente constante. Mientras que para las pastas 35IC, se observa un pequeño descenso en los Na_2Oeq desde los 2 a los 14 días, y luego un pequeño incremento a los 28 días. Estas fluctuaciones en los valores son pequeñas y se puede decir que también se mantiene una tendencia constante del contenido de Na_2Oeq.

En la Figura 4 y 5 se muestran las imágenes de MEB en distintas magnificaciones y el espectro composicional EDS de productos de neoformación, correspondientes a un sector de pequeñas muestras tomadas de las barras de mortero post-ensayo, elaboradas con la arena reactiva AM y el cemento 25IC (Figura 4) y 35IC (Figura 5).

En la imagen de la Figura 4 a se observan pequeños patrones de microfisuras en la pasta de cemento, y se identifica un grano de agregado revestido parcialmente con productos de RAS, el cual se halla microfisurado o “craquelado”; también se observa un poro relleno con materiales de neoformación, que a mayores magnificaciones (Figura 4 b:X1000) se caracteriza por tener una morfología en rosetas (Figura 4c: X3000). El espectro de EDS del sector de la muestra señalado en la Figura 4c, indica que estos materiales poseen un alto contenido de Si-Ca-Na y bajo de Al típico de los productos de la reacción.

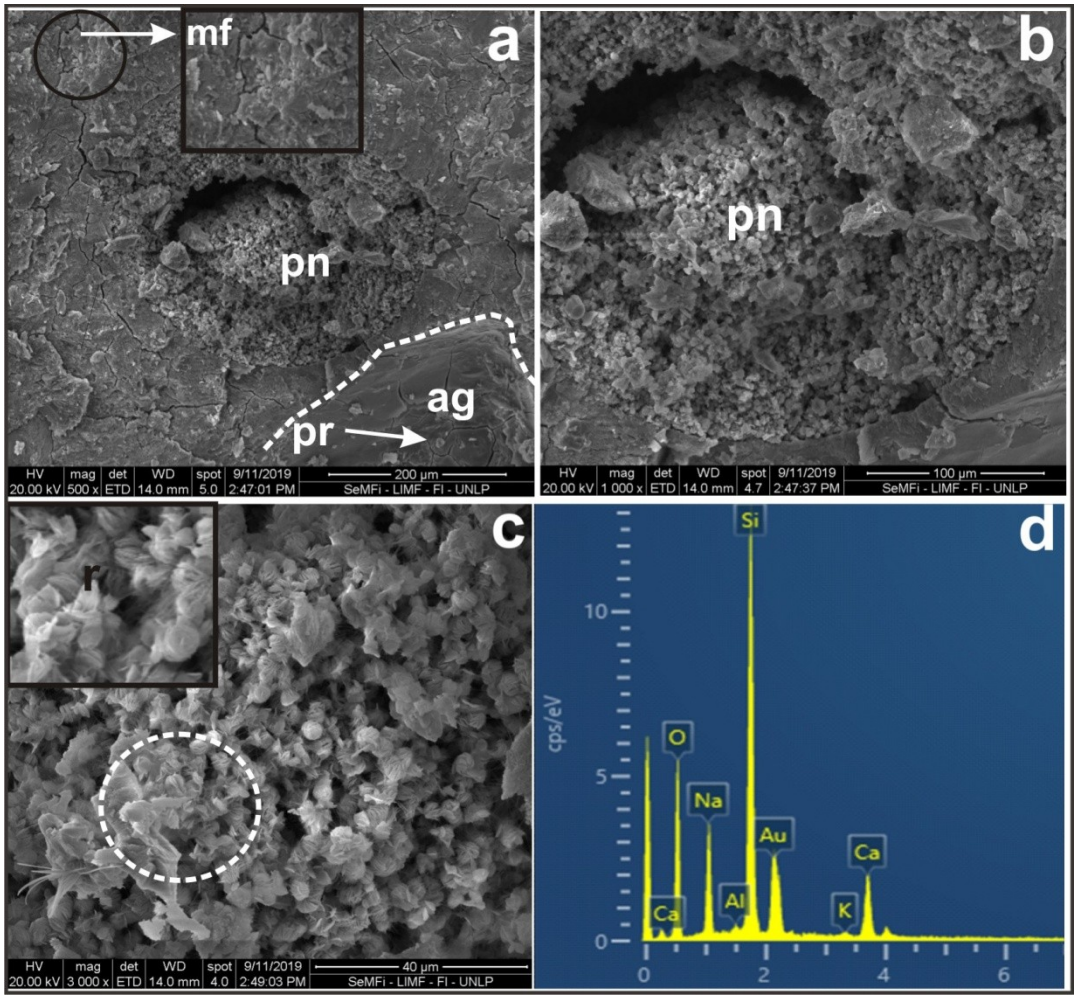

Figura 4: Barra de mortero confeccionada con 25IC. **(a, b, c)** Imágenes de MEB. **(a)** Se señala en recuadro un sector del mortero con microfisuras (mf); se observa un poro relleno con material de neoformación (pn); con línea de puntos se marca el borde del agregado fino (ag) con productos de reacción (pr) adeherido y con el típico craquelado de los materiales de RAS. **(b-c)** Materiales de neoformación del poro (pn) vistos a mayores aumentos. En **(c)** se desata en recuadro la morfología de rosetas (r) de los materiales. **(d)** EDS del sector marcado con un círculo de línea de puntos en c.

