

Estudio del efecto de un superplastificante de tipo Naftalénico en las etapas iniciales de hidratación de pastas de cemento utilizando técnicas de Análisis Térmico Diferencial.

Laura Eugenia Romero R., PhD.

*Instituto Tecnológico Y De Estudios Superiores De Monterrey, Monterrey, NL, México
romero@itesm.mx*

Luz María Martínez C., PhD

*Instituto Tecnológico Y De Estudios Superiores De Monterrey, Monterrey, NL, México,
luzvidea@itesm.mx*

RESUMEN

El uso de superplastificantes, ha transformado las propiedades del concreto en las últimas décadas, concretos de altas resistencias, y excelente trabajabilidad, pueden ser obtenidos gracias al uso de superplastificantes químicos. Se han utilizado diversas técnicas para intentar comprender el complejo fenómeno asociado al uso de superplastificantes. El presente artículo, presenta las observaciones de un estudio que muestra el efecto de un superplastificante de tipo Naftalénico en las etapas iniciales de hidratación (1 h, 3 h, 5 h, 1 d, 7 d y 28 d) de un cemento Portland y de un cemento de tipo Puzolánico a través del seguimiento de algunos productos de hidratación aplicando las técnicas de Análisis Térmico Diferencial.

ABSTRACT

Palabras clave: Superplastificantes, Productos de Hidratación, Interacciones, Análisis Térmico Diferencial

The use of superplsticizers, has transformed the properties of concrete in the last decades, concrete of high strengths, and excellent workability, can be obtained due to use of chemical superplsticizers. Some techniques have been used to try understanding the complex phenomenon associated to the use of superplsticizers. This article, displays the observations of a study that evaluate the effect of a Naphthalene type superplasticizer, in the initial stages of hydration (1 h, 3 h, 5 h, 1 d, 7 d and 28 d) of a Ordinary Portland cement and a Pozzolanic Cement type through pursuit of some products of hydration, applying the techniques of Differential thermal analysis.

Keywords: Superplsticizers, products of hydration, interactions, Differential thermal analysis.

1. INTRODUCCIÓN

El uso de superplastificantes en el concreto, ha tenido un gran impacto en las décadas recientes, llegando a formar parte integral en el concreto moderno (Spiratos et al 2003), debido principalmente a la transformación en las propiedades del mismo, lográndose concretos de altas resistencias y de excelente trabajabilidad. Uno de los superplastificantes más utilizados en la industria es el de origen Naftalénico (Roncero et al., 2002). que le

confiere al concreto además de los efectos benéficos antes mencionados, una reducción de agua y buena plasticidad (Erdogdu, 2000).

En la hidratación del cemento Portland, algunos productos importantes pueden ser detectados aplicando técnicas de Análisis Térmico Diferencial (Vyazovkin, 2002), el yeso no reaccionante, puede ser identificado por un pico endotérmico en el rango de temperatura de 140-170 C, el gel C-S-H a temperaturas en el rango de 115-125 C, la etringita a temperaturas de 120-130 C, el hidróxido de calcio por un pico endotérmico en el rango de 450-550 C y la descomposición del carbonato de calcio a 750-850C.

El presente estudio, muestra la secuencia de los productos de hidratación y el efecto producido por un superplastificante de origen Naftalénico, en las etapas iniciales de hidratación (1 h, 3 h, 5 h, 1 d, 7 d y 28 d) de un cemento Portland y de un cemento de tipo Puzolánico aplicando las técnicas de Análisis Térmico Diferencial.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiales Utilizados

Se utilizaron en este estudio dos tipos de cemento, un cemento Portland tipo CPO y un cemento Puzolánico tipo CPP de acuerdo a la clasificación en la Norma Mexicana NMX-C-414-ONNCCE-1999 cuyas composiciones se muestran en la Tabla 1, la Tabla 2 muestra las propiedades físicas de los cementos utilizados. Se utilizó un superplastificante comercial de origen naftalénico cuyas características son mostradas en la Tabla 2. El superplastificante fue caracterizado por Espectroscopia Infrarroja (IR) (Fig 1) y Ultravioleta (UV) (Fig 2). Identificándose las señales en IR a 1200 cm^{-1} correspondiente al grupo sulfonato, a 1130 cm^{-1} (muy delgada) y pegada al sulfonato, $1330\text{-}1540\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a una serie de 3 señales que usualmente se encuentran a 1360 , 1460 y 1510 cm^{-1} características del grupo naftalénico. Las señales características en UV, la principal a 227 nm , fuerte e intensa, la segunda a 295 nm y una pequeña a 340 nm aproximadamente todas típicas de un superplastificante de origen naftalénico. La Tabla 3 resume las características del superplastificante.

