



TÓPICO X – (Tema del Artículo)

Las Cenizas de Cáscara de Arroz y la Reacción Álcali Sílice

Batic, O.R.^{1,a}, Giaccio, G.^{1,b} y Zerbino, R.^{1,c} e Isaia, G.^{2,d}

¹LEMIT-CIC, 52 entre 121 y 122, La Plata, Argentina.

² Centro de Tecnología, Dto de Estruturas e Construção Civil – Univ. Federal de Santa Maria.
Faixa de Camobi, Km 9 - Campus Universitário .Santa Maria – RS 97105-900. Brasil.

^aorbatic@netverk.com.ar, ^bggiaccio@ing.unlp.edu.ar, ^czerbino@ing.unlp.edu.ar,
^dgisaia@terra.com.br

Palabras-clave: cenizas de cáscara de arroz, deterioro, durabilidad, reacción álcali-sílice.

Resumen

Algunas industrias generan productos secundarios que constituyen fuentes de contaminación para el ambiente. Esto implica la necesidad de estudiar alternativas para la aplicación o disposición final de los mismos. Las mezclas a base de cemento portland y en especial los hormigones son buenos receptores. En zonas productoras de arroz es habitual utilizar como combustible la cáscara y esta operación deja como residuos grandes volúmenes de cenizas. Se ha comprobado que las cenizas de cáscara de arroz (CCA) poseen propiedades puzolánicas si son quemadas y/o molidas en forma conveniente; no obstante su naturaleza silíceo puede dar lugar a expansiones o degradación del material en forma similar a la reacción álcali sílice (RAS). En este trabajo se analiza el comportamiento frente a los álcalis de mezclas con CCA utilizando el método acelerado de la norma IRAM 1674. Se emplearon CCA procedentes del estado de Rio Grande do Sul (Brasil) en estado natural y cenizas que fueron molidas a un tamaño de partículas similar al del cemento. Se realizaron morteros con distintos contenidos de CCA y diferentes cementos procedentes de Brasil y Argentina. Se incluyen la caracterización física y química y el análisis de DRX de las CCA, las expansiones en morteros, como así también sus propiedades mecánicas. Los resultados muestran con claridad la influencia del tamaño de partículas sobre la reactividad de las CCA y la efectividad de distintos tipos de cemento para atenuar la RAS.

Introducción

El uso de adiciones minerales en cementos y hormigones muestra una tendencia creciente en la industria de la construcción, por sus ventajas tecnológicas y su contribución al desarrollo sustentable. Además de las adiciones tradicionales como las escorias y las puzolanas naturales, existe interés en el uso de otros materiales suplementarios. Las cenizas de la cáscara de arroz (CCA) constituyen una alternativa concreta para las regiones limítrofes entre el Estado de Rio Grande do Sul (Brasil), Uruguay y la Mesopotamia



argentina, ya que su aprovechamiento implica la solución de un problema ambiental cual es la disposición de estos residuos, por demás abundantes.

Desde hace varios años se conoce que la CCA desarrolla una acción puzolánica importante cuando es optimizada mediante la molienda como así también cuando se la obtiene a partir de una quema controlada [1-2]. Sin embargo ambos procesos implican no sólo demandas de energía sino también la necesidad de acciones de acopio, selección y disposición.

En el marco de una investigación conjunta (CNPq 40/2005 y 011/2008)¹ desarrollada sobre el tema, se trabajó buscando aprovechar el proceso de mezclado del hormigón para que, el contacto entre las CCA y los agregados gruesos favorezca una reducción en el tamaño de las partículas de la CCA de forma tal de alcanzar un tamaño adecuado para desarrollar actividad puzolánica. Se ha verificado que de este modo es posible aprovechar la CCA en estado natural (CCAN) obtenida mediante combustión no controlada. Si bien alcanza menor actividad puzolánica que la misma CCA molida (CCAM), se demostró que es posible elaborar hormigones con propiedades mecánicas adecuadas para usos estructurales reemplazando hasta un 15 % del cemento portland por CCAN [3].

