

# EVALUACIÓN DE LA VELOCIDAD DE HIDRATACIÓN EN SISTEMAS PUZOLANAS NATURALES-PORTLANDITA

PEDRO L. VALDEZ TAMEZ\*, TUSHAR K. DAS ROY \*, RAYMUNDO RIVERA VILLARREAL\*\*

La palabra puzolana se acuñó en Italia y se utilizó para describir las cenizas volcánicas de Pozzouli, una villa cerca de Nápoles. Las cenizas provenían de las erupciones del Monte Vesubio.

Según la ASTM (American Society for Testing and Materials), las puzolanas naturales son materiales sílicos o sílico-aluminosos que por sí solos poseen poco o nulo valor cementante, pero finamente divididos, y en presencia de humedad, reaccionan químicamente con la portlandita (hidróxido de calcio  $\{Ca(OH)_2\}$ ) a temperatura ordinaria para formar compuestos con propiedades cementantes.<sup>1</sup> La utilización de las puzolanas en el concreto beneficia la durabilidad en: aumento en la impermeabilidad; aumenta la resistencia al ataque de sulfatos;<sup>2</sup> aumenta la trabajabilidad; aumenta la resistencia mecánica a edades avanzadas; reduce la reacción álcali-agregado y, por lo tanto, todo esto redundará en un beneficio económico al disminuir el consumo de cemento portland para la misma resistencia mecánica, por lo mismo, ahorrando energía y produciendo menores emisiones de  $CO_2$  a la atmósfera. Por las razones anteriormente mencionadas, es de suma importancia en nuestro tiempo estudiar estos materiales para contribuir a disminuir los consumos de energía de la industria cementera y producir materiales sustentables.

Las puzolanas de origen natural son derivadas de erupciones volcánicas, excepto las tierras diatomeas, las cuales son formadas por silicatos amorfos hidratados, derivados de los esqueletos de

microorganismos acuáticos. El material de las erupciones volcánicas, compuesto principalmente de aluminosilicatos, es enfriado bruscamente, lo cual resulta en la formación de materiales con estructura desordenada o vítrea con minerales pobremente cristalinos. A la combinación de estructura pobremente cristalina o vítrea que puede poseer alta área superficial se le atribuye la reactividad de estos materiales.<sup>3</sup>

En la hidratación del cemento portland las principales fases mineralógicas producen C-S-H (silicatos de calcio hidratados) y además portlandita a la solución, lo cual se estima entre un 20 y 30% en masa.<sup>4</sup> La portlandita no aporta un beneficio a la acción mecánica de la matriz cementante, sin embargo, mantiene un ambiente alcalino (alto pH) necesario para evitar la corrosión del acero de refuerzo promovida por la carbonatación del concreto. Si adicionamos puzolanas al cemento portland, en primera instancia, en la hidratación, el cemento portland producirá portlandita, la cual reacciona con la puzolana para producir compuestos de C-S-H, similares a los producidos en la reacción del cemento portland. Según Takemoto y Uchikawa, el mecanismo de reacción es una disolución controlada por difusión.<sup>5</sup> Los C-S-H son los responsables de la re-

\* Programa Doctoral de Ingeniería de Materiales, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, UANL.

\*\* Departamento de Tecnología del Concreto, Facultad de Ingeniería Civil, UANL.

sistencia mecánica de las pastas, con las cuales se fabrican morteros o concretos.

Debido a que el sistema de hidratación "cemento portland-puzolana natural" es muy complejo, se decidió aislar la reacción puzolánica utilizando hidróxido de calcio grado reactivo y puzolanas naturales.

## Materiales y métodos de ensaye

Para las mezclas, la portlandita utilizada fue grado reactivo conteniendo más del 95% de pureza.

