

ESTUDIO DE ENVEJECIMIENTO EN CEMENTOS CON ADICIONES

R. VIGIL DE LA VILLA ⁽¹⁾, R. GARCÍA ⁽¹⁾, M. FRÍAS ⁽²⁾, M.I. SÁNCHEZ DE ROJAS ⁽²⁾, O. RODRÍGUEZ ⁽²⁾, I. VEGAS ⁽³⁾ Y V. RUBIO ⁽⁴⁾

⁽¹⁾ Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid. Ciudad Universitaria de Canto Blanco. 28049 Madrid

⁽²⁾ Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja. C/ Serrano Galvache, 4. 28080 Madrid.

⁽³⁾ Centro Tecnológico Labein. C/ Geldo. 48160 Derio (Vizcaya).

⁽⁴⁾ Departamento de Geografía. Facultad de Filosofía y Letras. Universidad Autónoma de Madrid. Ciudad Universitaria de Canto Blanco. 28049 Madrid

INTRODUCCIÓN

La industria papelera proporciona un gran volumen de residuos de lodos de papel que se han empleado en la producción de cementos puzolánicos (Silva y Glasser, 1990; Frías et al., 2000). Se han determinado las condiciones térmicas y de estancia en el horno en las que se deben tratar estos lodos para obtener una máxima actividad puzolánica, estableciéndose que estos parámetros son 700°C y 2 horas de permanencia (Frías et al., 2005).

Empleando estos lodos calcinados se ha seguido un estudio de intemperancia ante dos situaciones: fenómenos de niebla salina y de hielo/deshielo, exponiendo los cementos a las condiciones ambientales de costa (Guernica, Vizcaya) y de continentalidad (Madrid). En ambos casos se han realizado estudios morfológicos de los materiales presentes en las muestras y de difusión de iones a través

de las probetas expuestas a las diferentes condiciones climatológicas

Los estudios que se han realizado han sido por microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) y Difracción de Rayos X (DRX).

PARTE EXPERIMENTAL

Se han preparado muestras de estudio en las que interviene un cemento patrón (100% Pórtland) y muestras 90/10 de cemento Pórtland/lodo calcinado a 700°C/2 horas, sometidos todos (patrones y muestras) a exposición natural de envejecimiento, según las condiciones ambientales climatológicas de la Meseta española (Madrid), en la que imperan los fenómenos de hielo/deshielo, al mismo tiempo que las relativas a la costa en el Mar Cantábrico (Urdaibai, Vizcaya) con predominio de los fenómenos

