

DURABILIDAD DEL CEMENTO PORTLAND BLANCO ADICIONADO CON PIGMENTO AZUL ULTRAMAR

DURABILITY OF WHITE PORTLAND CEMENT BLENDED WITH ULTRAMARINE BLUE PIGMENT

CAROLINA GIRALDO

Grupo del Cemento y Materiales de Construcción - Universidad Nacional de Colombia cgiraldt1@unal.edu.co

OSCAR MENDOZA

Grupo del Cemento y Materiales de Construcción - Universidad Nacional de Colombia

JORGE IVÁN TOBÓN

Grupo del Cemento y Materiales de Construcción - Universidad Nacional de Colombia

OSCAR RESTREPO

Grupo del Cemento y Materiales de Construcción - Universidad Nacional de Colombia

JUAN CAMILO RESTREPO

Grupo del Cemento y Materiales de Construcción - Universidad Nacional de Colombia

Recibido para revisar Marzo 17 de 2010, aceptado Agosto 13 de 2010, versión final Agosto 24 de 2010

RESUMEN: El pigmento Azul Ultramar (AU) es un aluminosilicato polisulfurado de sodio que reacciona con el aluminato tricálcico (C_3A) y con el óxido de calcio (CaO) del cemento Portland blanco en presencia de agua, generando cantidades considerables de etringita a edad temprana y en menor proporción de tobermorita. Esta etringita primaria se presenta en forma de fibras no orientadas mejorando el desempeño mecánico de los morteros, y al mismo tiempo dejando pocas cantidades de C_3A disponible para la formación de etringita secundaria. En esta investigación se evalúa la durabilidad a diferentes edades de curado en morteros de cemento Portland blanco sustituidos por 0%, 10% y 20% de AU en peso, mediante pruebas de succión capilar y evaluación del cambio longitudinal de morteros expuestos a una solución de sulfato de sodio con una concentración del 5% (ASTM C1012). Los resultados evidencian una mayor resistencia a compresión y a flexión, una significativa disminución de la expansión y una reducción hasta del 800% de la absorción de agua en morteros con AU. Todo esto debido a la formación de las fases minerales adicionales (etringita primaria y tobermorita), las cuales fueron identificadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

PALABRAS CLAVE: Azul Ultramar, Durabilidad, Etringita, Succión Capilar, Resistencia mecánica, Cementos adicionados.

ABSTRACT: The Ultramarine Blue pigment (UB) is a sodium polysulfide aluminosilicate that reacts with the tricalcium aluminate (C_3A) of the white Portland cement in presence of water, generating considerable amounts of early ettringite and a lesser proportion of tobermorite. This early ettringite is presented in the form of non-oriented fibers improving the mechanical performance of mortars, and at the same time leaving little amounts of C_3A available for the formation of delayed ettringite. The durability of white Portland cement mortars substituted in 0%, 10% and 20% wt with Ultramarine Blue was evaluated in this research, through essays of capillary suction and evaluation of longitudinal change of mortars exposed to a sodium sulfate solution with a concentration of 5% (ASTM C1012). The results show a higher compressive strength and flexure, a significant reduction of expansion, and a reduction up to 800% of absorbed water in mortars with Ultramarine Blue, due to the formation of additional early ettringite and tobermorite, this phases by the electron scanning microscope (SEM) were observed.

KEYWORDS: Ultramarine Blue, Durability, Ettringite, Capillary Suction, Mechanical strength, Blended cements.

1. INTRODUCCIÓN

Se ha estudiado la interacción del pigmento Azul Ultramar con el cemento Portland, desde su efectividad como colorante [1] hasta su posible actividad puzolánica [2-3], obteniéndose que debido a su naturaleza de aluminosilicato polisulfurado de sodio ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_2$) reacciona en presencia de hidróxido de calcio y genera un cambio de iones [3], comportamiento similar al de una zeolita, reemplazando el sodio por calcio. Esta desintegración de la estructura produce la decoloración del pigmento AU y lo convierte en un Ultramar de calcio que es de color blanco [4].

