

GRANULOMETRÍA Y REACCIÓN PUZOLÁNICA

Jorge Luis Costafreda Mustelier⁽¹⁾

(1)Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas. Departamento de Ingeniería Geológica. Ríos Rosas, 21. 28003. Madrid. (costafreda@yahoo.es).

RESUMEN

Este trabajo pretende establecer la relación que existe entre el diámetro de las partículas de muestras compuestas esencialmente por zeolitas y esmectitas y su comportamiento puzolánico. El estudio de tres muestras, tras su trituración en tres fracciones distintas (0,080 mm, 0,063 mm y 0,045 mm), ha demostrado que la superficie específica y la puzolanidad aumentan en la medida en que disminuye el diámetro de las partículas. Otros factores, como la composición química, las fases mineralógicas presentes, las propiedades de intercambio iónico y la elevada capacidad de absorción de las muestras empleadas, han sido tomados en cuenta para conseguir los objetivos que se plantean en esta investigación.

ABSTRACT

This paper pretends to establish the relationship between the diameter of the particles mainly composed by zeolites and smectites minerals and their pozzuolanic behaviour. The study of three samples, after crushing in three different fractions (0,080 mm, 0,063 mm and 0,045 mm) has demonstrated that both, the specific surface and pozzuolanicity are on the increase as long as the diameters of the particles decrease. Other factors, as chemical composition, mineralogical phases, ionic exchange and high absorption capacity of these samples, have been considered to attain the objectives of this work.

INTRODUCCIÓN

El carácter puzolánico de algunos materiales naturales y artificiales depende de diversas causas. Muchos autores centran sus pesquisas en la composición química, específicamente en los contenidos en SiO_2 y Al_2O_3 , pero hoy día es bien conocida la existencia de otros factores, como el nivel de molienda y la regularidad geométrica de las partículas, determinantes para que se produzcan las típicas reacciones físicas superficiales y las reacciones químicas en la interfase sólido-líquido.

Otros criterios confirman que una vez molidos y en presencia de agua o sin ella, estos materiales pueden reaccionar con el hidróxido de calcio a temperatura ambiental, formando productos de reacción en forma de compuestos de silicatos y aluminatos cálcicos, muchos de los cuales se caracterizan por sus excepcionales propiedades de estabilidad física y química, además de comprobadas resistencias mecánicas.

Las puzolanas aportan ventajas significativas a los cementos puzolánicos, morteros y hormigones; a ellas se deben el bajo calor de hidratación en relación con el cemento pòrtland ordinario, las mayores resistencias normales a edades cercanas y superiores a los 28 días, las reacciones hidráulicas más lentas que facilita la hidratación completa de los silicatos bicálcicos, así como los curados más duraderos. Asimismo, estas ventajas se traducen en bajos costes de producción industrial, incremento de la capacidad de las cementeras, prevención de la expansión excesiva y menor emisión de gases que producen el efecto invernadero (Costafreda, J.L., 2008).

El carácter reactivo de las puzolanas se acentúa en la medida en que aumenta el grado de finura (< 63 μ); este factor produce dos efectos: el incremento de la superficie física de las partículas y de la velocidad de la reacción hidráulica.

Uno de los aspectos más importantes que se ha tenido en cuenta en esta investigación, para la valoración del estudio granulométrico de los materiales empleados como puzolanas, es la monitorización de su susceptibilidad a ser reducidos, sin alteración de la uniformidad en el diámetro de las partículas finas resultantes.

En base a esto, fue imprescindible encontrar y establecer una similitud bastante aproximada entre sus diámetros y los del cemento, que garantizaron la regularidad de las superficies activas de cara a las reacciones puzolánicas, las cuales suelen variar de una material a otro.

El presente trabajo se propone demostrar, además, la relación que existe entre el diámetro de las partículas de muestras, compuestas esencialmente por zeolitas y esmectitas, y su comportamiento puzolánico.

MATERIALES Y MÉTODOS

En esta investigación se analizaron tres muestras de zeolitas diferentes con las nomenclaturas siguientes: **SJ-LE-1**, **SA-HOLG** y **SLP-MEX**. Para la realización de los ensayos que se describen a continuación, las muestras fueron previamente trituradas y divididas en tres fracciones granulométricas: 0,080 mm, 0,063 mm y 0,045 mm, con las indicaciones de la norma UNE-EN 933-1:1998 y A1:2006.

Para la obtención de las distintas fracciones se aplicó el método de la granulometría de partículas por tamizado en seco (UNE-EN 933-1:1998 y A1:2006).

La densidad real se determinó mediante el método del picnómetro de aire (UNE 80104: 86), con una temperatura ambiental de 22,5°C y una humedad relativa del 50%.

La relación entre la masa y el volumen de la muestra, calculados previamente, dio el valor de la densidad (g/cm³).

