

Aplicación del método de disolución selectiva para determinar la reactividad de pastas cementíceas binarias y ternarias con escoria de alto horno

N. B. Scarponi^{a*}, C. Pico-Cortés^{a,b}, Y. Villagrán-Zaccardi^c

^aLaboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica (LEMIT, CIC), CP 1900, La Plata, Argentina. nbscarponi@gmail.com

^bConsejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), La Plata, Argentina, carlospicocortes@conicet.gov.ar

^cMagnel-Vandepitte Laboratory for Structural Engineering and Building Materials, Ghent University, CP 9052, Zwijnaarde, Bélgica. yuryvillagran@gmail.com

Recibido: 19 de noviembre de 2021

Aceptado: 25 de julio de 2022

RESUMEN

La escoria granulada de alto horno es un subproducto de la industria metalúrgica ampliamente usado como adición al cemento gracias a su reactividad hidráulica en medios alcalinos. Es necesario cuantificar el grado de reacción en la evaluación de estos materiales suplementarios. El método de disolución selectiva evalúa la reactividad en condiciones reales como las de las pastas en estado endurecido, a diferencia de otros métodos, considera las interacciones derivadas de la hidratación y no se basa en el consumo de portlandita. En este trabajo se evalúan pastas cementíceas binarias con escoria de alto horno y pastas ternarias con escoria y porcentajes bajos de filler calizo. Los resultados tienen en cuenta correcciones por contenido de magnesio, relacionado con una precipitación secundaria durante el proceso. Los grados de reacción encontrados a distintas edades demuestran la comparabilidad entre mezclas, se evaluó la resistencia a compresión a esas mismas edades. El método de disolución selectiva presenta gran potencialidad para utilizarse en la caracterización de materiales cementantes. En este estudio, la mezcla con reemplazos de 20% de escoria y 20% de filler evidenció el mayor grado de reacción para la escoria.

PALABRAS CLAVE: disolución selectiva, grado de reacción, materiales cementíceos suplementarios

ABSTRACT

Granulated blast furnace slag is a by-product of the metallurgical industry widely used as an addition to cement thanks to its hydraulic reactivity in alkaline media. The quantification of the degree of reaction is necessary in the evaluation of supplementary cementitious materials. The selective dissolution method directly evaluates the reactivity under actual conditions such as those that characterize pastes in the hardened state, unlike other available methods, it considers the interactions derived from hydration and it is not based on portlandite consumption. In this work, binary cementitious pastes with blast furnace slag and ternary pastes with slag and low percentages of limestone filler are evaluated. The results take into account corrections for magnesium content, related to some secondary precipitation during the process. The degree of reaction at different ages show direct comparability between mixtures, the compressive strength at those same ages is presented. The selective dissolution method presented great potential for use in the characterization of cementitious materials. For this particular study, the mixture with replacement of 20 % slag and 20 % filler showed the highest degree of reaction.

KEYWORDS: Selective dissolution, degree of reaction, supplementary cementitious materials

Este es un artículo de acceso abierto distribuido bajo los términos de la licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional (CC-BY-NC-SA 4.0).

Citar como: Scarponi, N. B., Pico-Cortés, C., y Villagrán-Zaccardi, Y. (2022). Aplicación del método de disolución selectiva para determinar la reactividad de pastas cementíceas binarias y ternarias con escoria de alto horno. *Revista Hormigón*, 62, 17-24. <http://id.caicyt.gov.ar/ark:/s27189058/can00qbj6>

1. Introducción

En los últimos años, las adiciones minerales han cobrado vital importancia en la formulación de mezclas cementíceas. Algunas de las razones de su implementación son la necesidad de reducción del consumo de energía, la protección de los recursos minerales naturales y la disminución de emisiones de gases que contribuyen al efecto invernadero. Para proveer sostenibilidad más eficazmente, es pertinente que la mezcla formulada contribuya a una mayor durabilidad del hormigón del cual formará parte. Es por esto que durante las últimas décadas, los esfuerzos para conocer el comportamiento del cemento Pórtland con adiciones minerales naturales o subproductos industriales se han incrementado [1]. En la actualidad, este tipo de materiales también son conocidos como materiales cementíceos suplementarios (MCS), como forma de resaltar su finalidad de actuar en reemplazo parcial del cemento Pórtland. La tendencia a abandonar su denominación tradicional como adiciones minerales es cada vez mayor. La utilización de MCS ofrece importantes beneficios económicos y medioambientales, ya que su uso en el hormigón se ha convertido en práctica común. Desde finales del siglo XX, su importancia para la sustentabilidad se ha hecho aún más evidente. Debido a la gran aplicación mundial de estos materiales, incluso pequeñas reducciones en las emisiones de gases de efecto invernadero por tonelada de cemento producida pueden hacer una gran diferencia [2].