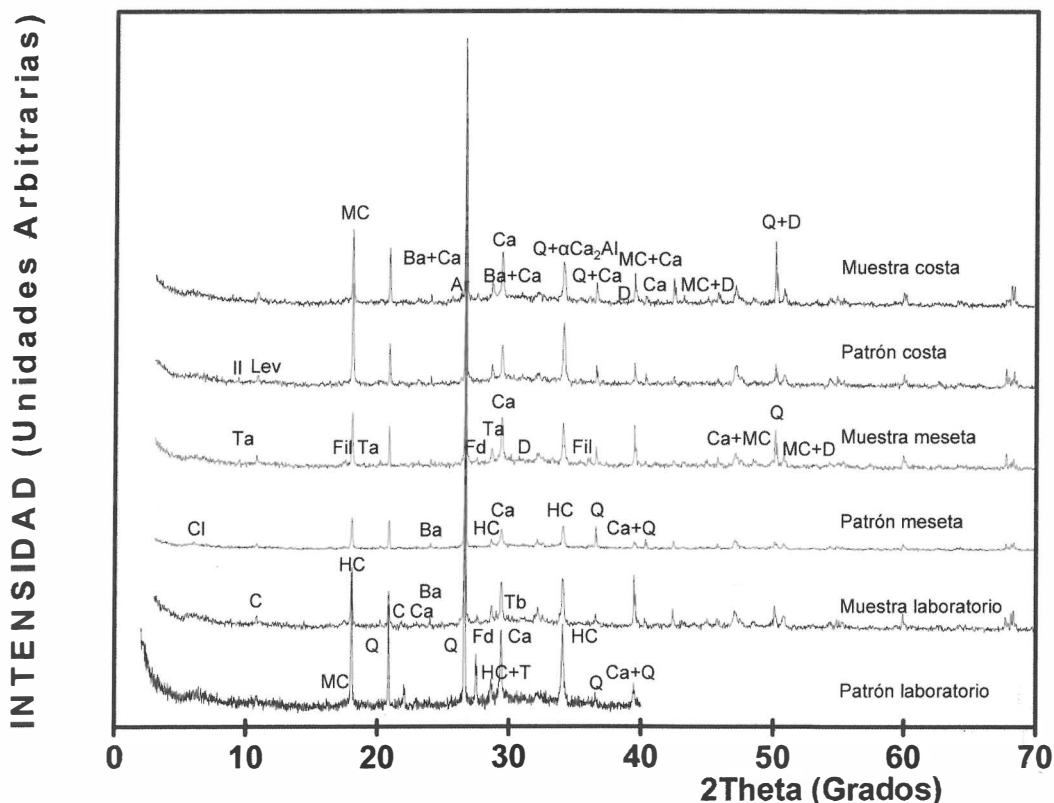


Figura 1: Difractogramas en polvo desorientado de patrones y muestras sometidas a fenómenos de hielo/ deshielo y de niebla salina. (Ba, carbonato de bario; Ca, calcita; Cl, clorita; MC, hidróxido cálcico; Il, ilita; Q, cuarzo; Ta, talco y Tb, tobermorita).