Además del análisis básico, se efectuaron dos controles a través de los cuales se obtuvo el valor de densidad media de cada una de las muestras ensayadas (ver tablas I, II y III).

La finura se determinó con la ayuda del método de permeabilidad al aire (método Blaine) (UNE 80122 : 91 : EN 196 – 6 : 89), en un régimen de temperatura de 20,5 °C y una humedad relativa del 50%. En este ensayo se tuvo en cuenta el valor de la densidad, la masa y el volumen de la muestra, y se introdujo un factor de corrección.

Otros factores considerados fueron la temperatura ambiental (°C) y el tiempo (seg) (ver tablas I, II y III).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A primera vista se observa que las densidades de las tres muestras son muy cercanas, aunque vale destacar un ligero aumento en **SLP-MEX** (ver tabla III), condicionado por su mayor capacidad de absorción (33,22 %) y por tanto de saturación (Costafreda, J.L. *et al*, 2011).

Tabla I: Resultados del cálculo de la masa, volumen, densidad y superficie específica de la muestra **SJ-LE**.

MUESTRA	SJ-LE-1	SJ-LE-2	SJ-LE-3
Masa m(g)	21,504	17,6332	20,903
Volumen V (cm ³)	8,655	7,0683	8,424
Densidad m/V (g/cm ³)	2,48	2,49	2,48
Superficie específica (g/cm ²)	8362	8369	8400
<i>Fracción tamiz (mm)</i>	<i>0,080</i>	<i>0,063</i>	<i>0,045</i>

Tabla II: Resultados del cálculo de la masa, volumen, densidad y superficie específica de la muestra **SA-HOLG**.

MUESTRA	SA-HOLG-1	SA-HOLG -2	SA-HOLG -3
Masa m(g)	16,1591	21,1242	18,0043
Volumen V (cm ³)	6,4636	8,5178	7,2306
Densidad m/V (g/cm ³)	2,50	2,48	2,49
Superficie específica (g/cm ²)	8335	8428	8565
Fracción tamiz (mm)	0,080	0,063	0,045

Tabla III: Resultados del cálculo de la masa, volumen, densidad y superficie específica de la muestra **SLP-MEX**.

MUESTRA	SLP-MEX-1	SLP-MEX-2	SLP-MEX-3
Masa m(g)	18,1571	20,7425	14,9242
Volumen V (cm ³)	7,1204	8,1588	5,8248
Densidad m/V (g/cm ³)	2,55	2,54	2,56
Superficie específica (g/cm ²)	8840	8865	8907
Fracción tamiz (mm)	0,080	0,063	0,045

Un rasgo a destacar es la dependencia del grado de trituración y la superficie específica de las partículas, aspecto que se hace evidente en las muestras analizadas por un aumento del valor en la medida que la muestra es más fina (0,045 mm). De forma general, los valores de la superficie específica para minerales del grupo de las zeolitas, se consideran altos a partir de los 1.000 g/cm². Los resultados obtenidos para los especímenes objeto de este estudio superan ampliamente ese valor de referencia (ver tablas I, II y III).

Tabla IV: Resultados del análisis químico de puzolanicidad a 7 días (UNE-EN 196-5:2006).

MUESTRA	CONCENTRACIÓN Iones hidroxilo mmol/l	CONCENTRACIÓN Óxido de calcio mmol/l	RESULTADO PUZOLANICIDAD
SJ-LE-1*	44,2	6,1	Positiva
SJ-LE-2**	45,0	6,0	Positiva
SJ-LE-3***	46,9	5,2	Positiva
SA-HOLG-1*	36,4	8,6	Positiva
SA-HOLG-2**	36,6	8,5	Positiva
SA-HOLG-3***	36,6	8,2	Positiva
SLP-MEX-1*	37,9	7,7	Positiva
SLP-MEX-2**	37,9	7,7	Positiva
SLP-MEX-3***	38,5	7,4	Positiva

* fracción= 0,080 mm / ** fracción= 0,063 mm / *** fracción= 0,045

Tabla V: Resultados del análisis químico de puzolanicidad a 15 días (UNE-EN 196-5:2006).

MUESTRA	CONCENTRACIÓN Iones hidroxilo mmol/l	CONCENTRACIÓN Óxido de calcio mmol/l	RESULTADO PUZOLANICIDAD
SJ-LE-1*	48,5	4,6	Positiva
SJ-LE-2**	48,7	4,6	Positiva
SJ-LE-3***	52,0	4,2	Positiva
SA-HOLG-1*	39,7	7,7	Positiva
SA-HOLG-2**	39,7	7,4	Positiva
SA-HOLG-3***	39,9	6,6	Positiva
SLP-MEX-1*	43,2	6,3	Positiva
SLP-MEX-2**	43,8	6,1	Positiva
SLP-MEX-3***	44,8	5,7	Positiva

* fracción= 0,080 mm / ** fracción= 0,063 mm / *** fracción= 0,045

Los índices de puzolanicidad son aceptables tanto a 7 como a 15 días. Son materiales que se pueden considerar como puzolanas activas. En los resultados obtenidos del ensayo químico de puzolanicidad (UNE-EN 196-5:2006) se corrobora la correspondencia entre la fracción granulométrica y los índices de puzolanicidad; es decir, mientras más fina es la partícula mayor es la reactividad en la disolución de hidróxido de calcio (ver tablas IV y V, y figura 1 a y b).