Las propiedades de una mezcla y su evolución en el tiempo dependen en gran medida del avance de la hidratación del cemento que determina la evolución de la porosidad de la matriz [1]. En los cementos ternarios compuestos por filler calizo y escoria granulada de alto horno este proceso depende en gran medida de las proporciones relativas de los componentes. El filler calizo contribuye a la hidratación en la etapa inicial y la escoria contribuye al desarrollo de microestructura en el mediano plazo. Las propiedades de la mezcla constituida varían de acuerdo a la evolución de estos procesos.

Un aspecto fundamental de los MCS es su finura. A mayor finura se obtiene mayor reactividad del material y también mayor afectación de las propiedades de la mezcla en estado fresco y de la velocidad de hidratación. La reactividad de las adiciones es un aspecto fundamental de su evaluación respecto a la efectividad de su acción dentro del material cementíceo. La determinación de la reactividad es una cuestión aún no completamente resuelta en la literatura. Existen muchos trabajos de investigación en curso respecto a los métodos experimentales posibles que sean suficientemente reproducibles y repetibles. Los métodos para determinar la reactividad puzolánica de MCS pueden ser directos o indirectos. Los directos cuantifican porcentajes no reactivos en mezclas y los indirectos se basan en la medición del consumo de portlandita (CH) en fases posteriores a la hidratación en estado endurecido. Sin embargo, el consumo de portlandita puede implicar algunas inconsistencias relacionadas con la velocidad de reacción y el efecto filler [3]. Entre los métodos directos se encuentran la disolución selectiva que ha sido diseñado para cenizas volantes y escorias [4,5]. El procedimiento y los reactivos utilizados para cada uno de estos MCS son distintos según la naturaleza de las reacciones, ya que pueden ser de carácter puzolánico o hidráulico. Esta diferenciación es de gran importancia ya que las reacciones respectivas con el hidróxido de calcio (para el caso de cenizas volantes) y con el agua (para el caso de las escorias) poseen características particulares y pueden ser factores determinantes en la durabilidad y resistencia del hormigón. Además de las reacciones químicas de los MCS, los aspectos físicos como la densificación relacionada con una mayor tortuosidad y el efecto filler, son importantes para el desempeño de la mezcla.

La principal ventaja de la disolución selectiva es la cuantificación directa de la cantidad de adición que no ha reaccionado en una muestra de pasta hidratada, mediante la aplicación de un ataque ácido selectivo. El grado de reacción se define como la relación entre el contenido de MCS que ha

reaccionado y el total inicialmente incluido en la mezcla.

Estrictamente hablando, se trata de un método de disolución preferencial, ya que existe siempre un pequeño porcentaje de adición que será disuelto, así como un pequeño porcentaje de cemento que no se disolverá tras el ataque. Se recomienda evitar la aplicación en MCS con relaciones de solubilidad del material virgen superiores al 10 % [6] y tener en cuenta la pérdida por calcinación. Estos factores generan cierta variabilidad en el grado de reacción determinado.

En este trabajo se presenta la aplicación de un método de disolución selectiva sobre una escoria de alto horno como reemplazo del cemento en pastas, teniendo en cuenta la corrección estudiada por Villagrán-Zaccardi et al. [6] para incluir la presencia de magnesio en la adición. El método de disolución selectiva se describe en detalle en la norma CEN/TR 196-4:2007 [7].

2. Metodología, materiales y mezclas

En primera instancia, se procedió a realizar el acondicionamiento de la finura de la escoria para su uso como MCS. Para molerla se utilizó un molino de bolas (Fig. 1) reemplazando parte de estas por cypbebs (relación 10/1 de cypbebs-bolas/material).