En la Figura 5 a se observa un pequeño poro (en la parte superior de la imagen), el cual está revestido con productos de RAS microfisurado o “craquelado”, y también se

identifican dos poros rellenos con materiales de neoformación cercanos a una interfase pasta-agregado. A mayores magnificaciones se observan, con mayor detalle, los productos en el poro pn1 (Figura 5 b: X500), con una morfología mayormente en rosetas, además de escasos productos de hábito fibroso (Figura 5c: X 5000). El espectro EDS (Figura 5d) muestra picos elevados de Si-Ca-Na y bajos de Al, típico de los materiales o productos de la reacción álciali-sílice.

El análisis de MEB y EDS del mortero confeccionado con cemento 25IC, muestra una mayor cantidad de productos de reacción en zona de interfase pasta-agregado que en la barra confeccionada con 35IC, además de que en el mortero con 25IC aparecen también pequeñas microfisuras.

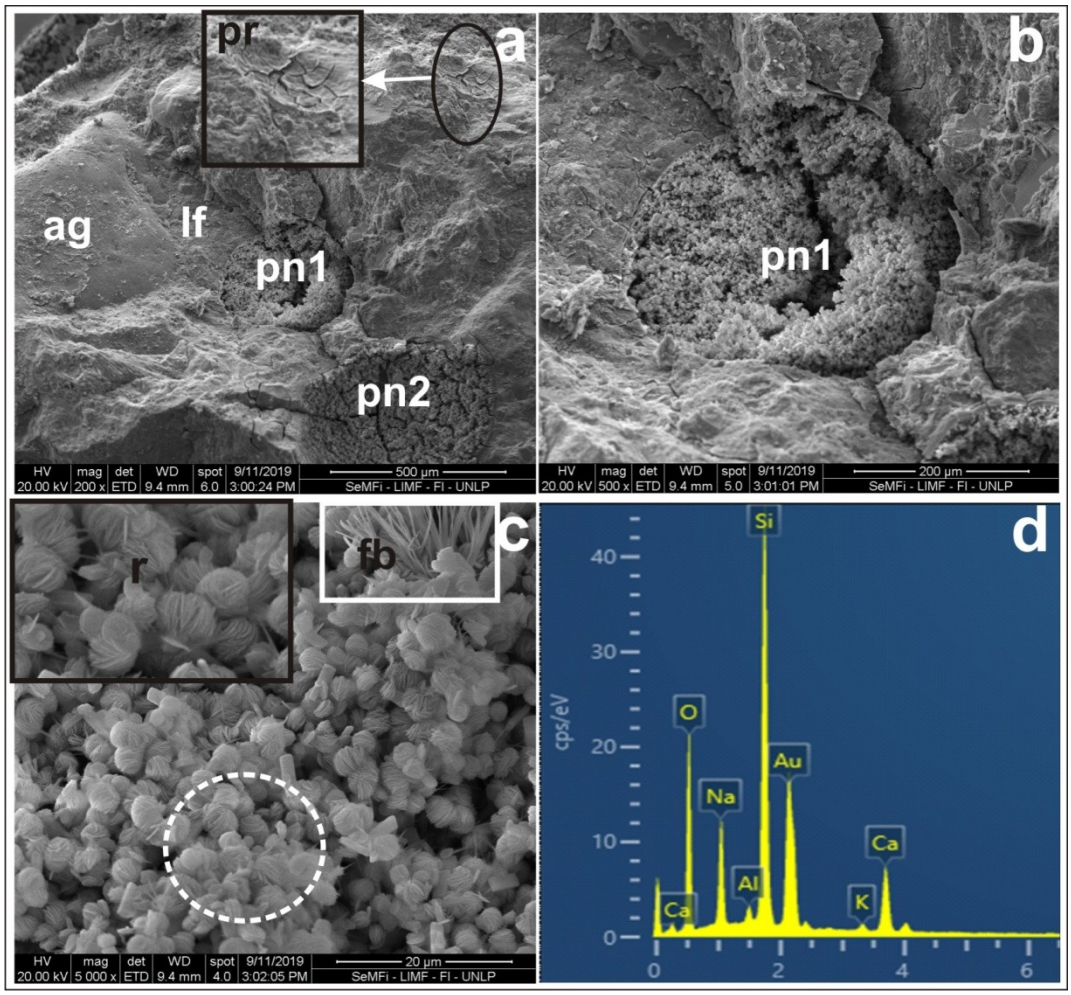

Figura 5: Barra de mortero confeccionada con 35IC. **(a, b, c)** Imágenes de MEB. **(a)** Se señala en recuadro un sector ampliado de un poro con productos de reacción (pr) microfisurado (“craquelado”); se observan poros con material de neoformación (pn1 y pn2) próximos a la interfase (if) pasta-agregado (ag). **(b)** Detalle de pn1. **(c)** Se destaca en recuadro negro la morfología en rosetas (r) de un sector del material de neoformación de pn1, y se observan escasos productos fibrosos (fb) señalados en recuadro blanco. **(d)** EDS del sector marcado con un círculo de línea de puntos en c.

