

## CEOLITA Na-P DESARROLLADA A PARTIR DE MONTMORILLONITA, INCORPORADA EN MORTEROS

Marfil S. A.<sup>1</sup>; P. J. Maiza<sup>2</sup>; J. D. Sota<sup>3</sup> y O. R. Batic<sup>4</sup>

1. Investigador CIC. UNS.
2. Investigador CONICET. UNS
3. Profesional CIC-LEMIT.
4. Investigador CIC-LEMIT.

### ABSTRACT

A zeolite Na-P crystallized from the montmorillonite incorporated with the aggregates in mortar bars was found.

The montmorillonite was used to study mineralogic changes in an environment where the alkali-silica reaction can take place. The product developed was study by means of XRD, optical microscopy and SEM.

### INTRODUCCION

El objetivo de este trabajo es continuar con estudios iniciados anteriormente a fin de evaluar la influencia que tienen pequeñas cantidades de montmorillonita contenida en rocas, ante los álcalis del hormigón de cemento portland, vinculada con la reacción álcali-sílice (RAS).

Se da a conocer el fenómeno de transformación mineralógica, observado en montmorillonita incorporada en un mortero, como consecuencia de la reacción con la solución de poros. Como se sabe, este medio es fuertemente alcalino con un pH próximo a 13 y con una gran cantidad de iones  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{2+}$ ,  $\text{K}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{OH}^-$ , etc., provenientes principalmente de la hidratación del cemento.

Los estudios se llevaron a cabo utilizando el método NBRI. Las barras de mortero patrón, se confeccionaron con un cemento de alto álcali y arena fluvial. En las correspondientes a estas experiencias, se reemplazó parte del agregado por 3, 5 y 10 % de montmorillonita, en peso. El control de longitud se realizó diariamente durante 28 días.

Luego de concluido este ensayo, se analizaron las probetas por DRX, microscopía óptica y SEM, determinándose que la montmorillonita, se había transformado en ceolita Na-P.

### ANTECEDENTES

Numerosos autores han sintetizado ceolitas en las condiciones físico-químicas más diversas, desde temperaturas de 40°C y presión normal, hasta más de 400 °C y 1000 bars. Taylor et al. (1964), sintetizaron ceolitas del grupo Na-P, variando la relación  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ , el contenido de

cationes alcalinos y alcalino térreos y la temperatura. El tiempo de los ensayos osciló entre 1 y 4 días. Las estructuras obtenidas pertenecen al sistema cúbico, tetragonal y rómbico.

Marfil (1989), estudió el aporte de sílice y elementos alcalinos al hormigón, a partir de diferentes minerales y rocas. Los ensayos de síntesis realizados permitieron concluir que la montmorillonita a 40 °C se transformó en ceolita Na-P, tetragonal.

Batic et al. (1988) evaluaron la puzolanidad de la montmorillonita, molida a un tamaño de partícula menor de 0.075 mm, concluyendo que puede utilizarse para neutralizar la reacción álcali-sílice (RAS), aunque con ciertas restricciones, ya que por el alto consumo de agua, el porcentaje adicionado puede producir diferentes efectos.

Maiza et al. (1992) mencionan la cristalización de ceolitas (grupo de la heulandita), como productos de neoformación, en hormigones deteriorados por la reacción álcali-sílice, adjudicando a la capacidad de intercambio catiónico, modificaciones en el tamaño de la celda elemental y el desarrollo de tensiones que destruyen el mortero.

## METODOS DE TRABAJO

Para estudiar el comportamiento de la montmorillonita en los morteros en estudio, se reemplazó parte del agregado por 3, 5 y 10 % en peso de este material, previamente triturado, con partículas por debajo de 4.8 mm (pasa tamiz N° 4).

Se empleó el método ASTM C-9 P-214, (NBRI). Consiste en confeccionar barras de mortero utilizando para ello las proporciones cemento portland : arena 1:2,25 partes en peso, con el agregado de agua hasta obtener un índice de fluidez de  $110 \pm 5$  %. Se llenan los moldes, a las 24 horas se desmolda y las barras se colocan en agua a 80 °C durante otras 24 horas. Cumplido este período se mide la longitud, siendo ésta la lectura de referencia y luego se colocan en una solución de NaOH 1 N a 80 °C en la que permanecen durante el período de la experiencia. Diariamente se mide la longitud a la temperatura de ensayo.