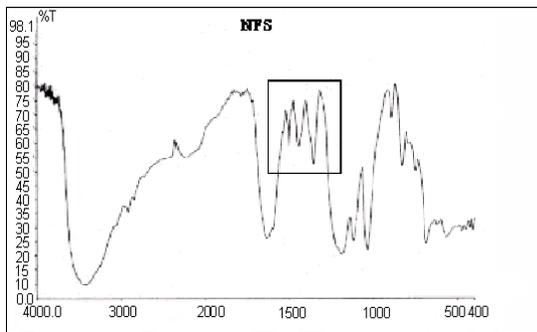


Figura 1 Espectroscopia Infrarroja del superplastificante

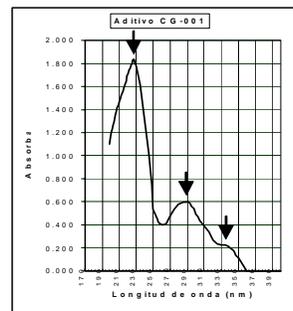


Figura 2 Espectroscopia Ultravioleta del superplastificante

Tabla 1 Composición química de los cementos utilizados

Composición química (%)								
Tipo de cemento	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
CPO	21.96	2.99	3.94	64.73	1.32	2.24	0.12	0.50

CPP	25.58	5.64	4.20	58.12	1.45	1.69	0.36	0.56
-----	-------	------	------	-------	------	------	------	------

Tabla 2 Propiedades físicas de los cementos utilizados

Propiedades físicas					
Tipo de cemento	Fineza Blaine (cm ² /g)	Gravedad específica (kg/m ³)	Fraguado inicial (h:min)	Fraguado final (h:min)	Duración (h:min)
CPO	3443	3150	2:48	6:32	3:44
CPP	4287	2930	2:09	5:15	3:06
CPO/aditivo	---	---	3:40	6:53	3:13
CPP/aditivo	---	---	3:54	5:00	1:06

Tabla 3 Características del superplastificante utilizado

Designación	Superplastificante Naftalénico NFS
Tipo	Naftalensulfonato
Señales principales en IR	1200 cm ⁻¹ , 1330-1540 cm ⁻¹ , 1360, 1460 y 1510 cm ⁻¹
Señales principales en Ultravioleta	227 nm, 295 nm y 340 nm
Carácter ácido (solución acuosa al 10%)	7.6
Punto de fusión	400°C, 330° obscurece ligeramente.

2.2. Procedimientos experimentales

El contenido de agua utilizado en el experimento fue determinado de acuerdo a la norma mexicana NMX-C-061-ONNCE-2001, apartado 7.2, donde se describe el procedimiento para la prueba de fluidez, la cual se realizó en mortero y donde se obtuvo la cantidad de agua necesaria para obtener una fluidez de 10+/-1.5 pulgadas en la tabla de fluidez descrita en la norma.

Las pastas fueron mezcladas en una mezcladora tipo Hobart de 5 litros con 2 velocidades 60 rpm (1min) y 120 rpm (minuto y medio), donde el superplastificante fue previamente incorporado al cemento. Cada una de las muestras, se les permitió iniciar su hidratación, la cual fue detenida a 1 h, 3 h, 5 h, 1 d, 7 d y 28 d.

Para detener la hidratación a cada uno de las edades, las muestras fueron transferidas a un mortero e inmersas en acetona, la cual se evaporó junto con el agua remanente para prevenir futuras hidrataciones. Justo después de este proceso, las muestras fueron secadas en un horno a 50 C por 1 h.

La dosis del superplastificante fue fijada en 0.5% (sp/c) para el cemento Pórtland y en 0.75% para el cemento de tipo Puzolánico, estas dosis fueron definidas en base a las dosis de saturación determinadas por la prueba en el cono de Marsh.