A continuación, se procedió a caracterizar la escoria de alto horno (EAH) a utilizar, el cemento Pórtland normal (CPN) y el filler (F). Para ello se determinó la composición química, densidad y finura (Tabla 1).

Primeramente, los materiales cementíceos anhidros fueron sometidos a la disolución selectiva para determinar los correspondientes residuos insolubles (Tabla 2). El método es recomendado para MCS con una solubilidad inferior al 10 % para evitar una alta dispersión de los resultados. En el caso ideal, este porcentaje sería 0 % para el MCS, mientras que para el cemento Pórtland sería 100 % [6,8].



Figura 1. Proceso de molienda de la escoria de alto horno.

Tabla 1. Composición química (% en peso) y propiedades físicas del cemento Pórtland normal, la escoria granulada de alto horno y el filler.

Elemento	CPN	EAH	F
Na ₂ O	0,30	1,65	1,68
MgO	1,66	13,88	1,11
Al ₂ O ₃	3,18	9,90	1,87
SiO ₂	20,24	31,38	10,99
P ₂ O ₅	0,28	0,04	0,18
SO ₃	1,48	1,43	0,05
Cl	0,01	0,03	0,03
K ₂ O	0,65	0,53	0,36
CaO	66,05	41,96	58,93
TiO ₂	0,25	0,39	0,18
Mn ₂ O ₃	0,11	0,30	0,06
Fe ₂ O ₃	3,46	0,66	1,15
Densidad	3,13 g/cm ³	2,9 g/cm ³	2,6 g/cm ³
Pasa T200	2,8 %	0,70 %	15,0 %

Tabla 2. Residuos insolubles del método de disolución selectiva.

Muestra	Residuo Insoluble
EAH	96,09 %
CPN	3,09 %
F	2,72 %

Los residuos obtenidos de las primeras disoluciones arrojaron un 96 % de solubilidad del cemento Pórtland normal a utilizar frente al ataque ácido seleccionado; mientras que la escoria presentó una solubilidad frente al ataque del 3,5 % aproximadamente, valor en el rango aceptable (± 10 %). Finalmente para el caso del filler calcáreo el residuo insoluble fue inferior al del cemento Pórtland, por lo que éste material tiene una influencia despreciable en la medición del grado de reacción de la escoria.

Para el ataque se utilizó la solución compuesta por DEA+TEA+EDTA (dietilamina + trietanolamina + ácido etilendiamino-tetraacético), en concentraciones según lo indicado en el trabajo de Villagrán-Zaccardi et al. [6], de la cual se tomaron 50 ml con pipeta y se los colocó en un vaso de precipitado, donde se llevó su volumen con agua destilada hasta 800 ml aproximadamente. Se colocó el buzo y se encendió el agitador magnético a 300 rpm a una temperatura de $20 \pm 0,5$ °C. A continuación, se pesaron 0,5 g de EAH, se los introdujo en el vaso precipitado de manera progresiva para evitar aglomeraciones y se dejó agitando durante 120 minutos (Fig. 2). Mientras tanto, el papel de filtro limpio se acondicionó mediante secado en estufa y posteriormente se pesó.

Una vez transcurrido el tiempo de ataque, se detuvo la agitación y se comenzó el filtrado bajo vacío. Este proceso se realizó con suficiente cuidado para evitar la pérdida de material durante el proceso. Una vez completada la etapa de filtrado, el retenido en el filtro fue lavado tres veces con metanol y luego retirado con cuidado del embudo

**Figura 2.** Disolución con solución de EDTA+TEA+DEA.

Büchner para ser secado a 100 °C durante 2 h. El residuo sobre el papel fue determinado mediante diferencias de pesado (Fig. 3).

En base a los resultados anteriores, se procedió a conformar seis pastas de igual relación agua/cemento con las proporciones de la Tabla 3.

Con estos porcentajes se conformaron probetas cúbicas de 2,5 cm de lado. Las mismas se desmoldaron a las 24 h y se curaron según la Norma IRAM 1622 [9] en agua saturada con cal a 23 ± 2 °C.

A la edad analizada, se retiraron de curado y se determinó la resistencia a compresión.

**Figura 3.** Residuo obtenido de la disolución con solución de EDTA+TEA+DEA.

Tabla 3. Composición de pastas estudiadas.

