

APORTE DE SILICE EN MEDIO ALCALINO DE LOS PRINCIPALES COMPONENTES DELETÉREOS FRENTE A LA REACCION ALCALI-AGREGADO.

Marfil, Silvina A.¹; Maiza, Pedro J.²

1. Universidad Nacional del Sur, Becaria CIC.
2. Universidad Nacional del Sur, Investigador CONICET.

Se evaluó la sílice que aportan, en medio alcalino, los principales materiales deletéreos, la que estaría disponible para reaccionar con los álcalis y provocar la reacción álcali-agregado.

Se utilizó el método químico para la determinación de la reactividad alcalina potencial. Se trabajó con vidrio volcánico y tridimita como materiales deletéreos los que fueron adicionados en diferentes proporciones a un inerte (cuarzo).

Conocida la sílice que es disuelta al poner en contacto al cuarzo con una solución fuertemente alcalina (NaOH 1 N), Norma IRAM 1650', se fue reemplazando el 1 % del material por tridimita hasta el 10 % y el 10 % hasta el 100 %. Lo mismo se realizó con vidrio volcánico. Se utilizó el método de regresión para elegir la función que mejor ajuste a los datos para cada material incorporado.

Los dos componentes adicionados, en igual proporción, a un inerte (cuarzo), tienen diferente comportamiento en cuanto a la sílice liberada al medio.

Cuando el material deletéreo es vidrio volcánico, la sílice disuelta se incrementa con el aumento de éste según la ecuación $Y=11.0593 + 0.74051X - 0.0058X^2$.

La sílice disponible en el medio crece en cambio con la adición de hasta 20 % de tridimita según la ecuación $Y=-61.21966 + 82.38712 X$ y a partir del 30 % decrece según la recta $Y=264.907 - 0.743X$.

9° Reunión Técnica AATH

APORTE DE SILICE EN MEDIO ALCALINO DE LOS PRINCIPALES COMPONENTES

DELETÉREOS FRENTE A LA REACCIÓN ALCALI - AGREGADO

Marfil, S. A.;¹ Maiza, P. J. ²

1. Becaria C.I.C. Universidad Nacional del Sur.
2. Investigador CONICET. Universidad Nacional del Sur

RESUMEN

Se evaluó la sílice que aportan, en medio alcalino, los principales materiales deletéreos, la que estaría disponible para reaccionar con los álcalis y provocar la reacción álcali-agregado.

Se utilizó el método químico para la determinación de la reactividad alcalina potencial. Se trabajó con vidrio volcánico y tridimita como materiales deletéreos los que fueron adicionados en diferentes proporciones a un inerte (cuarzo).

Conocida la sílice que es disuelta al poner en contacto al cuarzo con una solución fuertemente alcalina (NaOH 1 N), (Norma IRAM 1650), se fue reemplazando el 1 % del material por tridimita hasta el 10 % y el 10 % hasta el 100 %. Lo mismo se realizó con vidrio volcánico. Se utilizó el método de regresión para elegir la función que mejor ajuste a los datos para cada material incorporado.

INTRODUCCION

Se conoce que los principales componentes reactivos que provocan la degradación del hormigón son la sílice policristalina y los materiales vítreos.

Con el fin de determinar la cantidad de sílice que liberan estos materiales en medio alcalino la cual estaría disponible para reaccionar con los álcalis y producir la reacción álcali-agregado, se utilizó vidrio volcánico y tridimita separadamente los cuales fueron incorporados en diferentes proporciones a un material inerte, de reactividad conocida como es el cuarzo.

La disponibilidad de sílice en el medio estará en directa relación con el contenido de material reactivo en el agregado. Se deseaba encontrar una función que muestre esa relación, para lo cual se trabajó con el método de regresión a fin de ajustar a una curva los datos obtenidos.

Con ésto se pretende extrapolar los resultados a áridos naturales, lo que permitiría, en función del contenido de agregados reactivos, determinar el grado de reactividad en función de la sílice disponible para reaccionar con los álcalis.

MATERIALES Y METODOS

MATERIALES

En estas experiencias se trabajó con cuarzo de diferentes localidades, tridimita proveniente de un tronco fósil, de la localidad de Cerrito Mesa (Ing. Jacobacci, Prov. de Río Negro) y vidrio volcánico de composición riolítica de la localidad de Palleman.

Los materiales fueron molidos y tamizados hasta pasar tamiz IRAM Nro. 50 y ser retenido en tamiz IRAM Nro. 100. Para los cálculos de regresión se utilizaron programas de computación del Dpto. de Matemáticas de la UHS.

METODOS

La determinación de la sílice disuelta se realizó según lo establecido en la norma IRAM 1650, que consiste en agregar a 25 gramos de muestra de la fracción 50-100, 25 ml de solución de NaOH 1 N y colocar a temperatura constante de 80 °C durante 24 horas. Se filtró, se tomó una alícuota de la solución y se analizó por gravimetría.