La prueba de Tiempos de fraguado fue realizada bajo el procedimiento descrito en la norma mexicana NOM-C-177 donde se registró el tiempo de fraguado inicial y final para cada uno de los cementos con el superplastificante.

El fraguado inicial corresponde al tiempo transcurrido para que la pasta de cemento analizada obtenga una penetración de 25 mm en un aparato Vicat y el tiempo de fraguado final, representa el tiempo transcurrido para el cual la aguja del aparato Vicat ya no deja marca perceptible sobre la pasta de cemento.

El análisis Térmico se llevó a cabo en un Analizador termogravimétrico (Blumm, 2000) provisto de balanza para análisis gravimétrico Marca Netzsch Modelo STA 409.

El análisis se llevó a cabo con una atmósfera de Nitrógeno, y para la prueba, se colocaron 100 mg de cemento en un crisol de porcelana, utilizando 100 mg de caolin calcinado como referencia, bajo el siguiente programa térmico. (Ramachandran and Beaudoin 2001).

Segmento 1

Temperatura inicial: 20°C
 Temperatura Final: 1200°C
 Velocidad de calentamiento: 5°C /min

Segmento 2

Temperatura inicial: 1200°C
 Temperatura Final: 800°C
 Vel de calentamiento: 10°C /min

El segmento 2 fue utilizado solo como sistema de enfriamiento controlado por seguridad del equipo.

3. Resultados y discusión de resultados

Los resultados obtenidos están gráficamente ilustrados en la figuras 3 y 4. La figura 3 representa la cinética de hidratación del cemento CPP con aditivo (NFS) en las primeras horas de hidratación, se puede observar los picos característicos a 120°C del yeso en la primera hora y el pico de la Etringita entre 80-100°C. La figura 4 muestra además el pico de la Portlandita a 440-460°C.

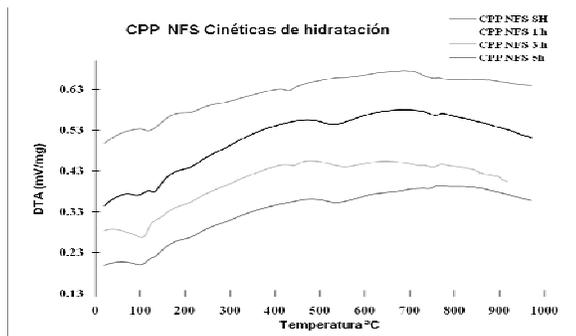


Figura 3 Desarrollo de las cinéticas de hidratación en el cemento CPP con aditivo en las primeras 5 horas.

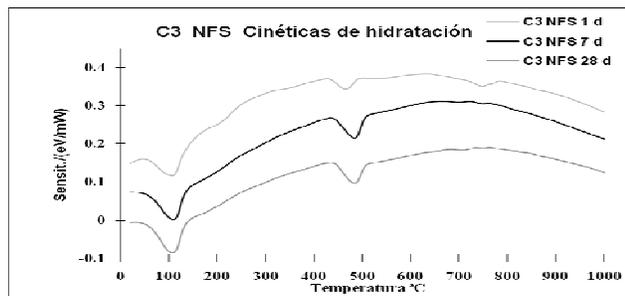


Figura 4 Desarrollo de las cinéticas de hidratación en el cemento CPP con aditivo de 1 a 28 días de hidratación

Los resultados de los análisis por DTA/TG presentados en las Tablas 4 y 5, evidencian la evolución de los dos principales compuestos de reacción en la hidratación de los cementos, la Etringita y la Portlandita (James, 2002).

Para poder determinar la diferencia en la cinética de reacción de estos dos productos de hidratación debido a la presencia del aditivo NFS se construyeron las gráficas de la evolución en las reacciones de aparición de la Etringita y la Portlandita con respecto al Tiempo (Uchikawa et al., 1997). Los resultados fueron resumidos por tipo de cemento analizado y mostrados en las figuras 5-8 que se muestran a continuación.

Tabla 4 Aparición de la Etringita y Portlandita en el cemento CPO con y sin aditivo a diferentes edades de hidratación.

