CEMENTOS TERNARIOS FILLER CALCÁREO Y PUZOLANA NATURAL

Vulcano Olivia
Facultad de Ingeniería, UNCPBA | Olavarría, Argentina | olivulcano@gmail.com

Montani Lucía
Facultad de Ingeniería, CIFICEN (UNCPBA-CICPBA-CONICET) | Olavarría, Argentina | lumontani2@gmail.com

Irassar, Edgardo Fabián
Facultad de Ingeniería, CIFICEN (UNCPBA-CICPBA-CONICET) | Olavarría, Argentina | firassar@fio.unicen.edu.ar

Resumo

Este trabalho estude as possíveis combinações de materiais cimentícios suplementares (MCS) de baixo impacto ambiental, como filler calcário e vidro vulcânico natural disponível no sul da Cordilheira dos Andes, Argentina. São analisadas misturas alternativas com até 50% de substituição por MCS, contribuindo para a redução do fator clínquer para 50%, a diminuição das emissões de CO_2 e a redução dos custos associados à sua produção. As propriedades analisadas incluem a fluidez, a resistência à compressão e a expansão em solução de sulfatos, com o objetivo de comparar a eficácia dos cimentos compostos em relação ao cimento Portland convencional. Foram obtidos excelentes resultados em termos de fluidez da argamassa e resistência ao ataque externo de sulfatos (AES), porém ainda são necessárias melhorias no desenvolvimento da resistência à compressão em idades iniciais.

Palavras-chave: Cimento Portland; Filler calcário; Vidro vulcânico; Durabilidade; Resistência à compressão.

ABSTRACT

The paper studies the possible combinations of low environmental impact supplementary cementitious materials (SCMs), such as limestone filler and natural volcanic glass available in the southern region of the Andes Mountains, Argentina. Alternative mixtures with up to 50% replacement with SCMs are analyzed, contributing to the reduction of the clinker factor to 50%, the decrease in CO_2 emissions, and the reduction of production costs. The analyzed properties include fluidity, compressive strength, and expansion in sulfate solution, in order to compare the effectiveness of blended cements against conventional Portland cement. Excellent results were obtained in terms of mortar fluidity and resistance to external sulfate attack (ESA), but improvements are needed in the development of early-age compressive strength.

Keywords: Portland cement; Limestone filler; Volcanic glass; Durability; Compressive strength.

1 INTRODUÇÃO

La industria del cemento es una de las principales emisoras de CO_2 a nivel mundial. Las emisiones están estrechamente relacionado con la elaboración del clínker. Entre las estrategias para disminuir estas emisiones, la reducción del factor clínker consiste en disminuir su proporción en la composición del cemento mediante el uso de MCS. Para que los MCS sean aplicados a escala de mercado y tengan un impacto significativo en la mitigación del cambio climático, es necesario introducir materiales regionales con volumen disponible, de bajo costo y con baja energía incorporada. Las puzolanas naturales basadas en vidrios volcánicos y tobas son MCS con una excelente durabilidad y sostenibilidad y, al igual que el filler calcáreo, solo requieren de procesos mínimos como la molienda. En Argentina, las puzolanas son una solución para la región andina.

El filler puede mejorar el empaquetamiento de las partículas, causando la dispersión de los granos de cemento y aumentando la velocidad de hidratación del cemento portland con un mejor desarrollo de las resistencias iniciales (Marchetti, 2017; Panesar, 2020). Por otro lado, genera un efecto de dilución al disminuir la cantidad de clinker disponible para producir C-S-H, lo que provoca una pérdida de resistencia a edades avanzadas. Por otro lado, las puzolanas naturales tienen capacidad de formar compuestos de hidratación con propiedades cementantes pero su reacción es lenta, lo que implica una mayor evolución de la resistencia a largo plazo. Así, el uso conjunto de ambos MCS podría lograr que parte del efecto de dilución provocado por el filler calcáreo sea compensado con la acción de la puzolana.

