



FIG. 6 Imágenes de rayos "X" de una muestra de concreto con aire preparado con una relación de agua/cemento mayor

LA INFLUENCIA DE UNA CENIZA PULVERIZADA, RESULTANTE DE LA COMBUSTION DEL PETROLEO SOBRE LA RESISTENCIA DEL CONCRETO A CORTO Y LARGO PLAZO

J.G. CABRERA* Y C. PLOWMAN**

RESUMEN

Se presenta un estudio de la resistencia temprana y a largo plazo de revolturas de concreto preparadas con cuatro cenizas británicas resultantes de la combustión del petróleo pulverizadas, usadas como sustituto parcial del cemento portland normal. Los mecanismos y reacciones responsables de los cambios en la resistencia a la compresión no-confinada, fueron estudiados por DRX (Difracción de Rayos "X") del C_3A y del C_4AF extraídos del cemento portland normal e hidratados con CPP (Ceniza resultante de la combustión de petróleo) y con cuarzo inerte molido. Se muestra que con la sustitución de ceniza (de los tolvas) por cemento hasta en un 30% resultan resistencias más altas a largo plazo (91 días) comparadas con concretos sin CPP. La CCP 2 condicionada, se desarrolló pobremente en comparación con las muestras de central, cemento-concreto. Las cenizas obtenidas directamente de la tolva resultaron con altas resistencias iniciales a porcentajes variables de sustitución. Se propone que el mecanismo por el cual cambia la resistencia, esta formado por dos mecanismos: a) un efecto físico que depende de la forma y superficie específica de la CPP y b) un efecto químico que consiste de dos reacciones distintas: Primero, un retraso en la hidratación del C_3A y C_4AF que efectivamente reduce el calor de hidratación y fomenta la formación de silicatos hidratados, y 2da. una reacción propiamente puzolánica la cual fue detectada tan pronto como es la edad de tres días mediante el uso del Microscopio Electrónico de Barrido. (MEB).

* Instructor en el departamento de Ingeniería Civil de la Universidad de Leeds, R. U. y

** Científico de la Central Electricity Generating Board, Región Noreste, en el departamento de Servicios Científicos, Gran Britania.

INTRODUCCION

El uso de ceniza resultante de la combustión de petróleo, pulverizada (CPP) como sustituto parcial del cemento portland para la fabricación de concreto, data desde antes de 1914 (1), aunque las investigaciones sobre las CPP y el concreto - CPP empezaron seriamente alrededor de 1942 (2). Hoy en día el uso de la CPP en concreto es todavía muy limitado, especialmente en el Reino Unido, donde no más del 1% de la producción total de CPP es utilizada como sustituto parcial del cemento portland. Para finales de este siglo el carbón jugará un papel preponderante en la producción de energía, ya que comprende cerca del 80% de las reservas energéticas mundiales, de esa cantidad 70,000 millones de tons. solo en Europa Occidental (3). Esto parece aclarar entonces que la CPP se convierte en una fuente abundante para ser usada como material puzolánico, especialmente para la sustitución del cemento, el cual como es sabido, requiere de altos niveles de energía para su producción.

La literatura consigna información concerniente a la influencia de la CPP en las propiedades del concreto relacionada en su mayoría con la medición de las propiedades físicas. El mecanismo mediante el cual la CPP altera las propiedades ingenieriles del concreto, no están realmente definidas, de aquí que se encuentren contradicciones en la literatura.

Este trabajo presenta un estudio limitado sobre la influencia de la CPP de cuatro estaciones generadoras de energía eléctrica en las propiedades del concreto. El cemento portland normal fue reemplazado por un 15, 30 y 45% de cada CPP y se hicieron las mediciones de la resistencia a la compresión no confinada, hasta los 91 días. La influencia de la CPP en el proceso de hidratación, se estudió solamente con referencia a los procesos de hidratación del C₃A y C₄AF. Se explica la metodología usada y se hacen interpretaciones a la luz de los resultados físicos y químicos obtenidos.

PROPIEDADES INGENIERILES DEL CONCRETO - CPP

Las propiedades que son de importancia para la evaluación de los concretos con CPP son: manejabilidad, resistencia, flujo plástico, contracción por fraguado y durabilidad. Diferentes autores han reportado algunos resultados contradictorios para la misma propiedad. Con relación a la manejabilidad, por ejemplo, la mayoría de las publicaciones (v. gr. 4, 5) convienen que la CPP mejora la manejabilidad del concreto cuando ha sido seleccionada apropiadamente, sin embargo no hay un acuerdo de cuales propiedades deberán ser medidas para seleccionar el material usado como CPP. Scholtz (5), por ejemplo, recomienda la selección de CPP en términos de la superficie específica, mientras que algunas normas (6) recomiendan el uso del tamaño de la partícula. Aparentemente se implica que a mayor finura de la ceniza, mejor será la manejabilidad del concreto. Este concepto no significa que esté aprobado, ya que implicaría que a mayor finura de la ceniza, más alta la resistencia del concreto. Algunos autores han reportado que no hay relación entre la finura y la resistencia (7, 11). Cabrera

y Gray (7) mostraron que las cenizas de alta superficies específica pueden no necesariamente estar finamente molidas, ya que son las partículas carbonosas -- irregulares las que contribuyen grandemente a dar la superficie específica.