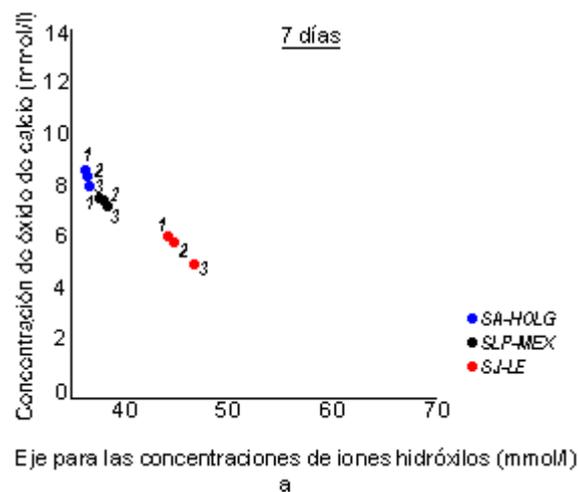
En los ejemplos que se describen en el presente trabajo, la reacción puzolánica representa un proceso multietapas en la interfase sólido-líquido (disolución sobresaturada en hidróxido de calcio + cemento + puzolana), que se inicia con la difusión de iones Ca^{2+} a través de la misma, fuertemente atraídos por las finísimas partículas de puzolanas (con granulometrías 0,080 mm, 0,063 mm y 0,040 mm; ver tablas I, II y III) hasta quedar fisisorbidos en la superficie de éstas por medio de débiles enlaces de Van der Waals. Las velocidades de difusión de los iones Ca^{2+} dependen de varios factores, como la concentración de la disolución, el carácter y las velocidades de las reacciones, así como de la naturaleza y del estado de las puzolanas.

Los iones adsorbidos se acumulan formando una interfase entre la disolución sobresaturada y la superficie de la puzolana; a partir de aquí, los iones Ca^{2+} difunden hasta iniciar una nueva fase de reacción directa con la partícula de puzolana, es decir, en el interior de la misma, mediante lo que podría denominarse un proceso de quimisorción. El grosor de la película interfacial crecerá hasta que se produzca el equilibrio dinámico causado por la saturación de los espacios internos de las puzolanas empleadas.

En el caso del presente estudio, donde las puzolanas empleadas son zeolitas y zeolita-esmectitas, el proceso de quimisorción se ve doblemente favorecido por los siguientes factores: la gran superficie activa externa (propiciada por el grado de trituración y su superficie típicamente porosa y acanalada), la notable superficie interna producida por la naturaleza de la estructura cristalina (en forma de poros y canales), su carácter como intercambiador iónico natural y su acentuada capacidad de absorción. Rabilero, A. (1988) define la reactividad puzolánica como una sucesión de etapas de tipo cinético-difusivo.

Vale destacar que aquellas zeolitas que forman paragénesis con especies arcillosas (**SJ-LE-1**, **SJ-LE-2** y **SJ-LE-3**, ver tabla I) con alta capacidad de absorción (esmectitas) son particularmente reactivas en las disoluciones sobresaturadas en hidróxido de calcio, ya que su naturaleza como intercambiadores iónicas se refuerza sensiblemente.

En la figura 1-a y b- se observa poca diferencia entre los índices de puzolanicidad de las muestras con fracciones de 0,080 mm y 0,063 mm; sin embargo, esta diferencia aumenta sensiblemente en la fracción de 0,045 mm.



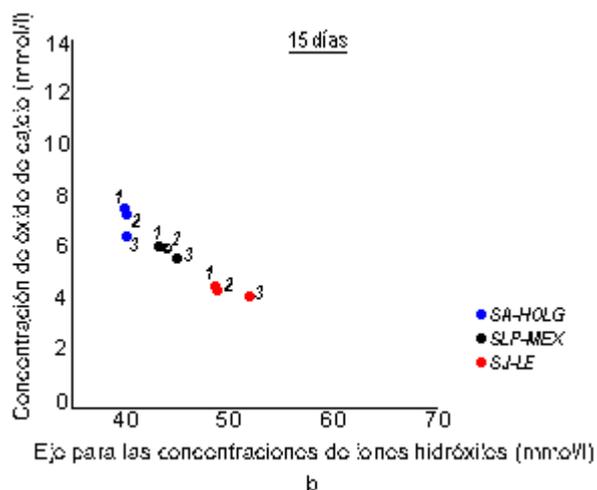


Figura 1 a y b: Variación de los índices de puzolanidad a diferentes tiempos.