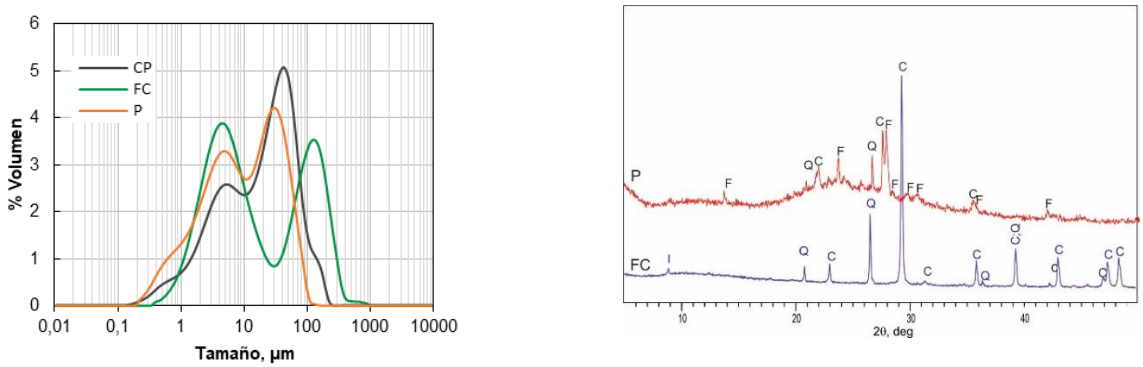
2 MATERIALES

Cemento (CP): Es un cemento portland clasificado como CPN40ARSsegún IRAM 50001, Tipo V según ASTM C150 y CP I-40 -RS según NBR 16697. Su composición mineralógica fue 55.7% C_3S, 16.4% C_2S, 3.5% C_3A y 14.5% C_4AF, con 2.5% de filler calcáreo como componente minoritario. La densidad es 3.14 g/cm^3, la superficie específica Blaine (SS) es 295 m^2/kg y la curva fraccional del tamaño de partículas (PSD) se ilustra en la Figura 1a. La expansión según la Norma ASTM C452 fue de 0.014% a 14 días verificando su condición de altamente resistente a los sulfatos según ASTM C150 (expansión<0.04%).

Filler calcáreo (FC): está compuesto por calcita y cuarzo como principal impureza e illita en baja proporción (Figura 1b). La densidad fue 2.7 g/cm^3, la SS-Blaine 451 m^2/kg y la curva PSD fue bimodal (Figura 1a).

Puzolana (P): es un vidrio volcánico de Zapala, Neuquén, Argentina. Su composición química mostró un alto contenido de sílice (68.19%), un 14.11% de aluminio, bajo contenido de hierro (2.54%) y una elevada proporción de álcalis totales (7.33%). La curva PSD presentó una distribución bimodal (Figura 1a). La densidad fue 2.44 g/cm^3 y la SS-Blaine de 471 m^2/kg. El difractograma de rayos X (Figura 1b) revela un alto porcentaje de vidrio (domo en el rango 18 a 32 de 2θ), y algunos compuestos cristalinos como cuarzo, feldespatos y pequeñas cantidades de cristobalita. El requerimiento de agua fue bajo (101%, según IRAM 1654-1), el ensayo de Frattini (EN 196-5) fue positivo a los 14 días, y el agua combinada de la norma ASTM C1897 fue de 5.0%.

Figura 1: a) Curva de distribución del tamaño de partículas (PSD) y b) DRX del filler calcáreo y puzolana natural



a) b)

Cementos estudiados: La composición de los 9 cementos (Figura 2) son con distinto porcentaje de reemplazo en peso por FC y P, teniendo en cuanta que CP tiene 2.5% de filler calcáreo incorporado.

3 METODOLOGÍA DE ENSAYO

La resistencia a compresión (RC) se evaluó según la norma IRAM 1622 (EN 196-1) y los resultados informados a 2, 7, 28 y 90 días corresponden al promedio de seis determinaciones. Previo al llenado de los moldes, la fluidez se evaluó en la mesa de asentamiento (25 golpes en 15±1 s) como el promedio de cuatro medidas ortogonales del diámetro del mortero extendido. Para los morteros se utilizó una relación arena/ material cementante (A/mc) =3 y relación agua/ material cementante (a/mc) =0.5.