Se trabajó primero con una muestra constituida por 100 % de cuarzo y luego se fue adicionando 1 % de tridimita hasta el 10 % y luego 10 % hasta el 100 % de tridimita, lo mismo se hizo agregando vidrio volcánico al cuarzo.

Método Estadístico

Se realizó un análisis de regresión con el objeto de evaluar si existe una variación en la cantidad de sílice liberada debida al contenido de agregado fino reactivo (tridimita y vidrio volcánico) y si existe, encontrar una función que explique esa variación.

Como se efectuó un sólo análisis químico para cada porcentaje adicionado, no se pudo utilizar un test para probar si el modelo elegido es un buen ajuste a los datos. Por lo que fue necesario, para ésto, estudiar los residuales.

Los residuales se calculan como diferencia entre los valores observados y los estimados por la ecuación. Se espera que esos valores oscilen alrededor del cero. El modelo se estudió a través de gráficos.

Una vez elegido, se procedió a probar la significación de la regresión.

RESULTADOS

En la tabla Nro. 1 se expresan los resultados del análisis químico para los diferentes contenidos de vidrio volcánico y tridimita.

Estos resultados se graficaron en las figuras Nro. 1 y 2 según lo establecido en la norma IRAM 1650 que permite calificar al agregado en función de Cl calculado en base a la sílice disuelta y R (reducción en alcalinidad), determinado por titulación de la solución en estudio con una de ClH 0.05 N con relación a un blanco de NaOH.

% de vidrio adicionado al cuarzo	Silice disuelta (mg)	Cl (milimoles por litro)	R
1	9.8	32.6634	30
2	9.7	32.3301	35
3	9.7	32.3301	35
4	15.2	50.6616	45
5	18.0	59.9940	40
6	16.0	53.3280	110
7	19.0	63.3270	75
8	16.6	55.3278	80
9	19.1	63.6603	70
10	19.5	64.9935	75
20	21.3	70.9929	105
30	29.6	98.6568	95
40	29.5	98.3235	120
50	31.2	103.9896	135
60	40.0	85.3248	130
70	41.0	134.6532	160
80	33.5	111.6555	135
90	35.0	116.5500	135

% de tridi- mita adiciona- da al cuarzo	Silice disuelta (mg)	Cl (milimoles por litro)	R
1	21.7	72.3261	65
2	47.8	159.3174	70
3	75.5	251.6415	80
4	116.7	388.9611	90
5	126.0	419.9580	90
6	137.9	459.6207	105
7	161.5	538.2795	115
8	176.3	587.6079	130
9	186.7	622.2711	130
10	188.6	626.6038	175
20	233.7	778.9221	185
30	239.4	797.9202	215
40	238.6	795.2538	300
50	226.0	753.2580	335
60	222.2	740.5926	365
70	214.7	715.5951	385
80	205.3	684.2649	420
90	196.0	653.2680	450

TABLA Nro. 1

Con estos datos se realizó un análisis de regresión:

a) Adición de vidrio volcánico al cuarzo:

Del estudio de los residuales para diferentes modelos propuestos, observando el gráfico de los datos (Figura Nro. 3), el que mejor ajusta es el polinómico.

En primer lugar se plantearon las funciones posibles llegando a un polinomio de grado dos como sigue:

Se utilizaron como variables:

X = % de vidrio incorporado al cuarzo.

S = Sílice disuelta.

Se calcularon las regresiones simples para cada una de las variables, probando la significación de la pendiente y se estudiaron los gráficos de los residuales de cada modelo. De este estudio se dedujo que el ajuste lineal no era bueno, se probó el aporte de la segunda variable (X^2). Se analizó si esta nueva variable aportaba significativamente al modelo anterior:

$$R^2 = 0.933284$$

$$R^2 \text{ ajustado} = 0.924389$$

Variable	Coefficiente	T-Estadístico
X^2	0.740509	8.13
X^2	-0.00527775	-4.87
Independiente	11.0593	

De estos resultados se dedujo que $F = T^2$ es mayor que el F crítico (1,16), por lo que la variable X^2 aporta significativamente al modelo.

Se probó luego el aporte de la variable X^3 , el que resultó no significativo, por lo que el modelo elegido fue un polinomio de grado dos, cuya ecuación es : $Y = 11.0593 + 0.740509X - 0.00527775X^2$.