Las mezclas con CCAN no presentaron mayores diferencias en su durabilidad con respecto a hormigones de referencia (sin CCA) cuando fueron expuestas a diversas condiciones como ataque ácido, carbonatación, corrosión de armaduras, entre otras. Sin embargo se encontró que dado que la CCA está compuesta por material silíceo principalmente en estado amorfo, con cristobalita en estado incipiente, su potencial reactividad frente a los álcalis hacía necesaria la búsqueda de alternativas para atenuar el problema del desarrollo de la reacción álcali sílice (RAS). Esto fue verificado mediante evaluaciones de las expansiones y de las propiedades mecánicas en morteros y hormigones, que se realizaron tanto utilizando CCAN como CCAM con un tamaño de partículas similar al del cemento [4-5].

En este trabajo se analiza el comportamiento frente a los álcalis de mezclas con CCA utilizando el método acelerado de la norma IRAM 1674. Se analizan cenizas procedentes del estado de Rio Grande do Sul combinadas con varios tipos de cementos procedentes de Brasil y Argentina. Además de las expansiones en morteros, se incluyen observaciones microscópicas sobre cortes de las barras. A la vez, luego del proceso de expansión de las barras se implementaron ensayos de flexión y compresión sobre los prismas de forma tal de evidenciar los daños en la estructura del material.

¹ Los proyectos "Produção de concreto estrutural com cinza de casca de arroz in natura, sem beneficiamento" y "Estudo de viabilidade técnica e econômica do emprego de cinza de casca de arroz residual, sem beneficiamento, na produção de concreto estrutural" corresponden al Programa Sul-Americano de Apoio às Atividades de Cooperação em Ciência e Tecnologia - PROSUL, del CNPq (Brasil). La coordinación general es del Prof. Geraldo C. Isaia (Univ. Federal de Santa Maria, RS, Brasil); y coordinaciones locales de la Prof. Gemma Rodríguez de Sensale (Fac. de Ing. Univ. de la República, Uruguay) y del Prof. Raúl Zerbino (Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica, La Plata, Argentina).



Materiales y mezclas

Se utilizaron cenizas de cáscara de arroz procedentes del estado de Río Grande do Sul, Brasil. Luego de realizado el proceso de acopio se prepararon en dos condiciones:

- Ceniza Natural (CCAN): sólo fue secada para facilitar la homogeneización, envasado y posterior transporte.
- Ceniza Molida (CCAM): luego del secado se realizó un proceso de molienda para su optimización.

Dado que el método acelerado de la norma IRAM 1674 se realiza sobre morteros la CCAN no iba a estar en contacto durante el mezclado con los agregados gruesos para alcanzar el tamaño optimizado. Por ello para este estudio se realizó un acondicionamiento previo consistente en mezclar en la hormigonera la CCAN junto con agregados gruesos durante 10 minutos para provocar una molienda similar a la que se produce durante la elaboración de un hormigón. Esta ceniza se identifica como CCAN*.

La Fig. 1 muestra el aspecto de las CCA y se aprecia la forma y tamaño de sus partículas. En la CCAM las partículas mayores oscilan entre 13 y 15 μm y las menores son de aproximadamente 1 μm , el tamaño predominante es del orden de 4 a 6 μm pero algunas partículas alcanzan los 100 μm . Por el contrario el tamaño de partículas es mucho mayor en la CCAN aunque mejora sensiblemente luego del mezclado con los agregados (CCAN*).

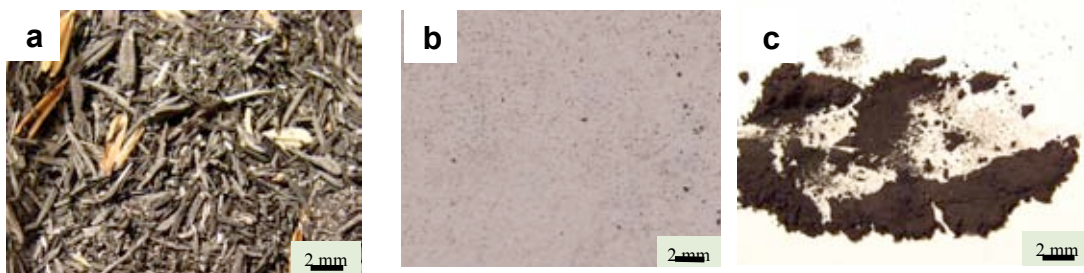


Figura 1. Cenizas de cáscara de arroz. a: ceniza natural (CCAN), b: ceniza natural luego del mezclado con el agregado en hormigonera (CCAN*), c: ceniza molido industrial (CCAM), aglutinamiento de partículas.