La expansión de barras de morteros expuestas a una solución de Na_2SO_4 al 5% se realizó según la norma ASTM C1012. En estos morteros se utilizó una relación A/mc=2.75 y relación a/mc requerida por cada cemento para obtener una fluidez equivalente al mortero con CP y a/mc 0.485. Los límites de expansión establecidos en las normas ASTM para clasificar el cemento como altamente resistente a los sulfatos (ARS) son 0.05 y 0.10% a los 6 y 12 meses, respectivamente.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 FLUIDEZ DEL MORTERO IRAM 1622

La Figura 3 muestra la fluidez de los morteros con proporciones variables de FC, agrupados según el contenido de P (0%, 15% y 30%). La fluidez aumentó ligeramente al incorporar bajos reemplazo (12.5%) de FC. La mejora se atribuye a que las finas partículas del filler (ver Figura 1a) rellenan los espacios entre las gruesas partículas del CP, aumentado el agua libre y el espesor de la película de agua (WFT) que rodea las partículas reduciendo la fricción interparticular (Marchetti, 2017; Panesar, 2020). Sin embargo, para 20% de FC la fluidez

se redujo y atribuye al incremento de superficie específica y reducción de WFT alrededor de las partículas. El mortero con 15% de P mostró una fluidez ligeramente mayor en comparación con el CP, que también se atribuye al efecto de relleno de las partículas de P (más finas que CP). Sin embargo, al añadir FC en proporciones crecientes de 12.5% y 20%, la fluidez disminuyó. Esto puede ser causado por el exceso de partículas finas (FC y P) que aumentan la superficie específica del conjunto granular. Finalmente, los morteros con 30% de P tuvieron una fluidez inferior al CP, que se redujo al incrementar el contenido de FC.

Figura 2: Composicion de los cementos en estudio y clasificación según la norma IRAM 50000-2024

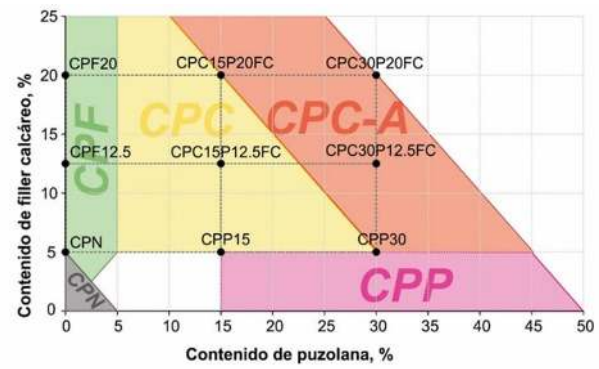
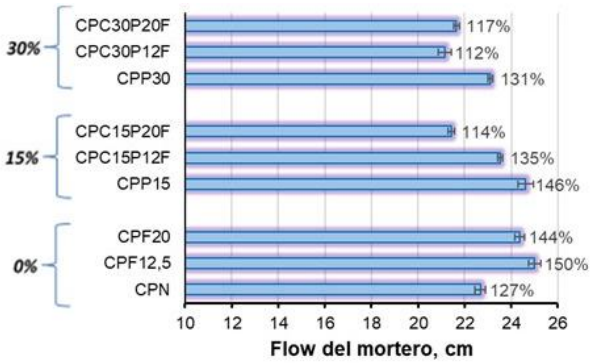