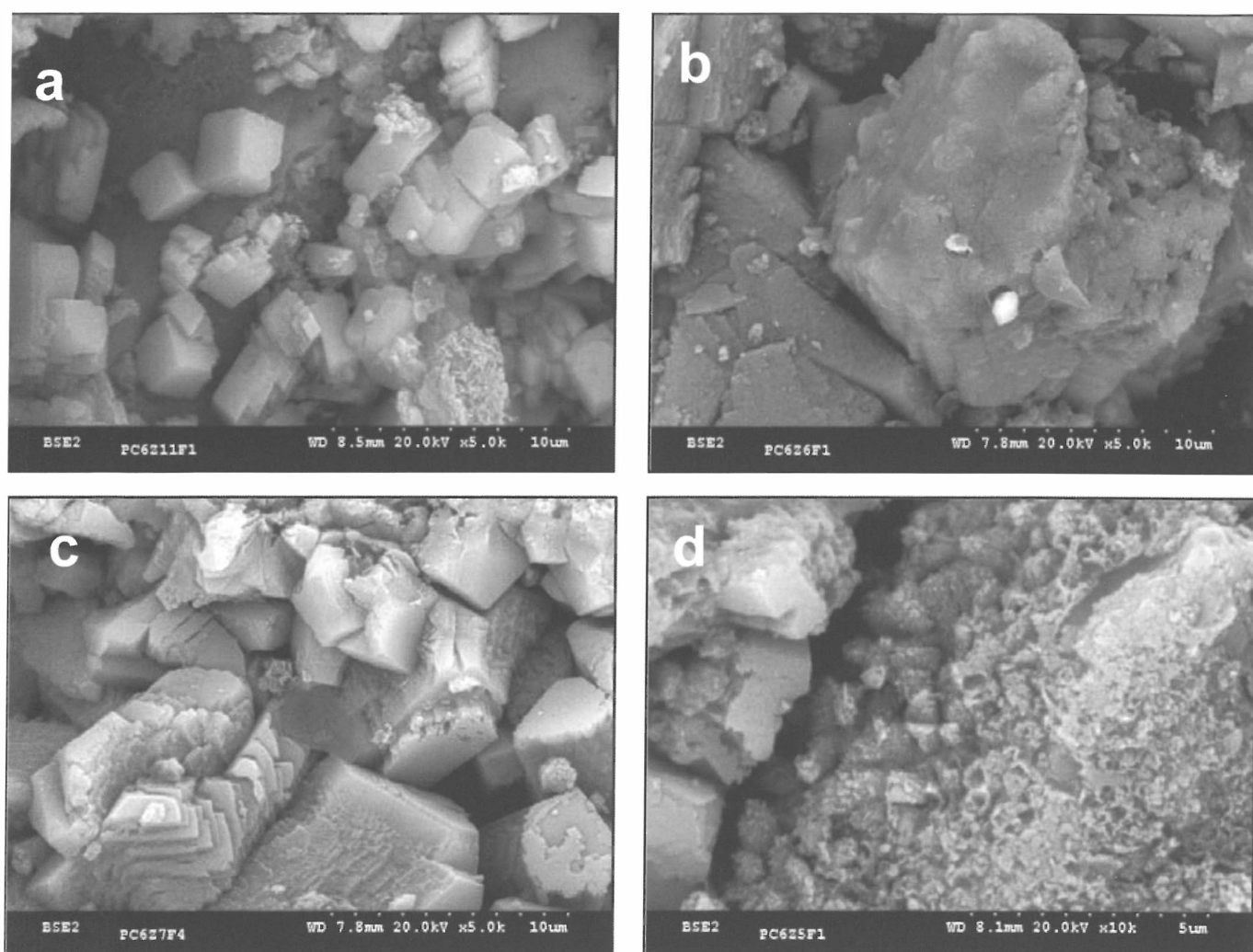


Figura 2: (a) Cristales de calcita, (b) Sulfato de bario sobre calcita, (c) Depósito de estaño sobre calcita, (d) Depósito de zinc sobre calcita.

corrosivos de niebla salina. En ambas ubicaciones las probetas han sido expuestas a diferentes tiempos de intemperancia, como seis, doce y dieciocho meses. No obstante, en el presente trabajo sólo se consideran los resultados de los seis meses de exposición.

En el caso de las probetas expuestas en Vizcaya y considerando la muestra patrón por Difracción de Rayos X (Figura 1), se establece una composición mineral de cuarzo, calcita, hidróxido de calcio y tobermorita con distinto grado de cristalinidad; acompañando a estos minerales se observan trazas de ilita, aragonito, carbonato de bario y feldspatos.

Los estudios superficiales de MEB muestran depósitos de material amorfo, con composición variable, en la que se detectan cloruros, Al, Ca, Fe y Ba sobre sustratos de cuarzo. Los cristales de calcita son muy abundantes presentando sus típicas formas romboédricas bien definidas, en tamaños variables y superficies limpias (Figura 2a, Tabla I); aunque también hay calcita peor cristalizada y recubierta por capas de Sn, Zn, Cr, Pb y sulfato de bario (Figura 2b, c y d). Los depósitos se sitúan no sólo sobre las superficies de calcita sino también en los cristales de cuarzo, que muestran, aunque en menor grado, la formación de erosiones superficiales como consecuencia de los procesos de hielo y deshielo.

Se observa cómo en el resto de las muestras estudiadas la formación de geles de tobermorita con una relación CaO/SiO_2 alta, próxima a 3, cristalizan formando agregados esféricos y recubriendo los bordes de grano. Así mismo, se detectan cristalizaciones típicas de silicatos cálcicos hidratados pero con relaciones CaO/SiO_2 bajas que se ajustan a la composición de la ilita.

El estudio superficial de la muestra permite reconocer depósitos sobre cuarzo y calcita, ricos en Pb, Zr, Cr y sulfato de bario, además de restos de materia orgánica en agregados circulares y con superficies porosas en las que se acumulan cloruros y sodio. tobermorita se detecta, principalmente, rellenando los contactos entre granos y recubriendo su superficie. Se pueden distinguir dos tipos de geles atendiendo a su forma y composición: a) geles de pequeño tamaño que recubren parte de la superficie de los granos; en ellos se observa una fase de formación incipiente de laminillas irregulares como escamas que suelen terminar en fibras cortas. A estos materiales pudieran corresponder las reflexiones a $3.05\text{\AA}$, $2.8\text{\AA}$ y $1.8\text{\AA}$ observadas en el diagrama de difracción (Figura 1) y b) geles en los espacios intergranulares con forma de agregados arriñonados de laminillas irregulares, tamaño más grande que los anteriores y de diferente