Los materiales a evaluar para determinar su reactividad con la portlandita provienen de una búsqueda geológica nacional e internacional del personal capacitado de CEMEX y serán denominados PT, PDB, PHCA y PHCP. Estos materiales fueron secados a 110°C por 24 horas, triturados, pulverizados y molidos hasta lograr que del 90 al 94% del material pasará la malla #325 (45  $\mu\text{m}$ ). La fineza se determinó utilizando el método descrito en la norma ASTM C 430-96.<sup>6</sup> El análisis químico cualitativo y cuantitativo de estos materiales se realizó utilizando pastillas de vidrio y equipo de fluorescencia de rayos X marca Bruker AXS. La pérdida por ignición y el contenido de residuo insoluble se determinó siguiendo el método descrito en la norma ASTM C 114-00.<sup>7</sup>

Las diferentes fases minerales de los materiales se determinaron utilizando la técnica de difracción de rayos X en polvos y equipo Siemens 5000, el generador se fijó en 35 kV y 25 mA y la longitud de onda ( $\lambda$ ) = 1.5418 Å.

Se utilizó la microscopía óptica para realizar un análisis petrográfico de los materiales, lo anterior utilizando secciones delgadas. Con la ayuda de esta técnica y la DRX se estimó el porcentaje de la matriz vítrea.

Se determinó la distribución del tamaño de las partículas para todos los materiales utilizando equipo Malvern, modelo Mastersize 2000, y metanol como dispersante.

Las áreas superficiales específicas de las puzolanas se obtuvieron utilizando equipo de adsorción de nitrógeno, marca Quantachrome, modelo Autosorb; la prueba se llevó a cabo haciendo vacío por un promedio de 20 horas a 100°C y utilizando el método del análisis BET.

Para la evaluación de la resistencia mecánica a la compresión se siguió el método de la norma ASTM C 311-93.<sup>8</sup> Se produjeron morteros (hidróxi-

do de calcio-puzolana-arena de sílice-agua) con una fluidez de  $110 \pm 5\%$  de acuerdo con la norma ASTM C 109-01.<sup>9</sup> El mortero se utilizó para fabricar cubos de 50 mm. Cabe mencionar que los moldes conteniendo el mortero están herméticamente sellados y reciben un curado estándar por  $24 \pm 2$  horas y después son almacenados a un ambiente de  $55 \pm 1.7^\circ\text{C}$  hasta completar siete días, posteriormente se dejan enfriar por  $4 \pm 1/4$  horas a  $23 \pm 1.7^\circ\text{C}$ .

Para evaluar la reactividad puzolánica se prepararon pastas con las mismas proporciones para lograr la fluidez establecida, y se siguió el método de prueba alternativo A (Franke Modificado) descrito en la norma ASTM C 114-01.<sup>7</sup>

Las pastas fueron colocadas en doble bolsa de polietileno y curadas igual que los morteros utilizados para obtener la resistencia mecánica a la compresión.

La velocidad de hidratación se determinó a las edades de 1, 3, 7, 14 y 21 días. A estas edades las pastas se retiraron del curado, se molieron y se sobresaturaron con acetona. Después de una agitación manual, las pastas se filtraron utilizando filtro wathman #41, por último se secaron a 100°C por 30 minutos y se determinó la cal remanente por el método antes descrito.

## Resultados y discusión

En la tabla I se muestra el análisis químico cualitativo y cuantitativo de los materiales en estudio, como podemos observar la suma de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  supera el 70% que establece la norma ASTM C 618-89<sup>1</sup> para las puzolanas naturales que se evalúan para usarse en concreto; cabe mencionar que la ASTM no especifica la estructura, ni la morfología que deban de tener estos compuestos. Las puzolanas muestran un carácter ácido ( $\text{SiO}_2 > 65\%$ ), excepto la puzolana PT, la cual presenta un carácter intermedio ( $55\% < \text{SiO}_2 < 65\%$ ).<sup>10</sup>

La figura 1 muestra los espectros de difracción de rayos X de las cuatro puzolanas, y en la tabla II se muestran las fases mineralógicas encontradas, además se incluye la determinación del porcentaje de la matriz vítrea. En la tabla III se muestra la descripción petrográfica de las puzolanas. Todas las puzolanas son clasificadas como ignimbritas por tener origen ígneo.