Como adición activa, este pigmento, genera un aumento de resistencia a la compresión de los morteros adicionados con él. Los análisis mineralógicos muestran que el AU no se puede catalogar como una puzolana clásica porque posee una estructura cristalina, y la disminución del hidróxido de calcio al combinarlo con cemento no se traduce sólo en un aumento de la tobermorita, sino también de la etringita [3]. Precisamente el aumento de etringita y tobermorita es el foco central de este trabajo. Por comportarse como una puzolana, el AU favorece la formación de tobermorita, y por su condición de sulfato favorece la generación de etringita temprana por su reacción con el aluminato tricálcico (C_3A) presente en el cemento, por lo cual se supone que deja muy poco C_3A disponible para reaccionar posteriormente, disminuyendo la formación de etringita de edades tardías y mejorando la durabilidad de las mezclas ante el ataque de los sulfatos.

La etringita de edades avanzadas o etringita secundaria se forma por el ataque que sufre el cemento por los sulfatos presentes en el ambiente y es la responsable de muchas patologías del hormigón, debido a que su formación se da en cristales orientados, los cuales generan expansión y fisuración.

En esta investigación se evaluó la demanda de agua, la mineralogía, la resistencia a compresión y a flexión y la succión capilar de morteros de cemento blanco sustituido con 0%, 10% y 20%

de pigmento Azul Ultramar y curado en condiciones normales. Además, se determinó el cambio longitudinal en prismas de morteros con las mismas sustituciones pero sumergidos en una solución de sulfato de sodio.

2. EXPERIMENTACIÓN

Para la ejecución de este estudio se utilizó cemento Portland Blanco tipo I producido por Cementos Argos S. A., debido a su mayor contenido de aluminato tricálcico (C_3A) en comparación al cemento gris, convirtiéndose en el escenario más favorable para la degradación por la acción de sulfatos, pigmento Azul Ultramar U-301 producido por Nubiola Colombia Pigmentos S.A., aditivo superplastificante Pozzolith 460 de BASF Química y Sulfato de Sodio anhidro marca Merck S.A.

El desarrollo experimental se dividió en dos etapas, una primera etapa de caracterización de los materiales, donde se determinaron las características físicas, químicas y mineralógicas del cemento y el pigmento Azul Ultramar, por medio de técnicas como Fluorescencia de Rayos X (FRX) bajo la norma ASTM C 114 en pastillas de boruro de litio ($\text{B}_4\text{Li}_2\text{O}_7$) con un equipo ARL 8680s, Difracción de rayos X (DRX) en un equipo de referencia PANalytical X'Pert PRO MPD, en un intervalo 2θ entre 2° y 70° , con un paso de $0,02^\circ$ y un tiempo de acumulación de 30 s, y área superficial en un analizador automático de Fisisorción Gemini V 2380 con una desgasificación inicial de la muestra de $1\frac{1}{2}$ h en nitrógeno a 200°C , seguida de $1\frac{1}{2}$ h de vacío. Además, se realizaron ensayos sobre pasta y mortero, de la mezcla de cemento y pigmento, para determinar su consistencia normal de acuerdo con la norma ASTM C 187 [5], fluidez

de acuerdo con la norma ASTM C 1437 [6] y tiempo de fraguado de acuerdo con la norma ASTM C 191 [7] para cada una de las sustituciones de 0%, 10% y 20% de cemento por pigmento Azul Ultramar.

En la segunda etapa se realizaron paralelamente ensayos de resistencia a la flexión y a la

compresión sobre probetas prismáticas de acuerdo con la norma ASTM C 348 [8] y ASTM C 349 [9], cambio longitudinal de barras de mortero de acuerdo con la norma ASTM C 1012 [10] y succión capilar sobre cilindros; para determinar la cantidad de agua absorbida en los morteros se utilizó una metodología no estandarizada [11] que consiste en disponer los cilindros de mortero de 2 pulgadas de diámetro por 4 pulgadas de altura y curarlos en agua saturada con cal hasta la edad de ensayo deseada, luego de secarlos completamente en un horno se impermeabiliza la cara lateral con un hidrófugo comercial y por último se ponen sobre una esponja saturada con agua y se pesan con cierta regularidad para registrar la cantidad de agua absorbida por metro cuadrado de mortero en contacto con la esponja. Los cilindros se trabajaron por triplicado con cada porcentaje de sustitución de AU para obtener los resultados de absorción de agua promedio. Se evaluó la evolución de la absorción de agua durante 48 horas en morteros con sustituciones de 0%, 10% y 20% de pigmento Azul Ultramar por cemento Portland blanco tipo I y para 7 y 28 días de curado.