Óxidos (%)	Depósito 1 sobre cuarzo	Depósito 2 sobre cuarzo	Depósito 1 sobre calcita	Depósito 2 sobre calcita	Depósito 3 sobre calcita	Depósito 4 sobre calcita
Al ₂ O ₃	-	2.04±1.32	1.32	-	-	7.67
SiO ₂	5.85±0.06	66.47±12.93	3.10	-	1.73	15.24
CaO	-	2.26±0.05	40.73	87.14	45.02	69.91
SnO	-	-	-	-	53.25	-
ZnO	-	-	-	-	-	7.18
Cl	-	0.39±0.07	-	-	-	-
SO ₃	-	-	17.81	-	-	-
BaO	-	1.09±0.51	37.04	-	-	-
Fe ₂ O ₃	94.14±0.06	26.07±0.78	-	-	-	-
Cr ₂ O ₃	-	-	-	2.66	-	-
PbO	-	-	-	10.20	-	-

Tabla I: Análisis químico mediante Energías Dispersivas de Rayos X en patrón de costa

composición. Sobre ellos se han observado depósitos de cloruro y sulfato de bario.

Los resultados de difracción de Rayos X en la muestra de costa (Figura 1) tienen gran similitud con los descritos para el patrón. Sin embargo parece que es menos abundante el hidróxido de calcio y el carbonato de bario, y la calcita, feldespatos y cuarzo alcanzan mayor concentración. También destacan algo más las reflexiones correspondientes a los filosilicatos tipo illita, clorita y talco componentes del lodo calcinado, empezándose a observar la formación de hidrotalcitas con la aparición de una banda de difracción entre 7.78Å-8.40Å.

Las muestras sometidas a las inclemencias del tiempo en la meseta (Madrid) presentan un patrón con un espectro de difracción muy similar al observado en el patrón de costa (Figura 1), sin embargo, la diferencia está en que la muestra de la meseta se enriquece en cuarzo, carbonato de bario y calcita y se empobrece en hidróxido de calcio.

Por MEB se identifica calcita con morfología romboédrica, aunque muy fracturada y escamada como consecuencia de los procesos de hielo/deshielo que han actuado sobre ella. Se observa en los contactos entre granos y sobre las oquedades creadas en estas superficies, la formación de depósitos con una incipiente cristalización similar a los geles.

Cabe destacar que en el patrón de meseta sólo presenta la contaminación de depósitos de hierro diseminados por toda la muestra y algo de cloro que se retiene sobre los agregados de tobermorita. El rasgo más significativo es la degradación superficial de cuarzo y calcita que pudiera seguir una orientación determinada como consecuencia de que los procesos de hielo/deshielo actúan en direcciones concretas.

Los resultados de difracción de la muestra de meseta (Figura 1) tienen una gran similitud con los de

su patrón, pero con feldespatos y calcita más abundantes.

El estudio superficial muestra depósitos sobre sustrato de cuarzo y de calcita (que siguen la orientación marcada por la gelifracción. Sobre los geles y las superficies de cuarzo aparecen acumulaciones de cloro, sulfato de bario, Cu, Zn y Fe.

Se han empleado además muestras de referencia situadas en laboratorio, donde se reconocen por MEB calcitas de neoformación y los espacios intergranulares se rellenan con geles de tobermorita de tamaño grande. Los cristales illita acogen sobre su superficie depósitos de Pb, Fe y V, además de sulfato de bario y Zn.

CONCLUSIONES

Los fenómenos de crioclastia, gelifracción e intemperancia en ambientes marinos producen en los cementos estudiados resultados similares a los soportados por cementos convencionales.

La naturaleza de los depósitos varía según el ambiente. En líneas generales las muestras costeras se enriquecen en Na, cloruro, Pb y sulfato de bario, aumentando su porosidad y en general con una mayor difusión de iones, mientras que las de la meseta los depósitos son de Fe, Cu, Zn, cloruro y sulfato de bario.

Se acepta la viabilidad científica y técnica del empleo de lodos de papel calcinados como adición activa al cemento Portland.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha podido realizar gracias al material suministrado por la empresa Holmen Paper, Papelera Peninsular. S.L., al laboratorio STDI (Lafarge-Asland) y al proyecto de MCYT MAT2003-06479-C03.

REFERENCIAS

Frías, M., Sánchez de Rojas, M.I. y Cabrera, J. (2000). Cem. Concr. Res. 30(2), 209-216.	Frías, M., Sánchez, M.I., Rodríguez, O., García, R., Vigil, R. (en prensa). Cem. Concr. Res. Silva, P.S. y Glasser, P.P. (1990). Advances in Cement Research, 3(12), 167-177.
--	--