Análisis de Varianza

	Suma de cuadrados	gl	cuadrados medios	F
Regresión	1652.3475	2	826.1738	104.918
Residual	118.1175	15	7.8745	

En la figura Nro. 4a y 4b se muestran los gráficos de los residuales donde puede observarse que el modelo propuesto es un buen ajuste a los datos.

b) Adición de tridimita al cuarzo:

Se siguió la misma metodología que en el caso anterior, no encontrándose una función que sea un buen ajuste a los datos ya que observando el gráfico de la figura Nro. 5 puede notarse un incremento muy rápido en la sílice disuelta hasta el agregado de un 10 % de tridimita para, luego del 20 % decrecer lentamente al seguir adicionando este material. Por lo que se resolvió estudiar por separado las dos ramas de la curva.

1) Rama creciente (del 1 al 10 % de tridimita): Del estudio de los residuales y observando el gráfico de la figura Nro. 5, se pensó en ajustar

tar los datos con una función del tipo $Y = \sqrt{X}$. Para ello se transformó la variable X (% de tridimita incorporada) y se trabajó con un modelo de regresión simple.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Análisis de varianza:

	Suma de cuadrados	gl	Cuadrados medios	F
Regresión	30664.1582	1	30664.1582	561.577
Residual	436.8296	8	54.6037	

Variable	Coficiente
Independiente	-61.21966
\sqrt{X}	82.38712

El valor de $F = 561.577$ resultó muy significativo por lo que se rechaza H_0 . La pendiente difiere muy significativamente de cero. El valor crítico $F(1,8)$ es 11,3 para $\alpha = 0.01$. La función estimada es:
 $Y = -61.21966 + 82.38712\sqrt{X}$.

El intervalo de confianza para la pendiente es:

$$N = 10 \quad t(8)_{0.975} = 2.306$$

$$\bar{X} = 2.24682782 \quad SC_x = 4.51764815$$

$$b \text{ estimada} = 82.38712$$

Intervalo de confianza para b : (74.37008, 90.404161).

Este intervalo contiene al verdadero valor de b con una confianza del 95 %.

Bandas de confianza para la función estimada:

Se calcularon intervalos de confianza para $Y(X_0)$ en cada X_0 . Con los que se pueden construir bandas de confianza para la recta estimada. Se trabajó con un nivel de significancia del 5 %.

En la figura 4 e y f, se graficaron los residuales y la ecuación estimada donde pueden observarse que existe un buen ajuste.

X_0	$\sqrt{X_0}$	$Y(X_0)$	Intervalo de confianza ($\alpha = 0.05$)
1	1.000000	21.16746	{ 9.61168, 32.5232}
2	1.414213	55.29332	{ 46.71467, 63.8720}
3	1.732051	81.47900	{ 74.69155, 88.2664}
4	2.000000	103.55452	{ 97.81410, 109.2949}
5	2.236068	123.00350	{ 117.74030, 128.2668}
6	2.449490	140.56670	{ 134.95850, 146.1948}
7	2.645751	156.75617	{ 156.49000, 163.0223}
8	2.828427	171.80600	{ 164.6050, 178.9318}
9	3.000000	185.94170	{ 177.84870, 194.0348}
10	3.162278	199.31129	{ 190.20600, 208.4162}

2) Rama decreciente, entre el 30 y 90 % de tridimita:

Observando el gráfico de la figura Nro. 5 se pensó en ajustar los datos a una recta.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Análisis de Varianza

	Suma de cuadrados	gl	cuadrados medios	F
Regresión	1546.6295	1	1546.6295	214.692
Residual	36.0198	5	7.2040	

Variable	Coficiente
Independiente	264.90717
X	-0.74321

Donde: X = % de tridimita incorporada al cuarzo.
S = Sílice disuelta en mg.

La hipótesis a probar es $H_0: B = 0$. Para ello se efectuó el cociente entre el $CM_{reg}/CM_{res} = 214.692$. Como la F calculada es mayor que el F crítico (1,5) = 16.5 para $\alpha = 0.01$, se rechaza H_0 . La regresión es muy significativa. La recta estimada es: $Y = 264.90717 - 0.74321X$.

El intervalo de confianza para la pendiente estimada es:

$$N = 7 \quad t(5)_{0.975} = 2.571$$

$$CM_{res} = 7.2040 \quad SCX = 2800.033$$

$$X = 60$$

$$b \text{ estimada} = -0.74321 \quad \alpha = 0.05$$

$$\text{Intervalo de confianza: } (-0.873619, -0.61280)$$

X_0	$Y(x_0)$	Intervalo de confianza ($\alpha = 0.05$)
-------	----------	---

30	264.90717	(237.9069, 269.6091)
40	235.17877	(231.4902, 238.6973)
50	227.74667	(224.8306, 230.6627)
60	220.31460	(217.7064, 222.9228)
70	212.88250	(209.9664, 215.7985)
80	205.45040	(201.7618, 209.3896)
90	198.01830	(193.3163, 202.7202)

La función estimada es $Y = -61.21966 + 82.3871X$. En la figura Nro. 4 c y d se graficaron los residuales donde puede observarse que el modelo propuesto es un buen ajuste a los datos.