Pasta	CPN (%)	EAH (%)	F (%)
Patrón	100	0	0
60E	40	60	0
40E-10F	50	40	10
20E-20F	60	20	20
40E-20F	40	40	20
60E-10F	30	60	10
Relación a/mc	0,45	0,45	0,45

Posteriormente fueron llevados a estufa a 100 °C por una hora para preparar la muestra para la disolución selectiva.

Las muestras para la disolución selectiva de las pastas se prepararon mediante molienda manual en mortero de ágata hasta alcanzar un tamaño máximo de partícula de 125 µm como se puede observar en la Fig. 4.

Las determinaciones sobre la muestra patrón de CPN en cada edad también fueron necesarias para determinar el grado de reacción en las pastas con reemplazo de MCS.

A continuación, se procedió a realizar el cálculo del grado de reacción a partir de la fórmula (1), recomendada por Villagrán-Zaccardi et al. [6], la cual incluye la corrección debido a la presencia de magnesio en la escoria. La inclusión de filler en las pastas no

genera interferencia en los cálculos debido a su alta solubilidad.

$$\alpha_{EAH} = \frac{100fp - R_b + R_{pc}(1-f)}{f(100p - hM_s)} * 100\% \quad (1)$$

Donde: *f* es la fracción de masa de escoria respecto al ligante anhidro inicial, *p* es la fracción de masa de escoria original no disuelta por EDTA+DEA+TEA, *R_b* es la masa relativa de residuo de la pasta con escoria (en g/100 g de aglutinante anhidro), *R_{pc}* es la masa relativa de residuo de la pasta patrón sin escoria (en g/100 g de aglutinante anhidro) y *h* es la masa de hidrotalcita seca formada a partir de 1 g de MgO (en la escoria equivale a 2,35 g para hidrotalcita pura con relación Mg:Al igual a 3:1). *M_s* es la masa de MgO en la escoria en g/100 g de escoria.

3. Resultados y análisis

Los valores de resistencia a compresión se presentan en la Fig. 5 y los correspondientes al grado de reacción alcanzado por todas las pastas en la Fig. 6. Es posible distinguir la cinética de hidratación de cada pasta en función de su incorporación de escoria y filler.

En la Fig. 5 se puede apreciar el efecto de dilución de los MCS con la disminución de las resistencias a 7 y 28 días en referencia a la pasta patrón para todas las pastas, entre un 45-68 % a 7 días, y entre un 40-58 % a 28 días.



Figura 4. Preparación de muestras para disolución selectiva.

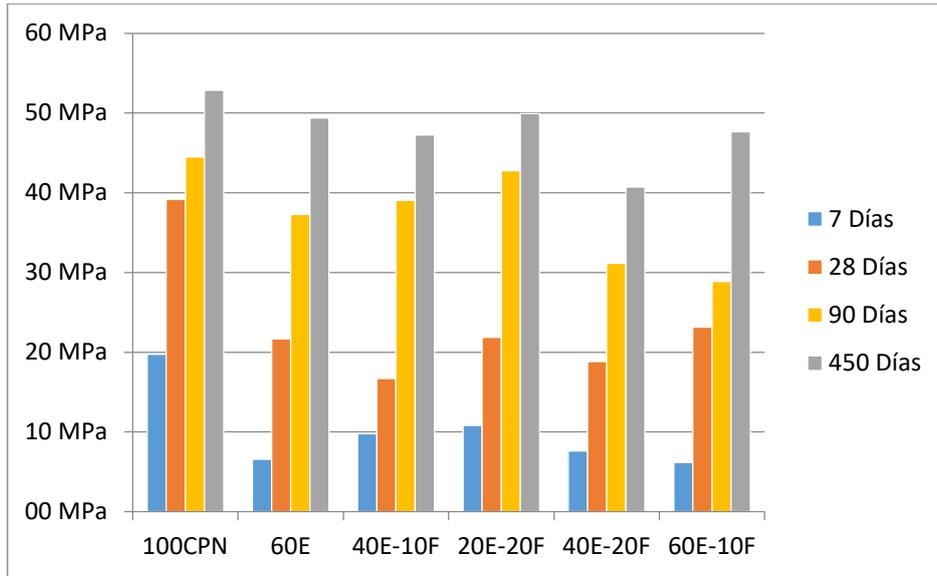


Figura 5. Resistencias a compresión de pastas.