Por último, se realizaron observaciones en el Microscopio Electrónico de Barrido (*SEM*) JEOL JSM 5910LV con detectores *BES* (electrones retroproyectados), con una aplicación de 15kv para la generación de imágenes y a una distancia de trabajo de 10 mm sobre pastas expuestas para los diferentes porcentajes de reemplazo de pigmento Azul Ultramar.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se caracterizaron inicialmente los materiales utilizados para determinar sus principales características físicas, químicas y mineralógicas. En la Figura 1 se presenta el difractograma del pigmento azul, el cual muestra picos muy esbeltos y de gran intensidad, lo que indica que el pigmento está formado por partículas con estructura cristalina ordenada, además los picos permiten identificar el aluminosilicato polisulfurado de sodio ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_2$) y la caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), la cual no se alcanzó a

transformar completamente en la síntesis del pigmento.

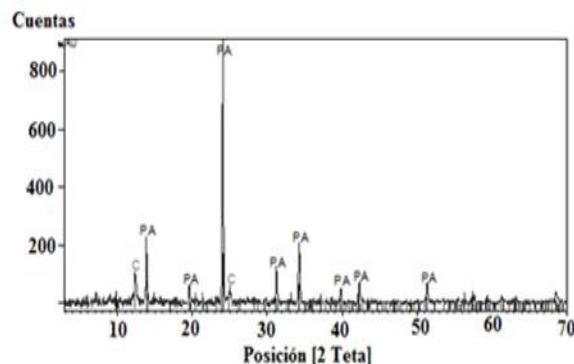


Figura 1. Difractograma del AU (PA: pigmento azul, C: caolinita)

Figure 1. XRD Pattern of AU (PA: Blue Pigment, C: Caolinite)

La Figura 2 presenta el difractograma del cemento blanco, en el cual se distinguen varios picos correspondientes a “minerales” como el silicato tricálcico (C_3S), silicato bicálcico (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A), yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y calcita (CaCO_3), componentes que certifican que el cemento utilizado es Pórtland blanco tipo I (cemento adicionado con caliza).

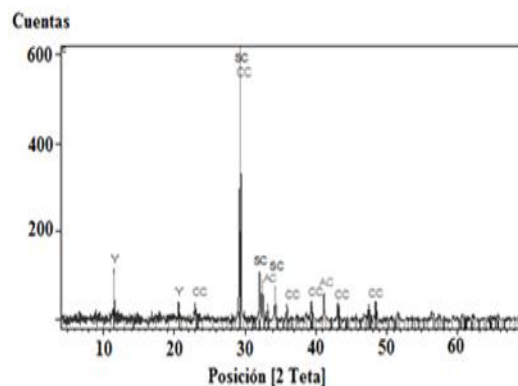


Figura 2. Difractograma del cemento (Y: yeso, CC: calcita, SC: silicatos de calcio, AC: aluminatos tricálcicos)

Figure 2. XRD pattern of cemet (Y: Gypsum, CC: Calcite, SC: Calcium Silicates, AC: Tricalcium Aluminates)

Los resultados obtenidos por Fluorescencia de Rayos-X (FRX) se presentan en la Tabla 1, los cuales muestran la composición del pigmento

y del cemento blanco, además, se está el valor del área superficial del pigmento azul que es aproximadamente 4 veces mayor que la del cemento blanco.