En la Tabla 1 se comparan los retenidos en los tamices # 50, 100 y 200, la superficie específica y la densidad de las cenizas. Para completar el estudio se realizó en laboratorio una significativa reducción del tamaño de partículas de la CCAN; se empleó un molino a bolas (CCAN#) hasta alcanzar una finura de 950 m^2/kg .



Tabla 1. CCA residual.

Finura		CCAN	CCAN*	CCAN#	CCAM
% que pasa	# 50	47	81	100	100
	# 100	23	39	100	100
	# 200	18	15	95	95
Superficie específica Blaine (m ² /kg)				950	750
Densidad		1.45 a 1.60		1.97	2.05

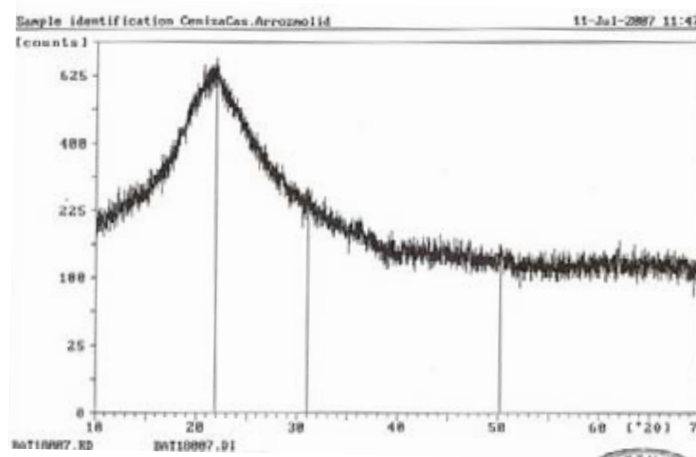


Figura 2. Análisis por difracción de rayos X de la CCAM.

En lo que se refiere a la composición cristalina de las cenizas, la Fig. 2 presenta el análisis de DRX de la CCAM. El mismo indica abundante material amorfo entre los ángulos 2θ igual a 15° y 30° con un pico de escasa intensidad en 4.05 \AA que podría corresponder a la formación de cristobalita.

Los estudios de estabilidad volumétrica se realizaron conforme a lo establecido en la norma IRAM 1674 (similar a ASTM C 1260), utilizando una arena silíceas con una granulometría según lo indicado en la citada norma. Se prepararon mezclas de mortero empleando diferentes cementos, normal (con contenido de álcalis total de 0.44% expresado en $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$), fillerizado (0.74% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$) y puzolánico (0.57% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$) procedentes de Brasil y un cemento normal (0.71% $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$) fabricado en Argentina que fue combinado con 30% de una puzolana natural molida a $600 \text{ m}^2/\text{kg}$, de probada efectividad en la inhibición RAS.

En la Tabla 2 se sintetizan las mezclas elaboradas, las mismas se identifican en base al tipo de cemento, tipo y porcentaje de CCA incorporada. En primer lugar (Serie 1) se realizaron morteros incorporando CCAM y CCAN* en 15 , 30 y 45% en reemplazo del cemento normal procedente de Brasil junto con un mortero de referencia sin cenizas. Luego se prepararon otras tres series utilizando como el resto de los ligantes incluyendo en cada caso un mortero de referencia sin cenizas y morteros con 15% de reemplazo de ligante en peso por CCAN* y CCAM. Finalmente se prepararon algunas mezclas con 15% de CCAN# para verificar el efecto del tamaño de partículas sobre el desarrollo de la RAS.