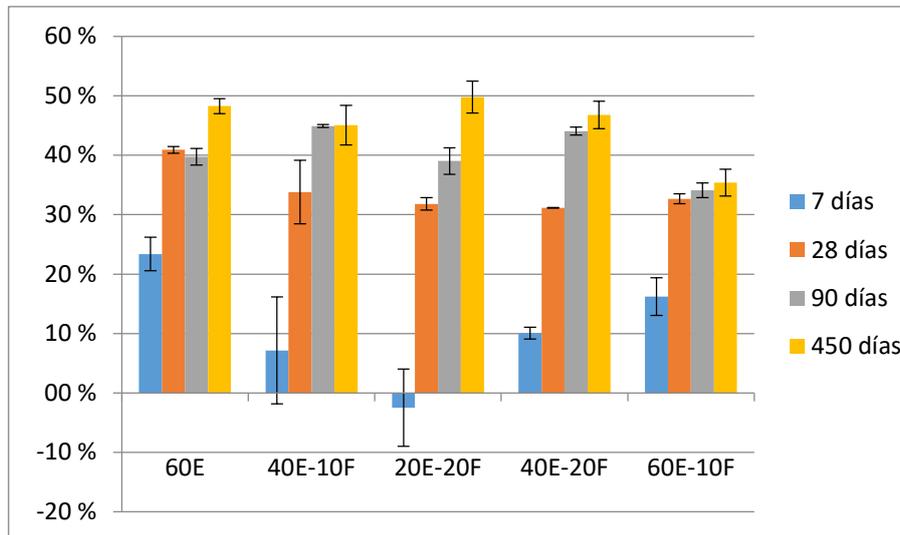


Figura 6. Grado de reacción a 7, 28, 90 y 450 días.

A medida que avanza la edad de análisis, esta brecha se reduce notablemente en la mayoría de las pastas, en un 5-35 % a 90 días; y 5-10 % a 450 días, a excepción de la 40E-20F (23 % menor resistencia). La disminución en el efecto de dilución se produce debido al desarrollo tardío de microestructura con la reacción progresiva de la escoria a edades avanzadas.

En relación al grado de reacción logrado, son destacables los valores alcanzados por 20E-20F a 450 días, aunque la misma tiene un desarrollo de reacción más limitado a 7, 28 y 90 días. Si se compara con su resistencia a

compresión, es posible afirmar que es la pasta con mejor desempeño de la serie, ya que logra un 95 % de la resistencia patrón tanto a 90 como a 450 días.

En cuanto a 60E, denota un buen grado de reacción a 7 y 28 días, mientras que el aumento a 450 días es mucho menor. Al realizar la comparación con su resistencia a dicha edad, a 28 y 90 días la resistencia a compresión y el grado de reacción no son consistentes.

Para el caso de 40E-10F, los grados de reacción alcanzados son relativamente bajos para la serie, congruentes con su resistencia

también menor al patrón. Para la pasta de 40E-20F, la resistencia es baja a todas las edades, y su grado de reacción congruente con la velocidad de ganancia de resistencia. Finalmente, para 60E-10F la resistencia a 7 días es baja mientras que su mismo grado de reacción no se condice fehacientemente; de la misma manera que sucede a 450 días, lo que hace inferir una subvaloración de este resultado.

El error intrínseco del método y los cálculos en base a disoluciones independientes para la pasta adicionada y la patrón hace posible obtener valores negativos cuando el grado de reacción real es muy bajo, por supuesto que estos valores negativos no tienen sentido físico real. Durante la valoración del grado de reacción se determinó un desvío estándar de $\pm 6,5 \%$ para la pasta 20E-20F a 7 días; por lo que, aunque el valor medio sea negativo, el intervalo de confianza corresponde a valores positivos. En este caso lo más lógico es aceptar un grado de reacción de la escoria de 0 % a 7 días.