Cemento	TG	80-100 °C		Interacción	440-460°C	
		Etringita	Yeso		Portlandita	Portlandita
CPO S/h	2.60%	0	1.029	0	0	0
CPO 1h	4.40%	1.798	0	0	0	0
CPO 3h	9.70%	16.61	0	0	1.794	0
CPO 5 h	11.00%	23.13	0	0	2.984	0
CPO 1d	17.00%	40.61	0	0	20.35	0
CPO 7d	18.00%	47.3	0	0	31.64	0
CPO 28 d	20.00%	47.36	0	0	33.28	0
CPO NFS S/h	2.30%	0	1.251	0	0	0
CPO NFS 1h	5.40%	5.457	0	0.9168	0	0
CPO NFS 3h	9.40%	12.63	0	3.058	0.2287	0
CPO NFS 5 h	9.60%	14.67	0	0.045	1.291	0
CPO NFS 1d	17.00%	46.17	0	0	20.91	0
CPO NFS 7d	19.00%	47.01	0	0	32.84	0
CPO NFS28d	20.00%	58.01	0	0	34.76	0

Tabla 5 Aparición de la Etringita y Portlandita en el cemento CPP con y sin aditivo a diferentes edades de hidratación.

Cemento	TG	80-100 °C		Interacción	440-460°C	
		Etringita	Yeso		Portlandita	Portlandita
CPP S/h	2.90%	0	1.413	0	0	0
CPP 1h	5.76%	1.37	1.319	0	0	0
CPP 3h	7.10%	9.416	0	0	2.58	0
CPP 5 h	11.00%	12.57	0	0	3.31	0
CPP 1d	18.00%	26.68	0	0	17.79	0
CPP 7d	21.00%	40.93	0	0	28.31	0
CPP 28 d	21.00%	48.05	0	0	28.2	0
CPP NFS S/h	4.20%	0	1.517	0	0	0
CPP NFS 1h	5.20%	1.09	1.155	10.42	0	0
CPP NFS 3h	7.20%	3.18	0	10.98	0.611	0
CPP NFS 5 h	8.60%	4.6	0	9.98	0.78	0
CPP NFS 1d	17.00%	26.59	0	0	10.74	0
CPP NFS 7d	17.00%	39.9	0	0	24.6	0
CPP NFS28d	21.00%	49.57	0	0	24.97	0