Tabla 2. Mezclas.

Serie		Cemento	CCAM (%)	CCAN* (%)	CCAN# (%)
1	1-0	Normal (Brasil) PxC: 3.0 %, RI: 0.34% Na ₂ O _{eq} : 0.44 %			
	1-15M		15		
	1-30M		30		
	1-45M		45		
	1-15N			15	
	1-30N			30	
	1-45N			45	
	1-15N#				15
2	2-0	Fillerizado (Brasil) PxC: 5.6 %, RI: 8.2 % Na ₂ O _{eq} : 0.74 %			
	2-15M		15		
	2-15N			15	
	2-15N#				
3	3-0	Puzolánico (Brasil) PxC: 4.8 %, RI: 35.1% Na ₂ O _{eq} : 0.57 %			
	3-15 M		15		
	3-15 N			15	
4	4-0	70% CPN40 (Argentina) + 30% puzolana PxC: 2.02 %, Na ₂ O _{eq} : 0.71 %			
	4-15 M		15		
	4-15 N			15	

PxC: pérdida por calcinación. RI: Residuo insoluble. Na₂O_{eq}: óxido de sodio equiv.

Análisis de los resultados

Expansión en morteros

En la Fig. 3 se presentan para cada una de las series las expansiones hasta 28 días de exposición. En la Serie 1 se aprecia con claridad que la CCAN* provoca expansiones muy importantes, siendo la más severa la mezcla con 15 % de cenizas. Es de destacar que es poco efectivo superar este porcentaje de CCAN considerando las propiedades en estado fresco y mecánicas de los hormigones [3]. Con la CCAM se inhibe la reacción hecho que también se verifica cuando se incorpora CCAN#. De la Serie 2 se evidencian expansiones que exceden el límite de 0.1 % en todas las mezclas, pero resultan mucho más significativas en la mezcla con CCAN*. Todo lo contrario ocurre con el cemento puzolánico (Serie 3) que muestra bajas expansiones, lo que también se verifica en la Serie 4 donde se combina un cemento normal con una puzolana.