4. Conclusiones

Son destacables los grados de reacción obtenidos a 7 y 28 días para todas las muestras. A los 450 días los resultados muestran una evolución limitada en comparación con los 28 días, aunque es importante a futuro determinar todos los factores que pueden influenciar estos resultados. La ganancia relativa de resistencia de 28 a 450 días fue siempre mayor a la ganancia relativa en términos de grado de reacción de la escoria.

A mayores edades (450 días) la mezcla con mayor grado de reacción fue la mezcla con reemplazos respectivos de 20 % de cemento por escoria y 20 % por filler (20E-20F). A 28 días, la mezcla binaria con 60 % de escoria (60E) presentó el mayor grado de reacción.

Los resultados de resistencia a la compresión de las pastas permiten inferir que la mezcla con mayor resistencia fue siempre la de control con 100 % de cemento Portland. Seguidamente, y en congruencia con los

grados de reacción determinados, la que mejor desempeño presentó fue la denominada 20E-20F a 450 días, ya que presentó la menor tasa de disminución de resistencia. De todas maneras, es destacable la disminución generalizada a 7 días y en menor medida a 28. A 28 días la mezcla con menor pérdida de resistencia fue 60E, también en coincidencia parcial con el grado de reacción.

En esta ocasión los resultados han presentado una cierta variabilidad, tanto para el grado de reacción como para la resistencia. La variabilidad fue mayor en cuanto menor fue la proporción de EAH original en la pasta debido a la mayor incidencia de la precisión del método.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado parcialmente por ANPCyT a través de PICT 2017-0091 y PICT 2015-3339. Y. Villagrán Zaccardi agradece el apoyo de Research Foundation-Flanders (MSCA-SoE 12ZZD21N LV).

Referencias

- [1] Irassar, E. F., Bonavetti, V. L., Menéndez, G., y Carrasco, M. F. (2015). Hidratación y propiedades de cemento ternarios con filler calcáreo y escoria. *Revista ALCONPAT*, 5(2), 83–95. <https://doi.org/h57m>
- [2] Van Den Heede, P., Gruyaert, E., y De Belie, N. (2010). Transport properties of high-volume fly ash concrete: Capillary water sorption, water sorption under vacuum and gas permeability. *Cement and Concrete Composites*, 32(10), 749–756. <https://doi.org/cz9xz2>
- [3] Villagrán-Zaccardi, Y. A., Gruyaert, E., y De Belie, N. (2016). Comparison of reaction degrees of slag and fly ash obtained by thermogravimetry and selective dissolution. En O. M. Jensen, K. Kovler, y N. De Belie (Eds.), *Proceedings of the International RILEM Conference Materials, Systems and Structures in Civil Engineering 2016 Segment on Concrete with Supplementary Cementitious Materials* (pp. 51–60). RILEM Publications SARL.

- [4] Alderete, N. M., Villagrán-Zaccardi, Y. A., y Di Maio, A. (2017). Procesos de caracterización de las adiciones minerales y su influencia en materiales cementicios. *Anales LEMIT*, 7–13.
- [5] Scarponi, N. B., Pico-Cortés, C., y Villagrán-Zaccardi, Y. (2020). Método de disolución selectiva para cuantificar el grado de reacción de puzolana natural y ceniza volante en pasta cementícea. En M. C. Torrijos, y C. J. Zega (Eds), *Memorias del IX Congreso Internacional y 23ª Reunión Técnica de la AATH* (pp. 1–4). AATH.
- [6] Villagrán-Zaccardi, Y. A., Vollpracht, A., Gruyaert, E., y De Belie, N. (2018). Recommendation of RILEM TC 238-SCM: determination of the degree of reaction of siliceous fly ash and slag in hydrated cement paste by the selective dissolution method. *Materials and Structures*, 51, Artículo 27. <https://doi.org/gc6kts>
- [7] European Committee for Standardization. (2007). *Methods of testing cement - Part 4: Quantitative determination of constituents* (CEN/TR 196-4:2007).
- [8] Lumley, J. S., Gollop, R. S., Moir, G. K., Taylor, H. F. W. (1996). Degrees of reaction of the slag in some blends with Portland cements. *Cement and Concrete Research*, 26(1), 139–151. <https://doi.org/bxsq77>
- [9] Instituto Argentino de Normalización y Certificación. (2006). *IRAM 1622. Cemento pórtland. Determinación de resistencias mecánicas.*