A pesar de la buena capacidad de absorción que ofrecen las muestras **SLP-MEX** (33,22 %) y **SA-HOLG** (12,61 %) (Costafreda, J.L. *et al.* (2011), del grado de pureza en cuanto a su composición mineralógica, prácticamente monomineral, y por la elevada superficie específica en el caso particular de la muestra **SLP-MEX**, que supera en 428 y 494 puntos el valor promedio de las superficies específicas de las muestras **SA-HOLG** y **SJ-LE**, respectivamente, muestran un comportamiento menos reactivo que la muestra **SJ-LE** a 7 y 15 días de ensayos (ver figura 1 a y b).

Se infiere que este comportamiento tiene su origen en la composición compleja de la muestra **SJ-LE**, en la cual coexisten las paragénesis mordenita-esmectita (fase mayoritaria), esmectita-illita y esmectita-caolinita (Costafreda, J.L., 2008).

El papel de la mordenita y de la esmectita es determinante en el proceso de reacción puzolánica, sobre todo porque se verifican en ellas de forma combinada los fenómenos de adsorción y absorción. Además de esto, las esmectitas, por su naturaleza hidrotermal, tienen una fuerte tendencia sódica, que las convierten en minerales reactivos y absorbentes por excelencia.

La interpretación adecuada y cuidadosa del índice de puzolanidad de las muestras que se estudian como posibles puzolanas puede devenir en una herramienta inapreciable para prever el comportamiento de los fraguados, las consistencias y las resistencias de morteros y hormigones.

CONCLUSIONES

Es evidente que el grado de finura influye decisivamente en la intensidad de la reactividad puzolánica; no obstante, los procesos que se verifican en este tipo de reacción parecen ser muy complejos e incomprensibles, por lo que se debe profundizar exhaustivamente en el conocimiento de la naturaleza de los materiales empleados como puzolanas, específicamente en cuanto a su composición química, mineralógica y tendencias físicas.

Los minerales empleados en el presente estudio se comportan como puzolanas típicas que pueden hallar una aplicación adecuada en la fabricación de cementos, morteros y hormigones. Sin embargo, debido a sus elevadas superficies específicas pueden dar buenos resultados en los procesos industriales, como materiales con alta capacidad de absorción y adsorción en los procesos de catálisis, y como colectores del licor procedente de la descomposición del compost orgánico en el campo de la agricultura (Sevilla, A., 2010).

El carácter reactivo de las muestras analizadas aumenta en la medida en que lo hace el grado de finura ($40 \mu > 63 \mu > 80 \mu$), dado que el radio de las partículas, como regla general, influye en la velocidad de la reacción. Este factor debe tenerse en cuenta en la producción industrial de ciertos

cementos puzolánicos, donde la selección adecuada de la fracción granulométrica garantice fraguados óptimos y altas resistencias mecánicas normales en períodos de tiempo relativamente cortos.

Según los resultados obtenidos, las muestras empleadas son capaces de fijar gran cantidad de cal libre y, asimismo, neutralizar y transformar un volumen apreciable de hidróxido de calcio en solución. Esta conclusión reviste cierta importancia desde el punto de vista químico, ya que una vez neutralizada la cal libre resultante se evitarán las reacciones ulteriores con ciertos cloruros, sulfatos y otros agentes perjudiciales.

BIBLIOGRAFÍA

- Costafreda, J.L. 2008. Geología, caracterización y aplicaciones de las rocas zeolíticas del complejo volcánico de Cabo de Gata (Almería). Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Madrid: 515 p.
- Costafreda, J.L., Díaz, J.J y Calvo, B. (2011). Propiedades físicas, mecánicas y químicas de algunas zeolitas naturales procedentes de México, Cuba y España. IV Convención Cubana de Ciencias de la Tierra. Geociencias 2011. La Habana, Cuba. Págs. 9.
- Rabilero, A. (1988). Las puzolanas. Cinética de reacciones. *Editorial Oriente*. Santiago de Cuba. 114 p.
- Sevilla, A. (2010). The Cajamar Foundation Land Restoration Programme. Newsletter European Society for Soil Conservation.
- UNE-EN 196-5:2006. Método de ensayo de cementos, parte 5: Ensayo de puzolanidad para cementos puzolánicos.
- UNE-EN 933-1: 1998 y A1:2006. Determinación de la granulometría de partículas: método del tamizado.
- UNE 80104: 86. Determinación de la densidad real mediante el método del picnómetro de aire.
- UNE 80122: 91: EN 196 – 6:89). Determinación de la finura con el método de permeabilidad al aire (método Blaine).