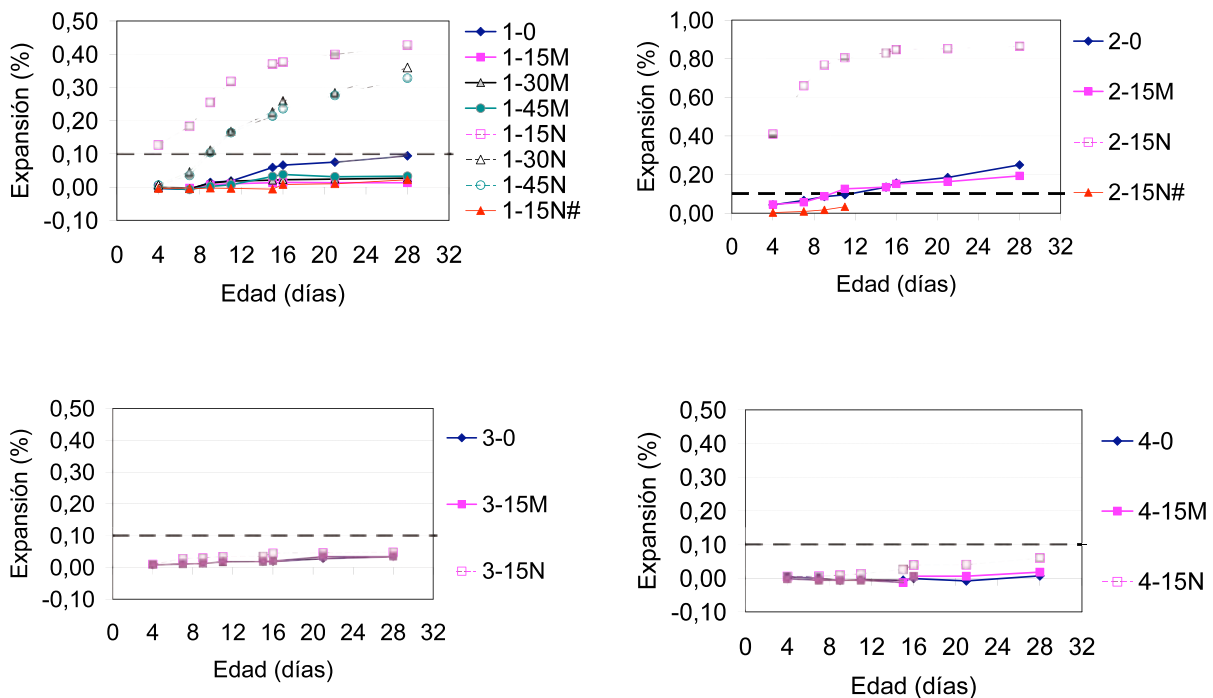


Figura 3. Expansiones en morteros.

Estudio petrográfico y microestructural

Finalizado el ensayo de expansión (IRAM 1674) las barras de mortero de la Serie 1 fueron observadas mediante lupa binocular y luego se analizaron secciones delgadas mediante el microscopio petrográfico de polarización (MOP).

El examen petrográfico de los morteros con CCAN* sometidos al ensayo IRAM 1674, no muestra los signos habituales de RAS que aparecen en morteros con agregados reactivos. En esta escala de observación, los morteros modifican sus propiedades texturales según la ceniza utilizada. En los morteros con CCAM se observa una pasta más densa, compacta y homogénea con la consecuente mejora de adherencia con las partículas de agregado fino. Por su parte la tendencia en los morteros realizados con CCAN* es que aparezcan texturas más abiertas, con una pasta menos densa. En este aumento de la porosidad abierta, se observa la generación de canalículos y apertura del entramado cementíceo. El mortero con 15 % de CCAN* mostró una alta carbonatación; posiblemente esto puede deberse a la combinación de una estructura abierta con un importante contenido de hidróxido de calcio. En las mezclas con 30 y 45 % de CCAN*, el contenido de cemento es menor por lo que también es menor la disponibilidad de Ca(OH)_2 , estos morteros no evidencian carbonatación.



Las siguientes micrografías sintetizan las principales observaciones del estudio petrográfico. En la Fig. 4 se muestra un mortero sin cenizas donde la pasta de cemento se presenta densa, compacta y homogénea. Con nicoles cruzados se observa abundante $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y buena adherencia de interfaces.

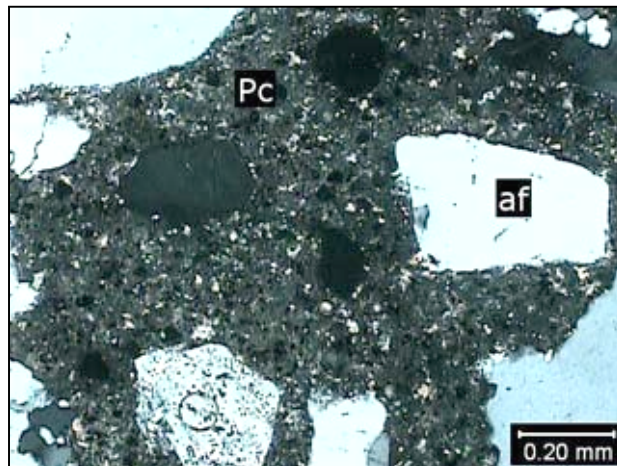


Fig. 4: Mortero sin cenizas, vista con nicoles cruzados que muestra la pasta de cemento (Pc) rodeando a los agregados finos (af). Los puntos brillantes corresponden a pequeñas láminas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