La resistencia de los concretos con CPP, ha sido estudiada y reportada por muchos investigadores. La mayoría de los reportes se refieren a los efectos benéficos a largo plazo de la CPP, basados en la idea aceptada de que la reacción de la CPP con el cemento es la de una puzolana, v. gr. la reacción de la sílica y la alúmina solubles de la CPP con el hidróxido de calcio, producido por la hidratación de los silicatos de calcio en el cemento, para formar silicatos y aluminatos de calcio hidratados. Sin embargo, existen todavía algunas publicaciones que indican que los concretos con CPP no alcanzaron la resistencia de los especímenes de control de concreto-cemento aún a los 5 años de edad (9). Con respecto a la resistencia a corto plazo existe todavía gran controversia. Algunos autores reportan resistencias mejoradas mientras que otros resistencias inferiores (5, 9, 10, 11, 12). Aquí nuevamente las contradicciones tienen su origen en el hecho de que no hay un acuerdo de como las propiedades de la CPP -- deberán ser medidas para calificarla como un material adecuado. Además, no hay un acuerdo en relación con el diseño actual de la dosificación del concreto (10, 13, 14).

Existe un acuerdo general en relación con la influencia de la CPP en las propiedades de flujo plástico y contracción por fraguado del concreto. Scholtz (5) indicó que usando las CPPs con áreas de superficie específicas entre 1.2 a 1.3 m²/gr., el flujo plástico y la contracción por fraguado fueron reducidas en un 20%, mientras Ryan (15) reporto reducciones hasta del 30% de la contracción por fraguado medidas en concreto simple.

Hay un acuerdo generalizado que los concretos con CPP presentan permeabilidades mas bajas que sus muestras de control de concreto - cemento portland. Este solo hecho a sido usado para explicar la mejoría de la resistencia del concreto con CPP al ataque de sulfatos. Davis (16) midió la permeabilidad de concreto simple y con CPP donde la CPP reemplazó el 30% del cemento; la permeabilidad se redujo a 1/5 de la permeabilidad del concreto simple, por lo tanto reduciendo la penetración de soluciones potencialmente perjudiciales. Dikeou (17) reportó mejorías en la resistencia del concreto con CPP al ataque de sulfatos y mostró que la efectividad de la CPP en la mejoría de la resistencia al ataque de los sulfatos aumentaba con la severidad a la exposición a los sulfatos.

MECANISMOS DE LA REACCION CEMENTO - CPP

Las reacciones puzolánicas son los mecanismos conocidos que ocurren entre la CPP y el cemento en presencia de agua. Los cambios en la propiedades del concreto producidos con CPP han sido invariablemente interpretados usando las propiedades puzolánicas de la CPP. Minnick (18) y Plowman (19) han sintetizado algunas de las posibles reacciones del sistema agua-cemento-CPP y Jambor (20) Raask and Bhaskar (21), Shikami (22), entre otros han propuesto métodos pa

ra evaluar la actividad puzolánica de a CPP ya sea por la medición de la sílica liberada o por la reducción de hidróxido de calcio generado por la hidratación del cemento. Mientras que estos métodos han dado resultados satisfactorios para condiciones particulares, su uso general no está garantizado. Existen todavía algunas preguntas que no han sido contestadas, por ejemplo ¿Cuándo se realiza la reacción puzolánica entre el cemento y la CPP? Varios investigadores han intentado contestar esta pregunta pero la información que han publicado es inconsistente. Guillaume, por ejemplo llegó a la conclusión que la reacción entre el cemento y la CPP empieza a una edad cercana a 14 días (23) mientras Venaut (24) estableció que la reacción puzolánica no se detecta antes de 28 días.

Esto significa que en lo referente al mecanismo o a los mecanismos de reacción, se requieren más estudios, en particular la química de las reacciones tempranas, las cuales parecen no existir en la literatura, y también extenderlos a los efectos físicos de la CPP en la composición de la relación agua/sólidos, así como la influencia de la CPP en la morfología de los productos de las reacciones.