Tabla 1. Resultados de FRX para cemento y AU
Table 1. FRX results of cement and UB

Compuesto (%)	Cemento	Azul Ultramar
SiO ₂	15,83	39,18
Al ₂ O ₃	3,17	25,33
Fe ₂ O ₃	0,312	1,489
CaO	58,89	0,39
SO ₃	3,385	5,727
Na ₂ O	0,088	18,735
LOI	18,63	9,01
M.S.*	4,55	1,46
M.A.*	10,15	17,01
F.S.C.*	122	0,3
SSA* (cm ² /g)	1,3	4,2

LOI: pérdidas por ignición.

M.S: módulo de sílice.

M.A: módulo de alúmina.

F.S.C: factor saturación de cal.

SSA: Área superficial específica.

En la Tabla 2 se presentan los resultados de tiempos de fraguado y la relación agua/material-cementante (a/mc) para obtener la consistencia normal en las pastas. Además, la relación superplastificante/material cementante (sp/mc) para obtener la fluidez manteniendo una relación a/mc constante en morteros.

Se encontró que la demanda de agua crecía al aumentar el porcentaje de sustitución de cemento por AU. En las pastas fue necesario aumentar la relación agua/material cementante (a/mc) (Tabla 2) para obtener consistencia normal y para morteros la relación a/mc se mantuvo constante en 0,5 pero fue necesario agregar superplastificante para obtener la fluidez indicada por la norma. Esto se debe a que el AU tiene un área superficial (Tabla 1) casi cuatro veces mayor que el cemento, además al incrementarse la cantidad de sulfatos se aumenta la demanda de agua debido a que estos fijan una parte de ésta.

Tabla 2. Propiedades físicas del cemento con AU
Table 2. Physical properties of cement with UB

Reemplazo de AU (%)	Pastas		
	Tiempo de fraguado		Relación a/c
	TIF (min)	TFF (min)	
0	110	147	0,28
10	130	192	0,30
20	149	235	0,31
Reemplazo de AU (%)	Morteros		
	Relación a/c		Relación sp/mc
0	0,50		0,002
10	0,50		0,003
20	0,50		0,004

TIF: tiempo inicial de fraguado.

TFF: tiempo final de fraguado.

Los tiempos de fraguado para pastas sustituidas con AU (Tabla 2) se ven claramente afectados por la sustitución de pigmento, el tiempo inicial de fraguado aumenta aproximadamente un 18% para la sustitución de 10% AU y un 35% para la sustitución de 20% de AU, el tiempo final de fraguado aumenta aproximadamente un 31% para la sustitución de 10% AU y un 60% para la sustitución de 20% de AU, esto es debido a la naturaleza de sulfato del pigmento. Además, se evidencia un aumento en el tiempo de trabajabilidad (TFF – TIF) de las pastas con el aumento de la adición de pigmento azul.

En las Figuras 3, 4 y 5 se presentan las observaciones en SEM sobre pastas a 3 días de curado y con reemplazos de 0%, 10% y 20% de pigmento AU. En las micrografías se toma como convención E: Etringita, T: Tobermorita y P: Portlandita.