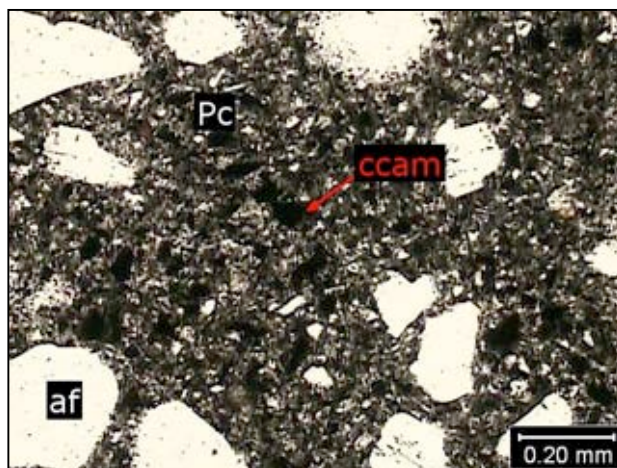


Fig. 5: Mortero con CCAM. Se observa una textura homogénea, con la pasta de cemento (Pc), partículas de CCAM, e interfaces densas junto a los agregados finos (af).

En la Fig. 5 se muestra un mortero con 15 % de CCAM. Se observan claramente los pequeños fragmentos angulosos de la CCAM que se distribuyen en forma homogénea en todo el mortero. No se observan signos patológicos de RAS, no hay microfisuras ni geles. Junto a los áridos se observan interfaces sanas y homogéneas, con buena adherencia. La pasta de cemento contiene $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en pequeñas laminillas pero en menor proporción que en la muestra patrón.

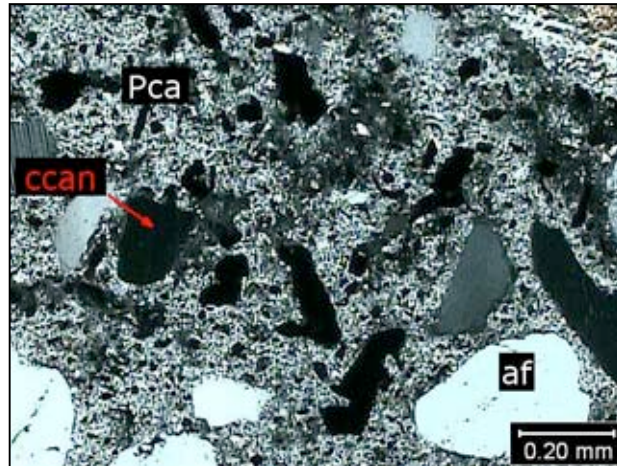


Fig. 6: Mortero con CCAN*. Se aprecian grandes partículas de ceniza y una pasta de cemento fuertemente carbonatada, con un entramado abierto de la microestructura.

Por último en la Fig. 6, un mortero con 15 % de CCAN* se aprecian fragmentos irregulares de ceniza de color oscuro, de mayor tamaño que la CCAM y de disposición caótica. La pasta de cemento evidencia un aumento en la porosidad abierta, interfaces o espacios vacíos ocupados por gran cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

En estudios paralelos utilizando los mismos materiales, que fueron realizados sobre prototipos de losas de hormigón que evidenciaron procesos de expansión similares, se encontraron geles en zonas localizadas cuya composición es parecida a la que se producen en morteros con agregados reactivos. Sin embargo en el presente estudio con el nivel de observación utilizado no se encontraron geles.

Propiedades mecánicas

Finalmente, con el fin de valorar la afectación producto de la RAS sobre la respuesta mecánica de los morteros, y asociarla a las conclusiones que surgen tanto de los estudios de expansión como de las observaciones microscópicas, se implementaron ensayos de flexión y compresión utilizando los mismos prismas de mortero (IRAM 1674).

Los ensayos de flexión se realizaron utilizando 100 mm de luz entre apoyos y carga al centro. Para obtener un comportamiento más estable y valorar el grado de daño estructural a partir de la respuesta postpico, se realizó una entalladura de 5 mm de profundidad en la zona central mediante aserrado con disco diamantado. Se aplicaron las cargas utilizando una velocidad de desplazamiento igual a 0.1 mm/min y se dispuso un clip gage para medir la apertura de fisura.

Posteriormente se cortaron prismas de sección cuadrada de 25 mm de arista y 50 mm de altura, para evaluar la resistencia a compresión.