MATERIALES Y METODOS USADOS EN LA INVESTIGACION

Se usaron cenizas resultantes de la combustión de petróleo, pulverizadas de 4 estaciones generadoras de energía eléctrica del norte de Inglaterra. Sus propiedades se dan en las Tablas 1, 2 y 3. La CPP 1, CPP 3 y CPP 4 fueron cenizas obtenidas directamente de la tolva, mientras que la CPP 2 fue recogida de las pilas donde la ceniza esta tratada con aproximadamente un 12% de agua.

Se usó cemento portland normal y agregado fino y grueso cuarcítico para la preparación de las revolturas de concreto. El cemento fue reemplazado por CPP en proporciones de 15, 30 y 45%. Se prepararon cubos de 10 cm por lado y se curaron en agua a 18°C durante diversos períodos hasta 91 días. Los cubos se ensayaron a compresión no confinada al final de cada período de curado. Los resultados reportados son el promedio de tres especímenes por punto. Inmediatamente después del ensaye pequeñas piezas de los cubos de concreto fracturados fueron secadas y congeladas y almacenadas en recipientes sellados para estudios posteriores de la micromorfología de los productos de la reacción.

Al principio de la química de la hidratación el cemento de CPP fue estudiado usando solamente CPP 3 y el C₃A y el C₄AF se obtuvieron directamente del cemento portland normal. La separación química de C₃A y C₄AF se llevo a cabo mediante la extracción de las fases de silicato calcio y óxido cálcico del cemento portland normal, con una solución de ácido maleico/metanol. El sulfato de calcio fue removido con una solución de cloruro de amonio. Estos métodos se describen en las referencias (31) bibliografía, mediante la difracción por rayos "X" de los residuos detectaron solamente C₃A y C₄AF. Dado que el ácido maleico vuelve pasivos los compuestos residuales, éstos fueron reactivados por ignición a 800°C.

Se llevaron a cabo hidrataciones no solamente con el C₃A y el C₄AF sino con mezclas en las cuales se estudió el efecto de la dilución mediante la sustitución de los aluminatos con un 30% de cuarzo molido (pasando la malla de 45 μ) para separar cualquier efecto debido a la dilución ocasionada por la incorporación del 30% CPP-3 en los residuos de aluminato.

Cada proceso de hidratación fue seguido con una computadora Philips APD-10 controlada con un difractorómetro, programada para explorar una amplitud angular de 5° 2 θ a 40° 2 θ . Se uso radiación de cobre a 45 kV, 55mA, y el difractorómetro estaba ajustado con un monocromador de grafito. La velocidad de barrido fue de 16° 2 θ por minuto, el programa permitió reciclar inmediatamente después de cada exploración para evitar la posibilidad de una rápida carbonatación de los hidratos de aluminato de calcio la cual puede ocurrir en aire, cada muestra fue mezclada en seco; 0.7 ml de agua destilada, desionizada y hervida previamente fueron añadidos y mezclados. La mezcla húmeda fue colocada inmediatamente en el difractorómetro el cual estaba modificado de tal forma para proporcionar una atmósfera de nitrógeno la cual eliminaba la posibilidad de carbonatación.

Con el objeto de detectar los cambios de las fases a edades muy tempranas (tanto como al minuto) fue necesaria una velocidad de exploración rápida de 16° 2 θ por minuto. Esto originó dos problemas: a) una resolución de cresta pobre, b) una ligera reducción en la intensidad de la cresta debida al relativamente largo tiempo de respuesta del graficador. De aquí que no se haya hecho ningún intento para obtener mediciones absolutas de la cantidad de cada fase, pero se encontró perfectamente aplicable la medición del cambio en intensidad de una cresta aún en el caso de bastantes traslapes.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Hidratación del C₃A y C₄AF

La mayoría de los estudios sobre la hidratación de los aluminatos de calcio y ferrito-aluminoso y sus subsecuentes reacciones con el calcio y el sulfato, se han llevado a cabo con aluminatos de calcio sintetizados en laboratorio como materiales iniciales. Los tiempos citados por varios investigadores (27, 28, 29 y 30) con respecto a la transformación de la etringita en monosulfato son muy diferentes. Collepari y otros (27) atribuyó esto a los diferentes procedimientos experimentales y al tipo y reactividad del C₄AF; por esta razón los experimentos reportados en esta investigación se realizaron con materiales iniciales, separados del clinker del cemento normal.

El proceso de hidratación C₃A y el C₄AF se muestra en la Fig. 1. El producto de la hidratación inicial cristalina es C₂AH₈. La sustitución de Al₂O₃ por Fe₂O₃ puede ocurrir formando unas series de soluciones sólidas cuyos miembros finales son C₂AH₈ y C₂FEH₈. No se hizo ningún intento para distinguir entre los productos sustituidos. Existen series de soluciones sólidas similares de otros hidratos. Como se muestra en la Fig. 1, el C₂AH₈ alcanza su