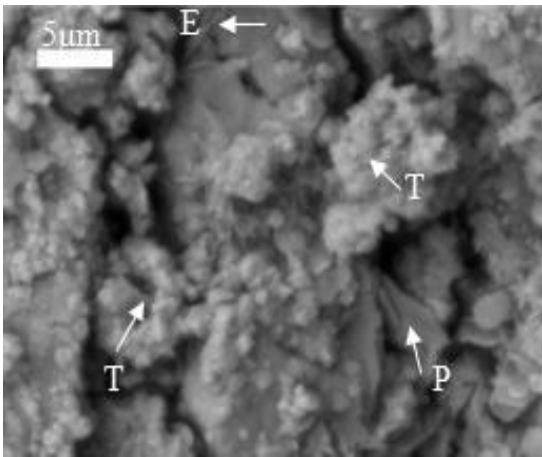


Figura 3. Imagen SEM de pasta de cemento blanco con 0%AU a 3000 X

Figure 3. SEM image of white cement paste with 0%AU a 3000 X

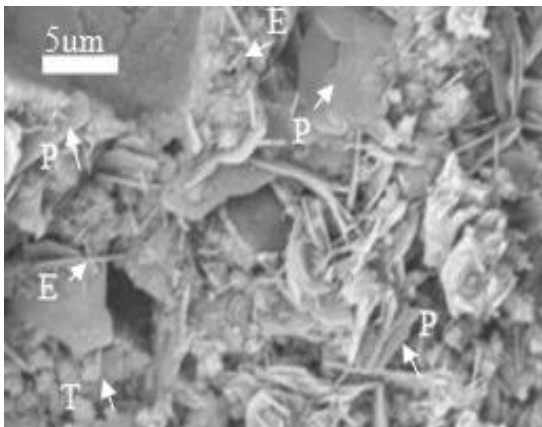


Figura 4. Imagen SEM de pasta de cemento blanco con 10%AU a 3000 X

Figure 4. SEM image of white cement paste with 10%AU a 3000 X

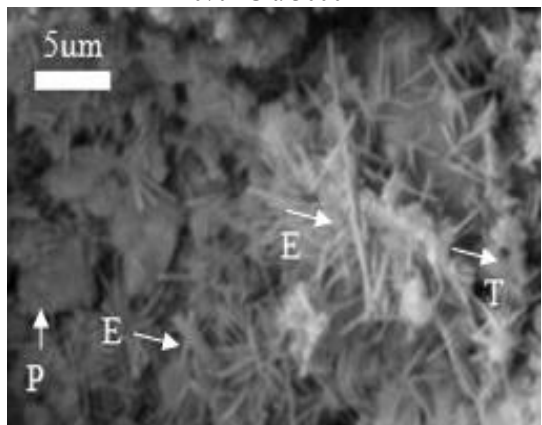


Figura 5. Imagen SEM de pasta de cemento blanco con 20%AU a 3000 X

Figure 5. SEM image of white cement paste with 20%AU a 3000 X

Las micrografías tomadas a 3 días de curado mediante SEM muestran que al aumentar el porcentaje de reemplazo de AU aumenta la cantidad de etringita presente en la estructura del cemento, y además ésta se presenta en forma de agujas no orientadas, haciendo un efecto puente o de costura entre las otras fases minerales.

Las Figuras 6 y 7 muestran las resistencias promedio a flexión y compresión para 1, 3, 7, 28, 56, 90, 120 y 150 días de curado.

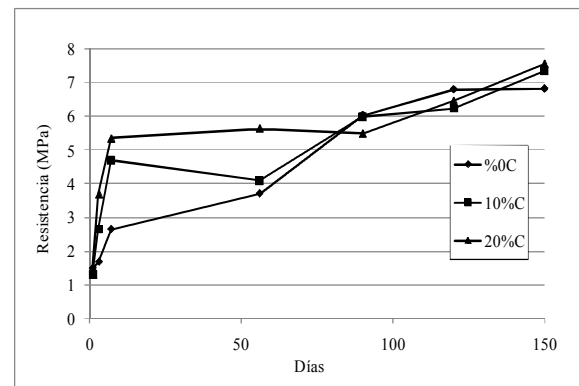


Figura 6. Resistencia a la flexión de prismas de mortero con AU

Figure 6. Flexural strength of mortar prisms with AU

Los resultados de resistencia a la flexión en condiciones normales de curado (Figura 6) muestran que los morteros sustituidos con AU presentaron mayores resistencias que la muestras control especialmente a edades tempranas, esto debido a la forma de agujas no orientada como se presenta la etringita.

La resistencia a la compresión, en condiciones normales de curado (Figura 7), aumenta con el porcentaje de sustitución de cemento por AU, para una misma edad, lo que indica que el pigmento AU actúa como una adición activa (puzolana), pero a partir del difractograma del AU (Figura 1) se observa que el pigmento tiene una estructura cristalina, lo cual es contrario a las puzolanas convencionales, las cuales generalmente se componen de fase amorfa y su actividad es función en buena medida de la cantidad de fase amorfa, lo que indica que el AU es una puzolana no convencional y que su reactividad está dada en función de su área superficial específica.