Concluido éste, las probetas fueron estudiadas al microscopio petrográfico, por difracción de rayos X, utilizando un difractor Rigaku Denki D max III C, computarizado, con ánodo de Cu y filtro de Ni y microscopía electrónica de barrido, mediante microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 35 CF.

## RESULTADOS OBTENIDOS

### ESTUDIOS POR EL METODO ASTM C-9 P 214:

A fin de estudiar los cambios mineralógicos que se originan en la montmorillonita, en un conjunto de materiales susceptibles de producir la RAS, se confeccionaron cuatro grupos de barras de mortero, una patrón y otras tres en las que se reemplazó parte del agregado por 3, 5, y 10 % en peso de este mineral, molido a un tamaño menor a 4.8 mm. Se las sometió al ensayo ASTM C-9 P-214 antes descripto. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas Ia y Ib, observándose que el agregado utilizado (arena fluvial), no es reactivo, pues su expansión a los 16 días está por debajo de 0.100 %, valor aceptado como límite para este ensayo.

La incorporación de montmorillonita mostró una reducción en las expansiones entre 14 y 17 %

Resultados del estudio mediante el ensayo ASTM C-9 P214 (NBRI)

TABLA Ia

	Cemento (1) (g)	Agua (cm <sup>3</sup> )	Fluidez (%)
Patrón Arena fluvial 100 %	400	170	109
3 % montmorillonita (2)	400	210	110
5 % montmorillonita (2)	400	220	109
10 % montmorillonita (2)	400	250	109

(1) Cemento portland de alto álcali.

Contenido de álcali (en Na<sub>2</sub>O) = 1 16 %.

(2) % en peso del cemento, pero puesto como parte del agregado.

TABLA Ib

Muestra	Variación de longitud en %, a la edad de: (días)										
	4	6	7	8	10	13	16	18	21	27	28
Patrón	0.013	0.026	0.027	0.035	0.052	0.080	0.095	0.106	0.130	0.160	0.165
3 %	0.004	0.037	0.052	0.055	0.076	0.063	0.082	0.085	0.102	0.117	0.120
5 %	0.006	0.042	0.052	0.057	0.078	0.063	0.082	0.094	0.105	0.122	0.125
10 %	0.008	0.045	0.050	0.056	0.075	0.060	0.079	0.086	0.099	0.112	0.113

## METODO DE ENSAYO QUIMICO

Con el propósito de evaluar la influencia de la montmorillonita frente a la reactividad alcalina potencial, se ensayó este mineral por el método químico (Norma ASTM C-289). Los resultados obtenidos fueron: concentración de sílice disuelta (C1) = 337.97 milimoles/litro y reducción en alcalinidad (Rc) = 185 milimoles/litro. Estos resultados lo califican como reactivo. Es de destacar que se obtuvieron 101.4 mg de sílice disuelta al ponerlo en contacto con una solución 1 N de NaOH durante 24 horas a 80 °C. Cantidades similares fueron determinadas para materiales altamente reactivos. (Marfil 1989).

## CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO

Se determinó la capacidad de intercambio catiónico y los cationes parciales canjeables de la montmorillonita utilizada. Se trabajó con la técnica de Jackson (1964) adaptada para minerales de este tipo. Se analizaron dos muestras cuyos resultados se muestran en la tabla II.

TABLA II

Muestra N°	C.I.C. (meq/g)	Cationes parciales canjeables (meq/g)			
		Na	K	Ca	Mg
1	0.72	0.35	0.00	0.39	0.01
2	0.64	0.33	0.00	0.34	0.01

Na y K se determinaron por espectrofotometría de llama y Ca y Mg por espectrometría de emisión con plasma de argón.