En base a la composición química de las puzolanas las podemos clasificar geológicamente como rocas ígneas. Se conoce que las tobas riolíticas y

Tabla I. Composición química de los materiales, (% en masa)

Elemento	PT	PDB	PHCA	PHCP
SiO <sub>2</sub>	59.48	64.91	72.57	70.23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.03	11.80	12.00	12.31
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.70	2.94	1.93	2.17
CaO	4.70	4.21	2.78	2.16
MgO	1.85	1.43	0.43	0.55
SO <sub>3</sub>	0.00	0.07	0.00	0.00
Na <sub>2</sub> O	1.64	1.61	2.85	2.36
K <sub>2</sub> O	1.11	1.95	4.36	5.14
TiO <sub>2</sub>	0.67	0.33	0.20	0.23
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.03	0.04	0.01	0.02
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.09	0.12	0.04	0.05
PxI 950°C	7.75	10.302	1.502	3.536
Suma	99.06	99.70	98.67	98.76
Na <sub>2</sub> O eq.	2.37	2.90	5.72	5.75
Residuo Insoluble	69.83	69.80	86.46	86.92
SiO <sub>2</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	81.22	79.64	86.50	84.71

Tabla II. Análisis mineralógico, (% en masa)

Material	Fases minerales	% Matriz vítrea
PT	- Labradorita (Na,Ca) Al <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>16</sub> - Albita desordenada, NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> - Cristobalita, SiO <sub>2</sub> - Cuarzo, SiO <sub>2</sub> - Magnetita, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	35-43
PDB	- Anortita, CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> - Calcita, CaCO <sub>3</sub> - Cuarzo, SiO <sub>2</sub> - Magnetita, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	40-42
PHCA	- Albita desordenada, NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> - Ortoclasa, KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> - Cristobalita, SiO <sub>2</sub> (37%) - Cuarzo, SiO <sub>2</sub>	8-10
PHCP	- Albita desordenada, NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> - Cristobalita, SiO <sub>2</sub> - Nefelita, K(Na,K) <sub>3</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>16</sub>	36-38

Tabla III. Descripción petrográfica

Material	Descripción
PT Andesita	Toba vítrea. Textura Piroclástica, matriz criptocristalina con vidrio de composición ácida. Fragmentos de feldespatos e hidróxido de hierro
PDB Dacita	Traquidacita. Roca volcánica Piroclástica, textura porfírica contiene feldespatos alcalinos, plagioclasas y escasamente se reconocen cristales tabulares de clinopiroxenos, así mismo se observan fenocristales de cuarzo, lo anterior en una matriz vítrea.
PHCA Riolita	Pumicita. Textura vítrea con matriz de vidrio con composición ácida.
PHCP Riolita	Toba vítrea. Textura piroclástica de grano fino con fragmentos de feldespatos

dacíticas tienen buena puzolanicidad a diferencia de las andesitas y los basaltos,<sup>11</sup> sin embargo, se ha encontrado que la puzolana PT, a pesar de ser clasificada como andesita, ha desarrollado muy buena reactividad, por lo que es de suma importancia considerar, además de su composición química, su mineralogía y morfología.

Las puzolanas son de origen piroclástico, y contienen principalmente: feldespatos alcalinos, cuarzo, cristobalita y en menor cantidad feldespatos potásicos, lo anterior en contenido en una matriz vítrea. En el caso de la puzolana PDB que presenta una textura fluidal, podemos apreciar la fase calcita (la cual no es de origen piroclástico), es probable que ésta se encuentre como producto de las sedimentaciones producidas por la lixiviación de aguas en los estratos de estos bancos de materiales.

Las fases cristalinas no poseen actividad puzolánica,<sup>12</sup> sin embargo, aquéllas que se encuentran desordenadas, o se encuentran en un estado metaestable, presentan algo de actividad puzolánica como el caso de la cristobalita, sin embargo, su reactividad depende adicionalmente de la cantidad de iones en disolución que se encuentran en su red atómica, ya que estos iones generan una estabilidad estructural del material.<sup>13</sup>

La figura 2 muestra la distribución del tamaño de las partículas y el diámetro promedio de los cuatro materiales en estudio. Como podemos observar, las distribuciones granulométricas en los materiales son muy similares, por lo cual, este concepto no es determinante si realizamos un análisis comparativo entre las cuatro puzolanas. El rango de tamaños oscila entre los 10.37 y los 15.06 µm.