Figura 3: Fluidez de los morteros

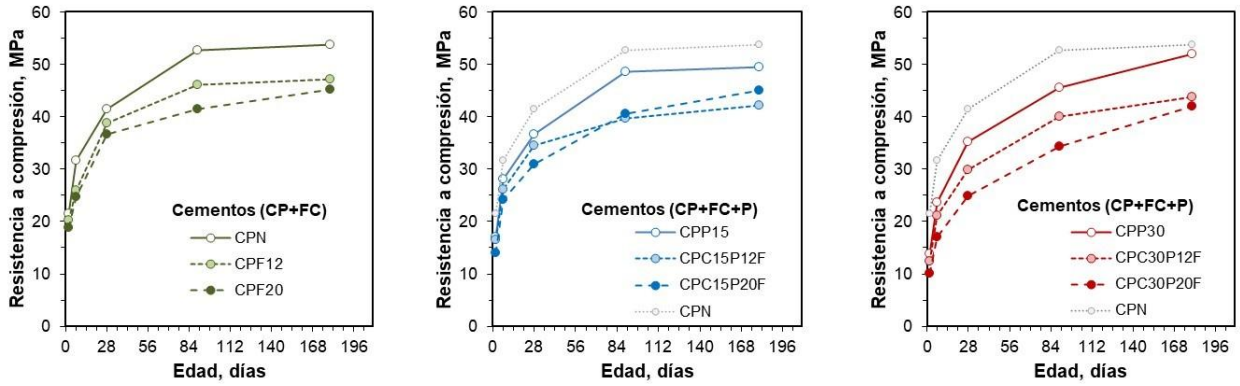


4.2 RESISTENCIA A COMPRESIÓN

La RC de los morteros agrupados según el contenido de puzolana hasta 180 días se muestra en la Figura 4. En los morteros con FC (0%P - Figura 4.a) la RC disminuyó al aumentar el reemplazo de FC a 20%. No se observó una estimulación en la hidratación inicial del clinker, dominando el efecto de dilución provocado por el FC, con una PSD inadecuada para promover el efecto de relleno y nucleación heterogénea (John, 2018).

Los cementos con 15% y 30% de P (Figura 4.b y 4.c), presentaron RC inferiores al CP para todas las edades. La RC fue menor al incrementar el contenido de FC al 20% debido al efecto de la dilución. A los 2 días, la RC supero los 10 MPa, pero a los 28 días no alcanzaron la RC para ser clasificados en la misma clase (40MPa). A los 180 días, todos alcanzaron una RC superior a 40 MPa. La RC inicial depende principalmente del contenido de CP debido al insignificante aporte de la P por su lenta reactividad; a largo plazo la RC aumento debido a la generación tardía de productos de hidratación (Zito, 2022). Los cementos con 15% de P, aquellos con 30% mostraron un mayor aporte en la RC tardía debida a la reacción puzolánica.

Figura 4: Evolución de la resistencia a compresión de los morteros de cementos estudiados