## DIFRACTOMETRIA DE RAYOS X

La montmorillonita utilizada en este estudio fue determinada por DRX. Las principales reflexiones son: 12.82 Å, 4.48 Å, 3.23 Å, 2.56 Å, etc. (Figura 1a), como puede observarse está impurificada con cuarzo y feldespato. Tratada con etilenglicol expande a 17.25 Å, (Figura 1b).

1.8 K

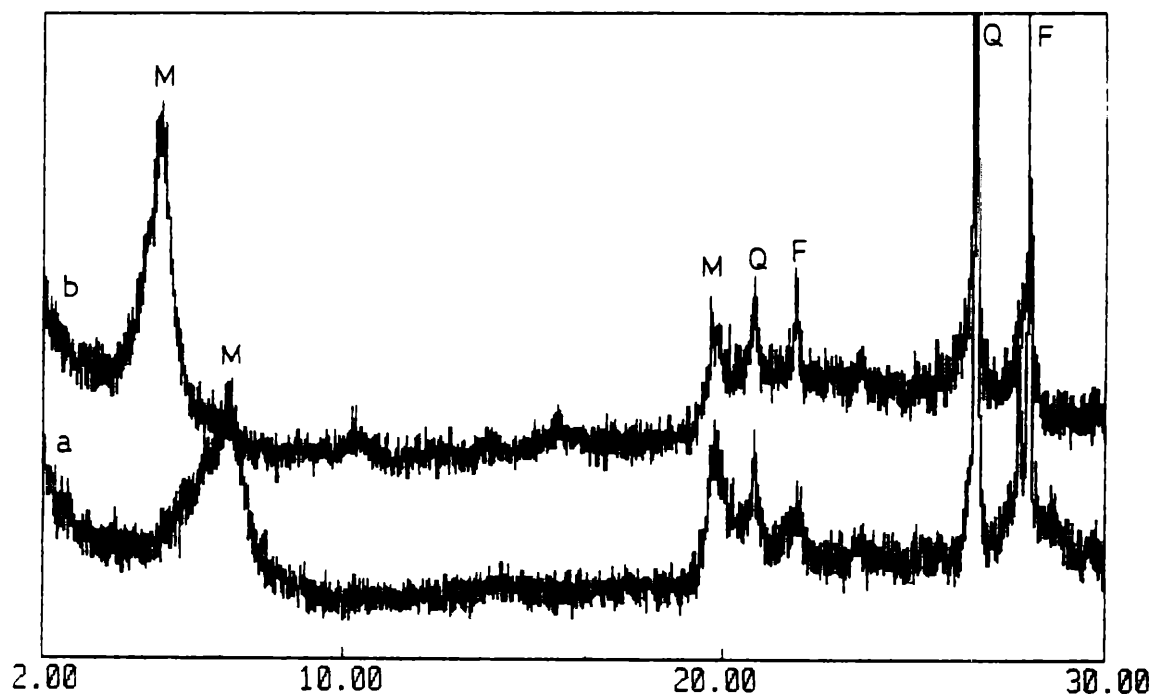


FIGURA N° 1

Las probetas de mortero patron y las que contienen montmorillonita en diferentes proporciones luego de realizado el ensayo establecido por el metodo NBRI fueron molidas y analizadas por DRX. Se trató de determinar el límite mínimo para la detección de este mineral. En los tres casos de adición se identificó, con muy baja intensidad la reflexión 001 de la montmorillonita, apareciendo otra aproximadamente en 7 Å, de otra especie mineralógica, no ubicada anteriormente, cuya intensidad aumento en funcion del incremento de arcilla en la probeta.

Para la identificación de esta reflexión, se procedio a extraer de las probetas, unos 500 mg de arcilla, con la maxima pureza posible (Fotografía N° 1). Los resultados obtenidos permitieron identificar una ceolita Na-P y montmorillonita relicta en muy baja proporción. En la tabla III se comparan los resultados de DRX del material analizado (1), la ceolita sintetizada por Marfil (1989) (2) y la ficha JCPDS 34-524 (3)

TABLA III

Material obtenido (1)		Ceolita Sintética (2)		JCPDS 34-524 Ceolita Na-P (3)	
d Å	I/I <sub>0</sub>	d Å	I/I <sub>0</sub>	d Å	I/I <sub>0</sub>
12.60 M	17	12.39 M	89		
7.121	17	7.14	60	7.132	85
		6.95	51	7.047	85
5.024	18	5.05	33	5.048	50
		4.97	55	4.914	25
4.507 M	22	4.49 M	87	4.420	8
4.098	28	4.12	52	4.108	95
		4.05	39	4.049	20
3.781 M	25				
3.348	41	3.34	68	3.328	18
3.180	100	3.196	100	3.194	100
3.069	28	3.072	71	3.036	10
		2.691	51	2.694	45
		2.679	54	2.679	30

M: Montmorillonita.