En la tabla IV se muestran las áreas superficiales específicas determinadas por BET, como podemos apreciar, existe una relación directa entre la puzolana que presentó mayor actividad con la cal y su área superficial, los valores oscilan entre 4.61 y 63.13 m<sup>2</sup>/kg. Cabe señalar que los requerimientos de agua para dar la misma fluidez aumentan conforme se incrementa el área superficial del material.

En la tabla V se muestran las proporciones utilizadas para producir los morteros, así como los resultados de la resistencia mecánica a la compresión, lo anterior siguiendo el método estándar descrito en la norma ASTM C 311-93<sup>8</sup> inciso 28. Como podemos analizar, a pesar de tener aproximadamente la misma concentración de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (tabla I), el efecto de las fases reactivas y su área superfi-

cial es considerable en lo que respecta a la resistencia y a la compresión. La norma ASTM C 618-89<sup>1</sup> limita la resistencia mecánica a la compresión a los siete días a 56 kgf/cm<sup>2</sup> (5500 kPa), todos los materiales en estudio sobrepasan este requisito, siendo el más reactivo la puzolana denominada PT.

Los resultados de la cal remanente para los diferentes materiales y las diferentes edades se muestran

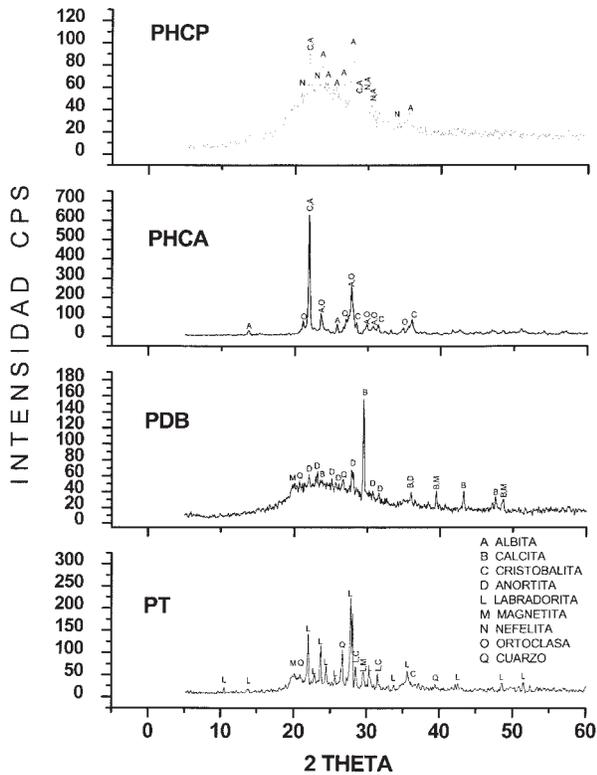


Fig. 1. Espectros del análisis de DRX de las puzolanas

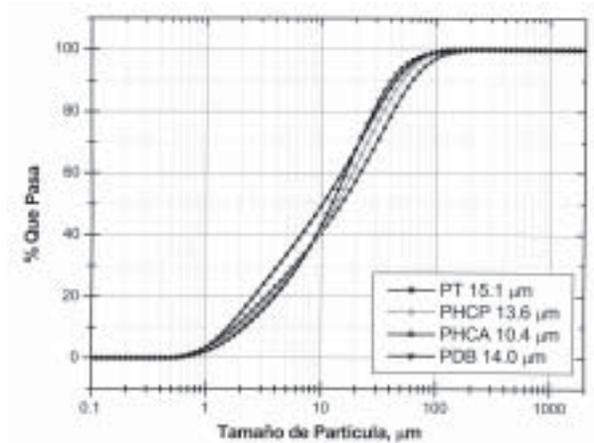


Fig. 2. Distribución de tamaño de partículas obtenidas por medio de equipo Malvern, Mastersize 2000.