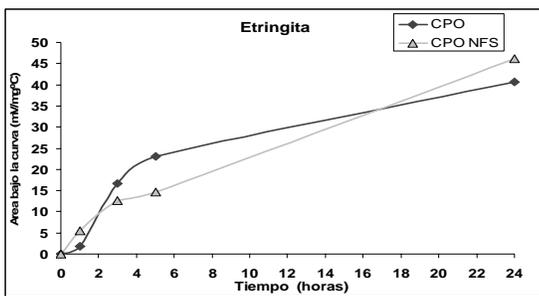


Figura 5 Cemento CPO Evolución de la etringita en las primeras 24 h

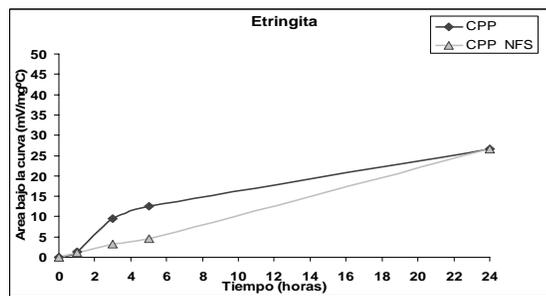


Figura 7 Cemento CPP Evolución de la Etringita en las primeras 24 h

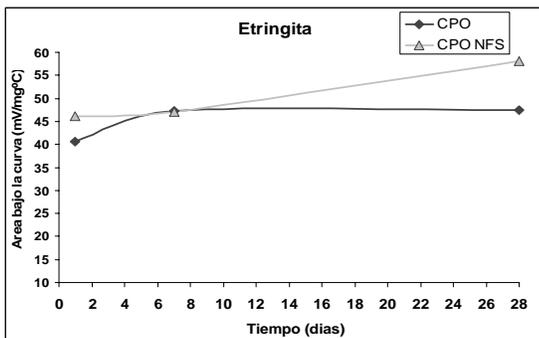


Figura 6 Cemento CPO Evolución de la etringita de 1 a 28 días

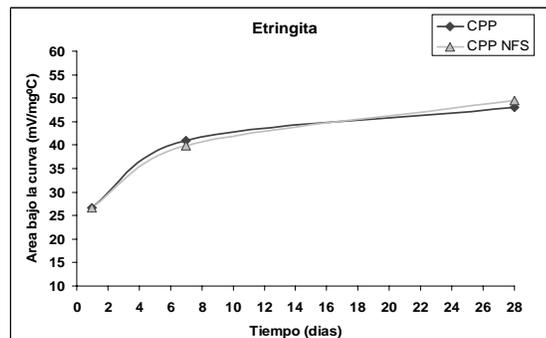


Figura 8 Cemento CPP Evolución de la Etringita de 1 a 28 días

Las figuras 5-8 muestran el desarrollo de la Etringita en los diferentes cementos CPO y CPP a lo largo de las primeras horas de hidratación, así como a edades de 1 a 28 días.

Las Figuras 9-12 muestran el desarrollo de la Portlandita en los diferentes cementos, tanto en el cemento CPO a lo largo de las primeras horas de hidratación, así como a edades de 1 a 28 días, como la cinética de hidratación con tiempos equivalentes en el cemento CPP.

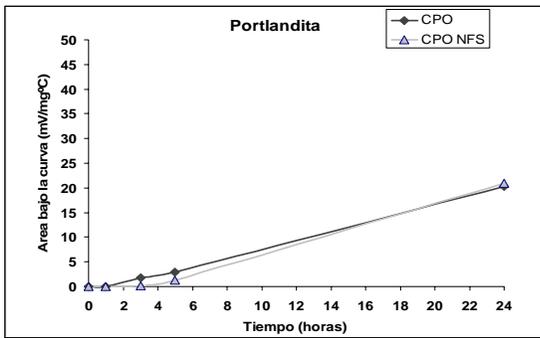


Figura 9 Cemento CPO Evolución de la Portlandita a edades tempranas de hidratación (sin hidratar, 1, 3, 5 y 24 h)

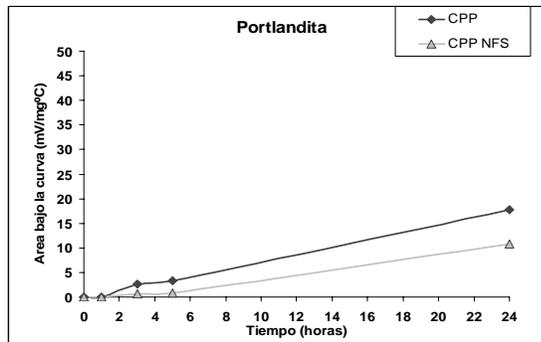


Figura 11 Cemento CPP Evolución de la Portlandita a edades tempranas de hidratación (sin hidratar, 1, 3, 5 y 24 h)

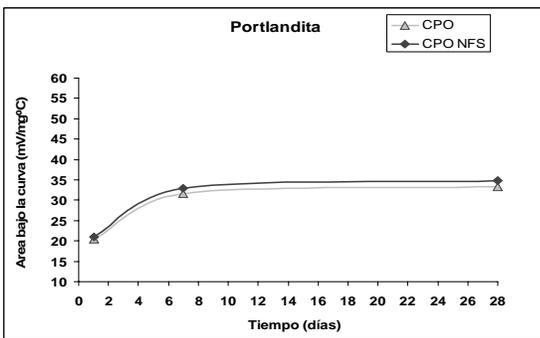


Figura 10 Cemento CPO Evolución de la Portlandita a 1, 7 y 28 días de hidratación

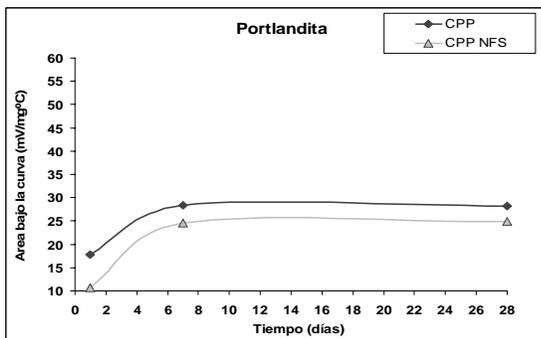


Figura 12 Cemento CPP Evolución de la Portlandita a 1, 7 y 28 días de hidratación