### MICROSCOPIA OPTICA

Se estudiaron al microscopio petrográfico, las probetas confeccionadas con adición de montmorillonita en tamaño < 4.8 mm, luego de concluido el tiempo de ensayo por el método NBRI (28 días). Debido a su expansibilidad en agua, la mayor parte de la arcilla se pierde durante la preparación del corte delgado.

La determinación de montmorillonita en secciones delgadas, en morteros de cemento portland es muy dificultosa, debido al tamaño del grano extremadamente fino. Se la identificó por la distribución preferentemente en los bordes de los clastos del agregado, por el bajo índice de refracción y su birrefringencia  $\approx 0.02-0.04$ .

El estudio al microscopio petrográfico de cortes de probetas con 28 días de tratamiento, y 10 % de montmorillonita adicionada en clastos gruesos, permitieron observar un material cristalino de birrefringencia 0.005-0.007, extinción recta y muy bajo índice de refracción, determinado como ceolita (Fotomicrografía N° 2).

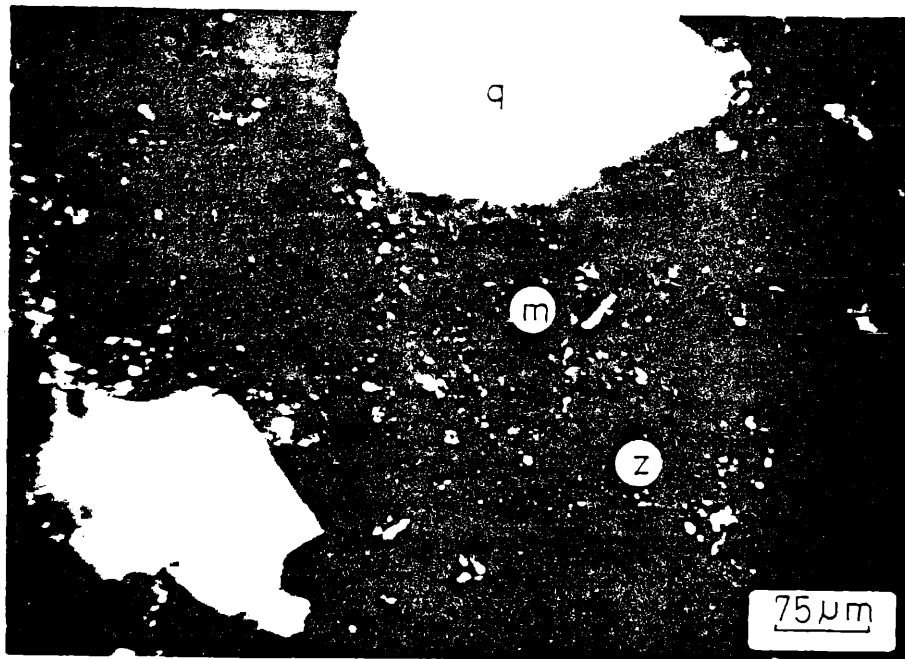
Estos productos de reacción se disponen en volúmenes menores que los originales, fenómeno que se presenta en las probetas observadas a simple vista.

Un mineral de características similares, cristalizó en las fracturas que presenta el mortero como consecuencia del desarrollo de la RAS (f). En general, estos cristales están contenidos en masas de material amorfo, que reemplazan pseudomórficamente a los clastos de montmorillonita (m).