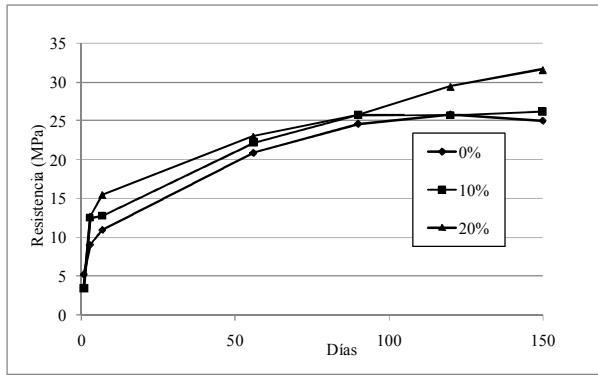


Figura 7. Resistencia a la compresión de prismas de mortero con AU

Figure 7. Compressive strength of mortar prisms with AU

En la Figura 8 se muestra el comportamiento del cambio longitudinal de barras de mortero sumergidas en una solución de sulfato de sodio, el control de longitud se realizó a 0, 7, 21, 28, 35, 42, 49, 56, 63, 84, 98 y 150 días de curado en sulfatos.

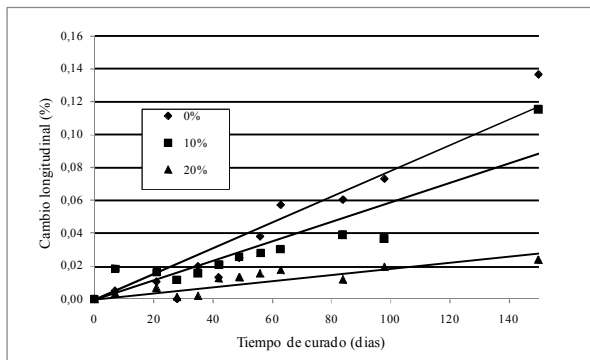


Figura 8. Cambio longitudinal por exposición a sulfato de sodio

Figure 8. Length change by exposure to sodium sulfate

Luego de 150 días de exposición a sulfato de sodio las probetas sustituidas con AU mostraron una expansión significativamente menor que las probetas control de sólo cemento blanco. Las probetas sustituidas con un 20% de AU presentaron 7 veces menos de expansión longitudinal en promedio que la muestra control, para la misma edad, resultado congruente con el hecho de que el pigmento Azul Ultramar favorece la generación de etringita temprana por su reacción con el aluminato tricálcico (C_3A) presente en el cemento, y al mismo tiempo deja muy poco C_3A disponible para reaccionar a

edades avanzadas, disminuyendo la formación de etringita de edades posteriores y aumentando la durabilidad.

En las Figuras 9 y 10 se presenta la evolución del agua absorbida por succión capilar con el tiempo para muestras con 7 y 28 días de curado normal.