DISCUSION

De la observación de los gráficos de las figuras Nro. 1 y 2 y del análisis de regresión, con los dos materiales adicionados, puede decirse que el vidrio volcánico tiene un comportamiento muy diferente a la tridimita cuando es adicionado en las mismas proporciones a un árido inocuo.

En el primero, si bien la sílice disponible aumenta en función del aumento de este material presente, este incremento es muy lento y el agregado continúa comportándose como inocuo con algunos porcentajes críticos entre el 4 y 5 %.

En cambio la adición de sólo el 1 % de tridimita ya hace que el agregado se transforme en reactivo y el aporte de sílice al medio crece muy rápidamente hasta aproximadamente un 20 %.

CONCLUSIONES

El comportamiento del vidrio volcánico y la tridimita mezclados aún en igual proporción a un inerte, por ejemplo cuarzo, en medio fuertemente alcalino (NaOH 1 N) es diferente.

Con el vidrio volcánico el efecto es menor y la sílice disuelta crece en todo el rango de X, según la ecuación $Y = 11.0593 + 0.740509X - 0.058X^2$.

Mientras que para la tridimita, la sílice disponible en el medio crece rápidamente con una adición de hasta 20 % de este material según la ecuación $Y = -61.21966 + 82.387125 \sqrt{X}$, para luego disminuir lentamente de acuerdo a la función $Y = 264.90717 - 0.74321X$.

El agregado de tridimita sólo en un 1 % a un material inerte, como es el cuarzo, hace que se comporte como reactivo, mientras que la adición de vidrio no modifica en gran medida la disponibilidad de sílice en el medio y sólo se detectaron como potencialmente reactivos contenidos entre el 4 y 5 %.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Comisión de Investigaciones Científicas por el apoyo brindado y al grupo GEACINA del Dpto. de Matemáticas de la Univer-

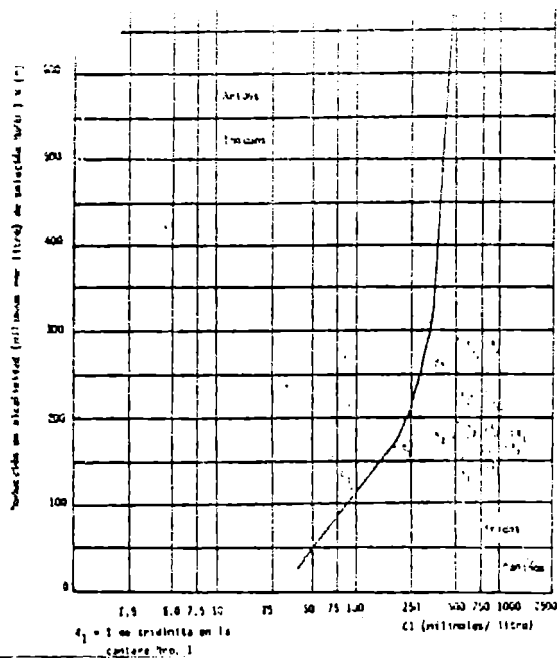


Figura No. 1

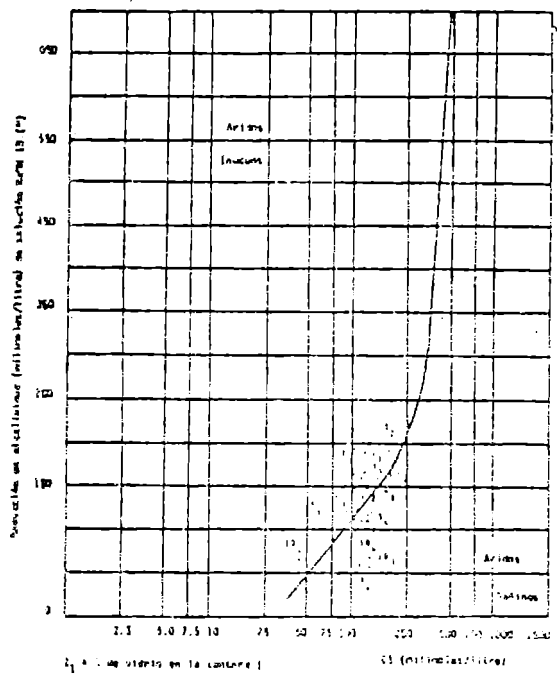


Figura No. 2

sidad Nacional del Sur por facilitarnos los programas estadísticos utilizados en el presente trabajo y por el asesoramiento brindado.

LISTA DE TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

IRAM 1650 (1968). Reactividad alcalina potencial en áridos. Método de ensayo químico, pag. 3 - 15.

Draper - Smith. Applied Regression Analysis.

Sokal - Rohlf. Biometría.