CONCLUSIONES

En este trabajo, se evaluó la capacidad de una arcilla calcinada illítica al combinarse con un cemento portland normal para controlar la reacción deletérea RAS. Basados en los resultados de estos ensayos, surgen las siguientes conclusiones:

- Al aplicar el ensayo IRAM 1648 (vidrio Pyrex), el cemento mezcla 35IC no clasifica como resistente a la reacción álcali sílice ya que la expansión supero el límite de 0,02% a los 14 días.
- Al aplicar el método acelerado de la barra de mortero sugerido en la norma IRAM 1512 (medida prestacional), evaluando si el cemento mezcla 35IC puede controlar la reacción de una arena muy reactiva frente a la RAS, se obtuvo que para esta combinación de materiales el cemento 35IC cumple con lo establecido por la norma, sin superar el límite de 0,10% a 16 días.
- Los resultados obtenidos en hormigón, según IRAM 1700a 38 ºC, evaluando el cemento mezcla 35IC, la expansión no ha superado el límite hasta la edad de 180 días. Estos resultados son prometedores y se deberán esperar los resultados de expansiones a 2 años.
- Con respecto a la evolución de los álcalis libres en el líquido de poro de las pastas estudiadas, en las pastas 25IC, hay una mayor cantidad de álcalis libres que en las pastas 35IC. Esto resultados son concordantes con las expansiones determinadas en los diferentes ensayos (IRAM 1674, IRAM 1648 e IRAM 1700) que fueron menores para el cemento 35IC que las correspondientes al cemento 25IC.
- El análisis con MEB-EDS de las barras de mortero confeccionadas con los cementos 25IC y 35IC no muestra diferencias significativas en cuanto a la presencia de los materiales de reacción, pero el mortero confeccionado con cemento 25IC, muestra una mayor cantidad de productos de reacción en zona de intrefase pasta-agregado, además de que aparecen también pequeñas microfisuras producto de la RAS.

REFERENCIAS

[1] Lemma R., Irassar E.F. & Rahhal V. (2015) Calcined illitic clays as portland cement replacements. In K.Scrivener & A. Favier (Eds.), Calcined Clays for Sustainable Concrete 269-276.

[2] Ramachandran V. S. (1995) Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science and Technology.2nd ed, ed. V.S. Ramachandran. United States of America: Noyer Publication.

[3]. Li C, Ideker J.H. & Drimalas T. (2015) The efficacy of calcined clays on mitigating alkali-silica reaction (ASR) in mortar and its influence on microstructure. In K.Scrivener & A. Favier (Eds.), Calcined Clays for Sustainable Concrete 211-217.

[4] Trümer A. & Ludwig H.M. (2015) Sulphate and ASR Resistance of Concrete Made with Calcined Clay Blended Cements. In Karen Scrivener & Aurélie Favier (Eds.), Calcined Clays for Sustainable Concrete 3-9.

[5] Ramlochan T., Thomas M. & Gruber K.A. (2000) The effect of metakaolin on alkali–silica reaction in concrete. Cem. Concr. Res. 30 339-344.

[6] Falcone D.D., Batic O.R. (2012). Estudios y antecedentes sobre la reacción álcali-sílice (RAS) en el LEMIT. En: Traversa L.P. (Ed). Durabilidad de las estructuras de hormigón armado. Anales LEMIT Serie III, (2):62-80.

[7] IRAM 1674 (1997) Agregados. Determinación de la reactividad alcalina potencial. Método acelerado de la barra de mortero.

[8] IRAM 1700 (2013) Agregados. Métodos para la determinación del cambio de largo en prismas de hormigón, debido a la reacción álcali-agregado.

[9] IRAM 1512 (2013) Agregado fino para hormigón de cemento. Requisitos.

[10] IRAM 1648 (2004) Reacción álcali-agregado. Método de ensayo de inhibidores minerales.

[11] IRAM 50001 (2019) Cementos. Cementos con propiedades especiales. Requisitos.

[12] ASTM C 618 (2008) Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete. Annual Book of ASTM standard, Volume 04.02.
[13] Berezosky J., Marfil S., Lescano L. (2017). Análisis petrográfico de las arenas del sur de la provincia de Buenos Aires. Factibilidad de su uso como agregado en hormigón. 3er Cong. Arg. de Áridos, Córdoba: 76-80.
[14] Barneyback R.S.,Diamond S, (1981) Expression and analysis of pore fluids from hardened cement pastes and mortars, Cem Concr Res 11 279–285.