4. Conclusiones

Análisis Térmicos

De manera general, mediante los métodos de análisis térmico diferencial, se demostró que el mecanismo de actuación de los aditivos superplastificantes del tipo naftalénico se lleva a cabo mediante la modificación de la cinética de los productos de hidratación del cemento y que tal modificación es mayor en la evolución de la etringita que la portlandita, en donde se comprueba experimentalmente que el C3A, es un factor clave en el desempeño del aditivo en la mezcla.

Aunado a esto, el análisis térmico nos proporcionó evidencia de una interacción del aditivo con la fase de C3A del cemento en las primeras horas de hidratación (Hanehara and Yamada 1999), la cual desaparece tras las primeras 5 horas de reacción. Esta interacción coincide con el efecto de retardo del tiempo inicial del fraguado en los cementos evaluados.

Relacionando con las reacciones de hidratación del cemento, el C3A es el principal componente que produce el endurecimiento inicial en la mezcla (fraguado), (Aiad et al 2002), por lo tanto, los resultados observados son congruentes con la afirmación que el aditivo superplastificante actúa principalmente con la fase de C3A (Agarwal et al, 2000).

Por otro lado los resultados obtenidos por análisis térmicos, permiten demostrar que el cemento CPO, la presencia de una interacción entre el cemento y el superplastificante en las primeras horas de hidratación es mayor que en el CPP.

5. Referencias

- Agarwal, S.K., Masood, I., Malhotra, S.K. (2000). "Compatibility of superplasticizers with different cements" *Construction and Building Materials*, vol 14, pp 253-259.
- Aiad, I., Abd El-Aleem, S., Didamony, H. El. (2002). "Effect of delaying addition of some concrete admixtures on the rheological properties of cement pastes". *Cement and Concrete Research*, vol 32, pp 1839-1843.
- Blumm, J. (2000). "Applications laboratory Thermophysical properties section", Netzsch, Germany papers, pp. 1-21.
- Erdogdu, S., (2000). "Compatibility of superplasticizers with cements different in composition", *Cement and Concrete Research*, vol 30, pp 767-993.
- Hanehara, S., Yamada, K., (1999). "Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, absorption behavior of admixture, and paste rheology". *Cement and Concrete Research*, vol 29, pp 1159-1165.
- James, P., (2002). "Principles of thermal analysis and calorimetry", RSC paperback, U.K., pp 55-103.
- Ramachandran, V. (1995) "Concrete Admixtures Handbook", Edit. Noyes Publications, 2da. Edición, New Jersey, pp. 1-20, 116-126, 211-219.
- Ramachandran, V.S., Beaudoin, J.J. (2001). *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology*, Edit. Noyes Publications, 1a. Edición, New York, pp. 1-55, 127-169, 205-225 y 275-327.
- Roncero, J., Valls, S., Gettu, R. (2002). "Study of influence of superplasticizers on the hydration of cement paste using nuclear magnetic resonance and X-ray diffraction techniques", *Cem. Concr. Res.*, pp 32103-108.
- Spiratos, N., Page, M., Mailvaganam, N.P., Malholtra, V.M., Jolicoeur, J. (2003). "Superplasticizers for concrete", *Fundamental, Technology and Practice*, AGMV Marquis, Cap 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 15.
- Uchikawa, H., Hanchara, S., (1997). "The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture", *Cement and Concrete Research*, vol 27, pp 37-50.
- Vyazovkin, S. (2002), "Thermal Analysis", *Analytical Chemistry*, Vol. 74, No. 12, pp. 2749-2762.

Autorización y Renuncia

Laura Eugenia Romero Robles y Luz María Martínez Calderón, autores del presente trabajo, autorizamos a LACCEI para publicar el escrito en las memorias de la conferencia. LACCEI o los editores no son responsables ni por el contenido ni por las implicaciones de lo que está expresado en el escrito.