En la Fig. 7 se muestran curvas tensión – apertura de fisura en flexión, correspondientes a la Serie 1. Es posible observar una menor resistencia a medida que se incrementa el volumen de la CCAM, atribuible a un efecto de dilución, pero no aparecen grandes cambios en la respuesta cualitativa, que permitan inferir un nivel de daño que afecte el mecanismo de falla. Sin embargo, en las mezclas con CCAN*, aún para reemplazos del 15 % de cemento, se aprecia no sólo una reducción de la resistencia sino también una clara pérdida de linealidad en la rama ascendente de las curvas y una zona de ablandamiento más extendida, tanto más cuanto mayor es el contenido de CCAN*. Esta observación indica definitivamente la existencia de un cuadro generalizado de microfisuración dentro de la estructura del material. Es interesante destacar que en el caso particular del mortero 1-15N#, donde la ceniza fue molida hasta alcanzar una finura de $950 \text{ m}^2/\text{kg}$ el comportamiento replica a la respuesta del mortero control y al de su par 1-15M.

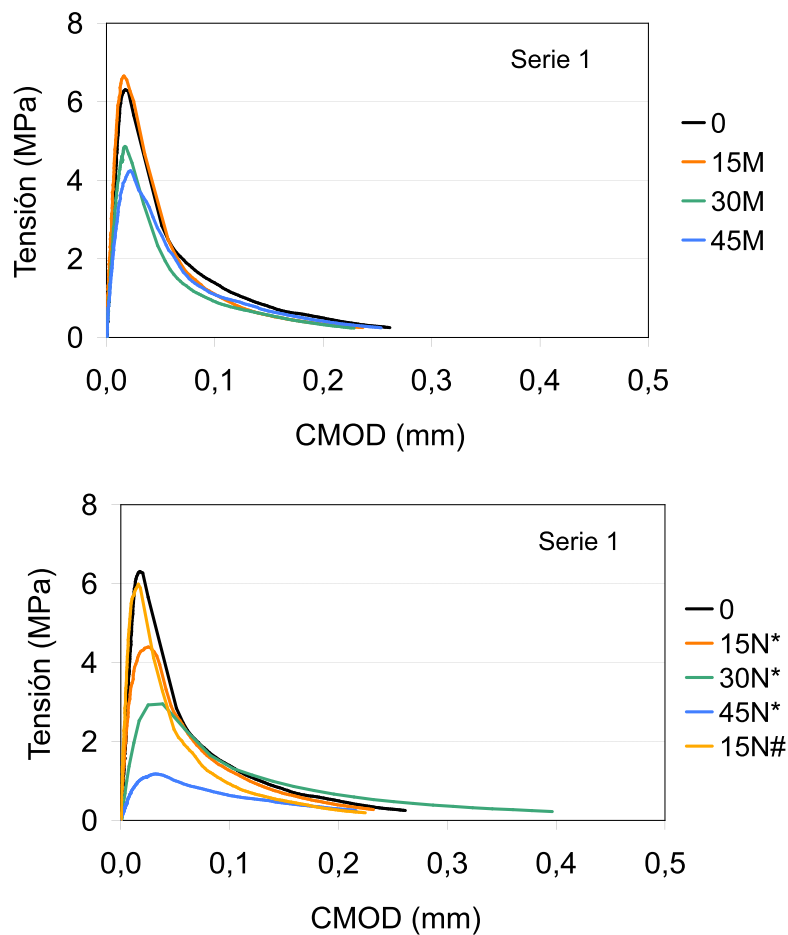


Fig. 7 Curvas tensión – apertura de fisura en ensayos de flexión. Influencia del tipo y contenido de cenizas



La Fig. 8 incluye las curvas correspondientes a las Series 2, 3 y 4. Se observa claramente la diferente respuesta mecánica de los morteros con CCAN* combinada con otros tipos de cemento. Se verifica que es posible encontrar ligantes (Series 3 y 4) con los cuales la incorporación de ceniza natural (en este caso hasta un 15 % de reemplazo de cemento) no implique necesariamente mayores riesgos de daño en presencia de álcalis.