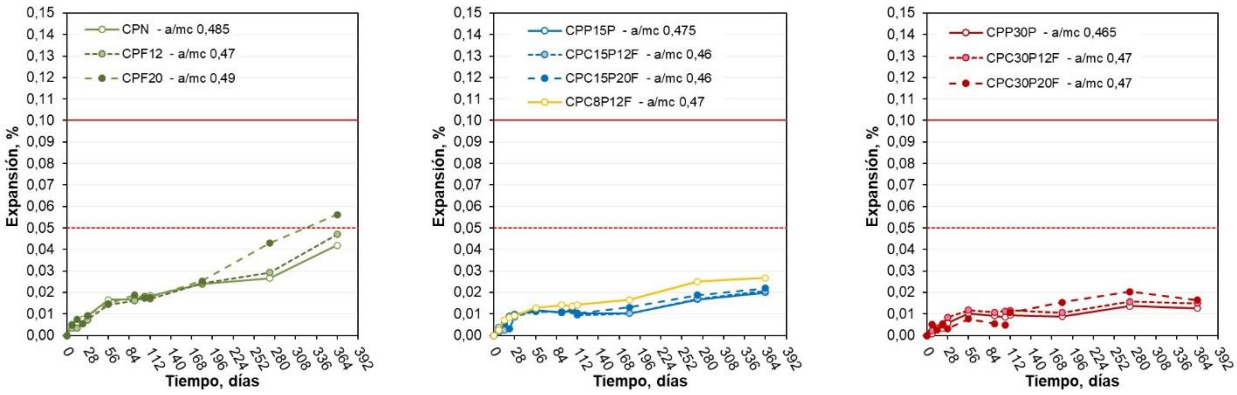


a. 0% puzolana a. 15% puzolana a. 30% puzolana

4.3 EXPANSIÓN EN SOLUCIÓN DE SULFATOS

La Figura 5 muestra la expansión de las barras hasta los 365 días para los distintos cementos estudiados, agrupados según el contenido de puzolana (0%, 15% y 30%), y en la misma se indica la relación a/mc requerida por cada cemento para obtener una fluidez equivalente al mortero con CP y a/mc 0.485. El cemento CP cumple con los límites de expansión de la norma a los 6 y 12 meses, reafirmando su condición ARS. En los cementos con FC (CPF12 y CPF20 – Figura 5.a), el aumento de FC incrementó ligeramente la expansión después de los 6 meses y puede atribuirse a que mayor porcentaje de FC puede generar una matriz más porosa que facilita la difusión de sulfatos hacia el interior del mortero. Sin embargo, en ningún caso superaron los límites de 0.05 y 0.10% a los 6 y 12 meses, respectivamente, indicando que los mismos son ARS. En los cementos con 15%P (Figura 5.b) y 30%P (Figura 5.c), la incorporación de P redujo la expansión en comparación con la del CP. Para ambos porcentajes de P, la expansión fue menor al límite para ser considerados como ARS, y la incorporación de 12.5% y 20% de FC (Figura 5.b y 5.c) resultó indiferente en la expansión. Indicando que los CPC también son ARS. Esta mejora se atribuye a que la P reduce la cantidad de CH en la mezcla, que es necesario para formar los compuestos expansivos, y los productos de hidratación adicionales disminuyen la porosidad y la permeabilidad.

Figura 5: Expansión de los cementos en solución de Na_2SO_4 al 5%



a. 0% puzolana a. 15% puzolana a. 30% puzolana

5 CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos permiten concluir que:

Fluidez: el contenido de filler calcáreo tuvo una menor influencia, mientras que el contenido de puzolana natural mostró una incidencia ligeramente mayor.

Resistencia a compresión: el filler calcáreo, en las proporciones utilizadas, no mostró mejoras significativas sobre la resistencia en edades tempranas, mientras que la puzolana contribuye al incremento de la resistencia a largo plazo.

Resistencia a los sulfatos: Todos los cementos cumplen con los límites de 0.05 y 0.10% a los 6 y 12 meses, respectivamente, indicando que los mismos son altamente resistente a los sulfatos. El uso de vidrio volcánico (P) demostró mejoras frente al ataque externo de sulfatos registrando expansiones menores a las obtenidas con el cemento CP. La incorporación de filler calcáreo causó una mayor expansión que la del CP, pero en los cementos con P, la acción puzolánica de P fue capaz de mitigar el efecto de dilución del FC.

Las combinaciones de filler calcáreo y la puzolana permiten desarrollar cementos compuestos con propiedades mecánicas y resistencia a los sulfatos equivalentes contribuyendo a la reducción del contenido de clinker en los cementos. Para lograr una reducción del factor clinker del 50%, se requieren de medidas adicionales como el uso de dispersantes que reduzcan la relación agua/cemento junto con un diseño de molienda de lo MCS que permita una mayor hidratación temprana del clinker.

REFERÊNCIAS

JOHN, V. M.; DAMINELI, B. L.; QUATTRONE, M.; Pileggi, R. G. Fillers in cementitious materials—Experience, recent advances and future potential. **Cement and Concrete Research**. 114. 2018. p 65-78. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.09.013

MARCHETTI, G.; RAHHAL, V.; IRASSAR, E. Influence of packing density and water film thickness on early-age properties of cement pastes with limestone filler and metakaolin. **Materials and Structures**. 50. 2017. https://doi.org/10.1617/s11527-016-0979-1

PANESAR, D. K.; ZHANG, R. Performance comparison of cement replacing materials in concrete: Limestone fillers and supplementary cementing materials – A review. **Construction and Building Materials**, 251. 2020. p 118-866. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118866

VULCANO, Olivia. Cemento con puzolana y filler: resistencia y durabilidade. Tesis de grado en ingenieria civil, Facultad de Ingeniería UNCPBA, Olavarria, Argentina. 2024. https://www.ridaa.unicen.edu.ar/collections/cac6995c-814e-4abb-8f99-5b527e4f3386

ZITO, S.; LEMMA, R.; CASTELLANO, C.; DONZA, H.; LOCATI, F.; IRASSAR, E.; MARFIL, S.; RAHHAL, V. Análisis de la reactividad puzolánica de vidrios volcánicos naturales. **Memorias del X Congreso Internacional y 24ª Reunión Técnica AATH**. Buenos Aires, Argentina. 2022. p. 141–148. ISBN 978-987-47035-6-9