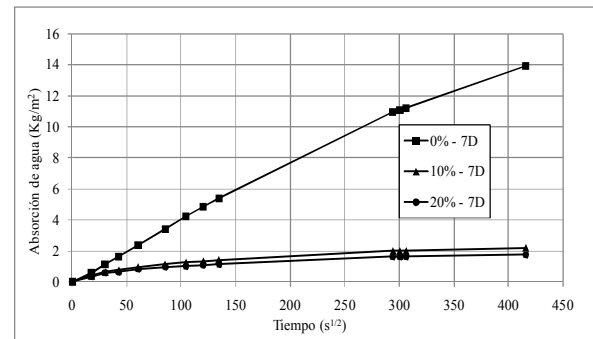


Figura 9. Absorción de agua a 7 días de curado

Figure 9. Water absorption after 7 days of curing

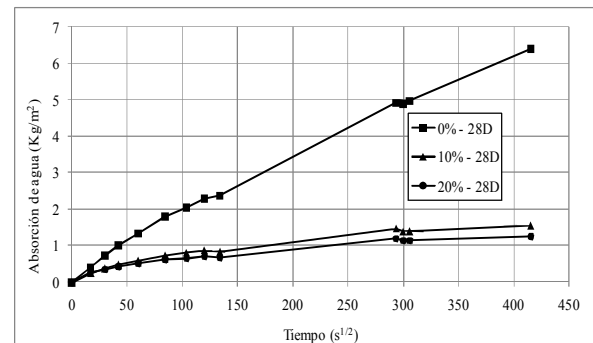


Figura 10. Absorción de agua a 28 d de curado

Figure 10. Water absorption after 28 days of curing

Los ensayos de succión capilar tanto para 7 como para 28 días de curado mostraron que a mayor sustitución de cemento por AU, menor es la cantidad de agua absorbida por succión capilar, teniendo que a las 48 horas de ensayo el agua absorbida por las muestras con 20% de AU absorbieron alrededor de siete veces menos agua que las muestras de control de sólo cemento blanco, esto debido a la densificación de la matriz del cemento por la formación de etringita no orientada junto con tobermorita, las cuales hacen la estructura interna del cemento más densa, debido a que en los espacios entre agujas de etringita se forma tobermorita, la cual hace los poros de la estructura interna del cemento más pequeños y aumenta su durabilidad.

CONCLUSIONES

- La sustitución de cemento por AU favorece la generación de etringita y tobermorita a edades tempranas. Esta etringita en forma de agujas no orientadas mejora la resistencia a la flexión, además, deja poco C_3A disponible para la generación de etringita secundaria, aumentando así la resistencia a la expansión por ataque de sulfatos y por lo tanto la durabilidad del cemento.
- La formación de etringita y tobermorita densifica la matriz del cemento, lo que genera una disminución en su porosidad total que se traduce en la disminución del agua absorbida por succión capilar y por lo tanto un aumento en la durabilidad del cemento.
- Los morteros sustituidos con AU presentan un mayor consumo de agua debido a que el AU tiene un área superficial casi cuatro veces mayor que la del cemento.
- A mayor sustitución de AU se presenta un aumento de los tiempos de fraguado debido a la naturaleza de sulfato del pigmento, el cual actúa como retardante del fraguado.
- Aunque el AU no tiene la estructura convencional de una puzolana (amorfa), éste se comporta como una adición activa, aumentando la cantidad de tobermorita y de etringita y como consecuencia aumentando la resistencia a la compresión tanto con la edad como con el porcentaje de sustitución, lo que indica que el pigmento AU es una puzolana no convencional.
- Aunque seguramente el sodio presente en el AU quede fijado en las nuevas fases minerales formadas es importante definir la potencialidad de que se presente la reacción álcali-sílice entre los áridos y el cemento con esta adición al momento de fabricar hormigones.

REFERENCIAS

[1] MORALES J. G. Estabilización del Pigmento Azul Ultramar en el Cemento Pórtland Blanco. [Tesis de Maestría] Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Minas, 74, 2007.

[2] KROONE, B. The Reaction Between Portland Cement and Ultramarine Blue.

Chemistry and Industry. Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Vol. 2, 287-288, 1968.

[3] GIRALDO, C. Estudio del efecto puzolánico del pigmento azul ultramar en el cemento portland. [Tesis de Maestría]. Medellín, Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Minas, 2008. pp. 63.

[4] RESTREPO J. C. Fabricación de hormigones pigmentados con Azul Ultramar. Medellín, [Tesis de Maestría]. Medellín, Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Minas, 2004. pp. 213.

[5] ASTM C 187. Standard Test Method for Normal Consistency of Hydraulic Cement. American Society for Testing and Materials. USA, 1998.

[6] ASTM C 1437. Standard Test Method for Flow of Hydraulic Cement Mortar. American Society for Testing and Materials. USA, 2001.

[7] ASTM C 191. Standard Test Method for Time Setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle. American Society for Testing and Materials. USA, 2002.

[8] ASTM C 348. Standard test method for flexural strength hydraulic cement mortars. American Society for Testing and Materials. USA, 2002.

[9] ASTM C 349. Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using Portions of Prisms Broken in Flexure). American Society for Testing and Materials. USA, 2002.

[10] ASTM C 1012. Standard Test Method for Length Change of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution. American Society for Testing and Materials. USA, 2002.

[11] UNE: PrUNE 83.982: Durabilidad del hormigón. Determinación de la absorción de agua por capilaridad del hormigón endurecido, Método Fagerlund de 2007.