A veces es posible observar relictos en los núcleos de los clastos. Por lo general, a partir de éstos, surgen fracturas desarrolladas en el mortero, las que pueden afectar al agregado, rellenas por material amorfo (a) y ceolitas (z). Sus bordes suelen estar tapizados por una delgada capa de cristales de calcita (c) (fotomicrografía N° 3).



FOTOGRAFIA N° 1: Clasto de montmorillonita ceolitizado en el mortero. Puede observarse la reducción del volumen como consecuencia del proceso de transformación mineralógica.



FOTOMICROGRAFIA N° 2: Relictos de fragmento de montmorillonita (m) ceolitizado (z). (q) cuarzo.

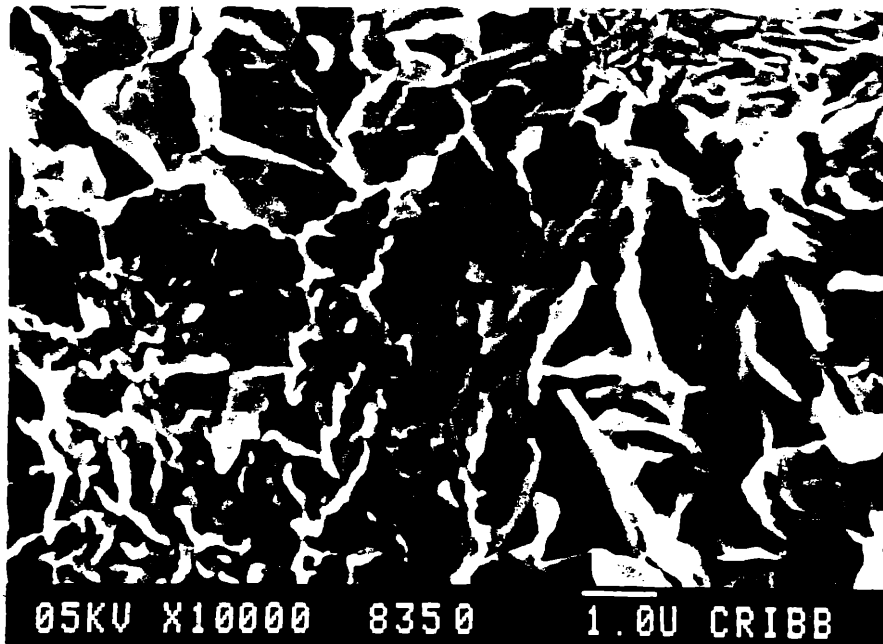


FOTOMICROGRAFIA N° 3: Clastos de cuarzo tensionado (q), con fractura rellena de ceolita (z) y calcita en los bordes (c). Relictos de montmorillonita ceolitizada.

## MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

La montmorillonita usada como adición a las barras de mortero, se observó al microscopio electrónico de barrido (SEM), (Fotomicrografía N° 4). Se presenta como un material homogéneo, monomineral, con la clásica morfología laminar.

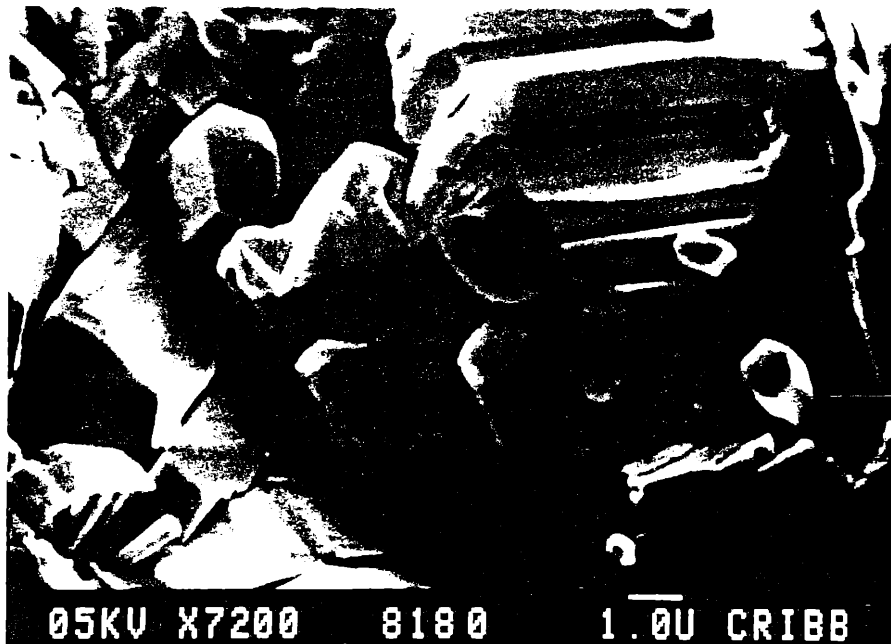
Las fotomicrografías N° 5 y 6, muestran al mineral formado a expensas de la montmorillonita. Se presentan cristales muy bien desarrollados correspondientes al sistema rómbico. En algunas muestras es posible observar relictos del mineral original. Este mineral, fue identificado por DRX como ceolita Na-P.