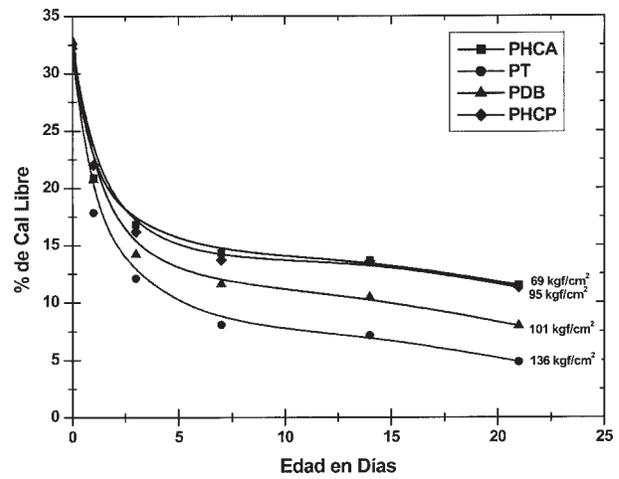


Fig. 3. % de cal remanente en pastas, obtenidas por el Método Franke Modificado conforme a ASTM C 311-93 y ASTM C 114-99

Tabla IV. Áreas superficiales analizadas por BET (Adsorción de nitrógeno)

Material	m <sup>2</sup> /g
PT	63.13
PDB	39.58
PHCA	8.83
PHCP	4.61

en la tabla VI; en la figura 3 se muestra el comportamiento gráfico, además, en la tabla VI se incluyen la ecuaciones correspondientes a las gráficas de la figura 3 y su coeficiente de correlación que representan la cinética de reacción puzolánica para las diferentes pastas. Como podemos ver en la figura 3, las tendencias corresponden a una curva potencial decreciente, si analizamos el factor de la potencia de cada una de las ecuaciones de los materiales vemos que existe una relación directa con su reactividad y con la portlandita, lo cual puede ser de gran utilidad para la evaluación de puzolanas, ya que podemos limitar este valor para los diversos materiales y correlacionar con la resistencia mecánica a la compresión.

Como era de esperarse, la producción de los C-S-H que son los responsables de la resistencia mecánica de los morteros se lleva a mayor velocidad en la puzolana PT, que es la que presenta mayor área superficial, teniendo aproximadamente la mis-

Tabla V. Proporciones para la elaboración de morteros y su resistencia a la compresión a los siete días

Material	Cantidad g	Ca(OH) <sub>2</sub> g	Arena g	Agua g	ce	Fluidez %	Esfuerzo kgf/cm <sup>2</sup>
PT	287.3	133.2	1198.9	319.6	0.760	113.5	136
PDB	272.5	133.4	1200.4	306.1	0.754	105.0	101
PHCP	280.5	133.3	1199.5	258.6	0.625	105.0	95
PHCA	289.6	133.2	1198.8	288.8	0.683	115.0	69

A/ce = Relación agua / cementante

Tabla VI. Cinética de reacción puzolánica en pastas cal-puzolana

Material	Edad (días)	% Cal	Ecuación
PT	0	31.68	$Y=16.004 X^{-0.3385}$ Cof. Corr.= 0.97
	1	17.86	
	3	12.09	
	7	8.05	
	14	7.14	
	21	4.85	
PDB	0	32.86	$Y=19.107 X^{-0.2563}$ Cof. Corr.= 0.98
	1	20.77	
	3	14.21	
	7	11.61	
	14	10.46	
	21	7.96	
PHCP	0	32.31	$Y=20.89 X^{-0.1927}$ Cof. Corr.= 0.98
	1	22.03	
	3	16.19	
	7	13.71	
	14	13.58	
	21	11.27	
PHCA	0	31.51	$Y=20.757 X^{-0.1817}$ Cof. Corr.= 0.99
	1	20.91	
	3	16.80	
	7	14.32	
	14	13.66	
	21	11.49	

ma composición química y fases reactivas que el resto de las puzolanas. Asimismo, podemos apreciar que las curvas de cal remanente presentan una tendencia similar y son congruentes con su resistencia mecánica. Cabe mencionar que la experimentación se realizó hasta 21 días de curado, y para esta fecha las curvas tienden a mantener entre sí el mismo comportamiento, es posible que la reacción puzolánica continúe a mucho menor velocidad y esté

limitada por el contenido restante de la matriz vítrea y las fases reactivas de las puzolanas.