FOTOMICROGRAFIA N° 4: SEM de montmorillonita natural, utilizada como reemplazo de agregados en el mortero.



FOTOMICROGRAFIA N° 5 SEM de ceolita Na-P. Cristales rómbicos (z) formados a partir de la montmorillonita (m) = relicto de montmorillonita.



FOTOMICROGRAFIA N° 6: Detalle de cristales de ceolita Na-P.

## CONCLUSIONES

- 1 El material formado como consecuencia de la reacción de la montmorillonita con la solución alcalina, en las probetas de mortero, fue identificado como ceolita Na-P. Cristalizó en el sistema rómbico
- 2 Esta transformación se desarrolla rápidamente. Se asume que los primeros cristales se formarían a partir del segundo día debido a que se encuentra en un medio con elevado pH, mayor de 13 y a la alta disponibilidad de cationes liberados durante la hidratación del cemento, los provenientes del colapsamiento de la estructura de la montmorillonita y los del medio en que es colocada la probeta durante el estudio.
- 3 La destrucción de la montmorillonita, se comporta como una importante fuente de sílice y de alúmina consumida en la cristalización de ceolitas de neoformación.
4. La ceolita formada posee elevada capacidad de intercambio catiónico, por lo que si el medio dispone de cationes de mayor tamaño (por ejemplo:  $K^+$ ) seguramente, su incorporación a la estructura provocará un aumento de las dimensiones de la celda y por lo tanto generará tensiones que pueden llegar a dañar al hormigón.
5. Es importante determinar la presencia de montmorillonita en los clastos de agregados usados para hormigón, especialmente en los fragmentos de vidrio y vulcanitas vítreas alterados, ya que debido a su inestabilidad en el medio alcalino como consecuencia de la hidratación del cemento portland, aumentaría las posibilidades del desarrollo de la RAS.
6. Como consecuencia de estudios anteriores, confirmados en esta oportunidad, se manifiesta que la montmorillonita, puede llegar a magnificar la reacción álcali-sílice, produciendo reacciones expansivas.

## BIBLIOGRAFIA

- ASTM C-289-81. Standard test for potential reactivity of aggregates (Chemical Method). 193-197
- BATIC O. R. y J. D. SOTA (1988). Informe Inédito. LEMIT. La Plata.
- JACKSON, M. L. (1964). Análisis químico de suelos. Tr. José Beltrán Martínez. Ed. Omega SA. Barcelona.
- MAIZA P. J.; S. A. Marfil y O. R. Batic (1992). Identification of zeolites in concretes affected by ARS. Effect of diferent aggregates. The 9th International Conference on alkali-aggregate reaction in concrete. London. 2. 630-636.
- MARFIL S. A. (1989). La reacción álcali-agregado. Investigación de la reactividad potencial de los agregados con los álcalis del cemento, utilizados en Bahía Blanca y su zona de influencia. Tesis Doctoral. Biblioteca Central. UNS. Bahía Blanca.
- TAYLOR, A. M. AND RUSTUM ROY (1964). Zeolites studies IV: Na-P zeolites and the ion-exchanged derivaives of tetragonal Na-P<sub>1</sub>. The American Mineralogist. 49 Nros. 5-6. 656-682.