## Conclusiones

Las puzolanas naturales son difíciles de evaluar debido a su variación mineralógica y morfológica, sin embargo, observamos que existe una relación directa entre el desarrollo de su resistencia mecánica a la compresión, su contenido de fase reactiva y su área superficial.

Con el análisis de los comportamientos cinéticos desarrollados en la reacción puzolánica de las pastas portlandita-puzolanas naturales, podemos generar límites para aceptar los materiales puzolánicos en la industria del cemento y del concreto. Es conveniente obtener para esto la curva del porcentaje de cal libre del valor frontera para la resistencia mínima a la compresión especificada por la norma ASTM C 618-89. Sin embargo, para la producción de cementos puzolánicos es necesario realizar pruebas adicionales para evaluar las repercusiones en la resistencia mecánica y en los tiempos de fraguado por el efecto del área superficial de la puzolana, ya que es necesario aumentar el consumo de agua para dar la fluidez de trabajo.

## Resumen

En esta investigación se caracterizaron cuatro diferentes materiales naturales de origen ígneo. Se determinó el índice de actividad puzolánica en sistemas puzolanas naturales-portlandita, utilizando para esto la resistencia mecánica a la compresión en cubos de morteros. Además, se evaluó la velocidad de reacción puzolánica, utilizando pastas hechas con las mismas proporciones que los morteros excepto la arena estándar, midiendo los cambios de concentración de la portlandita con respecto al tiempo. Esta información puede ser utilizada para desarrollar modelos de evaluación puzolánica.

**Palabras clave:** Puzolanas naturales, Portlandita, Actividad puzolánica, Fase reactiva.

## Abstract

This research covers the characterization of four natural pozzolan materials with igneous origin. The

pozzolanic activity index of natural pozzolan-portlandite system was determined using the compressive strength of mortar cubes. In addition, the rate of the pozzolanic reaction was assessed using for this purpose pastes with the same mix design that was used to make the mortars, except the Ottawa sand, measuring the portlandite concentration changes in respect with time. This information may be used to develop models for pozzolanic evaluation.

**Keywords:** Natural pozzolan, Portlandite, Pozzolanic activity, Reactive phase.

## Referencias

1. ASTM C 618-89. Standard Specification for Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Portland Cement Concrete. Section 4, Volume 4.01, 1989, pp. 296-298.
2. Revista "Construcción y Tecnología", Vol. XII, Núm. 135, agosto 1999, pp. 6.
3. V. M. Malhotra and Kumar Metha, "Pozzolanic and Cementitious Materiales", Gordon and Breach Publishers. 1996, preface.
4. V. S. Ramachandran, James J. Beaudain, "Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology", Principles, Techniques and Applications. Williams Andrew publishing, 2001, pp. 15.
5. V. M. Malhotra, A. A. Ramezani-pour, "Fly Ash in Concrete", Second Edition, CANMET, 1994, p. 20.
6. ASTM C 430-96. Standard Test Method for Fineness of Hydraulic Cement by the 45  $\mu$ m Sieve. Section 4, Volume 4.01, 2002, pp. 241-246.
7. ASTM C 114-00. Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement. Section 4, Volume 4.01, 2002, pp. 109-138.
8. ASTM C 311-93. Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use as a Mineral Admixture in Portland Cement Concrete. Section 4, Volume 4.02, 1993, pp. 192-197.
9. ASTM C 109-01. Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2 in. or 50 mm Cube Specimens). Section 4, Volume 4.01, 2002, pp. 83-88.
10. Kumhar Metha & Paulo J. M. Monteiro, "Concrete", IMCYC. 1998, pp. 228.
11. V.S Ramachandran, "Concrete Admixtures Handbook", Second Edition, Noyes, 1995, p. 670.
12. Ivan Odler, "Special Inorganic Cements", E & Fm Spon, 2000, pp. 150.
13. <http://mineral.galleries.com/minerals/silicate>