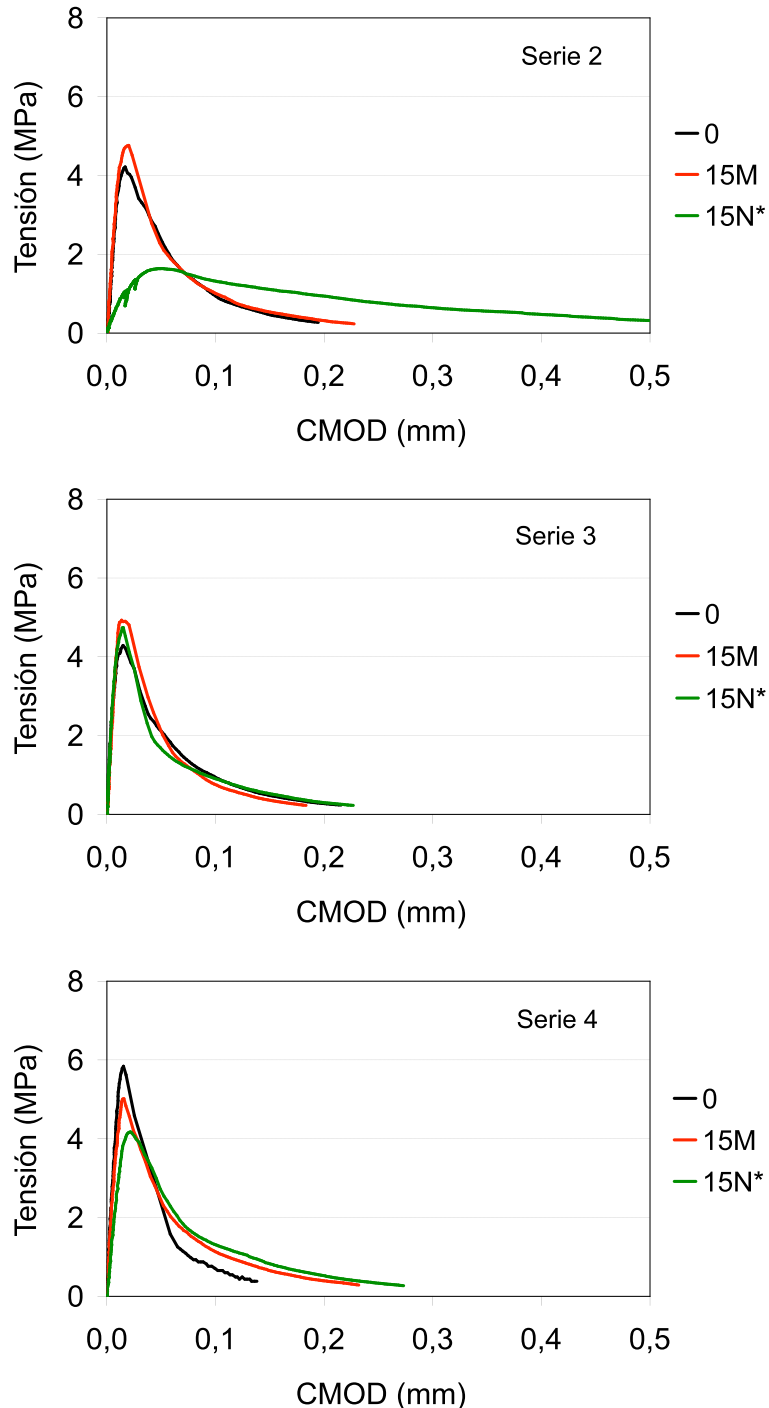


Fig. 8 Curvas tensión – apertura de fisura en ensayos de flexión. Influencia del tipo de cenizas frente a diferentes cementos.



En la Tabla 3 se sintetizan los resultados obtenidos indicando la resistencia a flexión (módulo de rotura) y a compresión de los morteros, como referencia también se incluye la expansión a los 16 días.

Más allá de las limitaciones que implica el uso de probetas de mortero de tamaño muy pequeño, se refleja con claridad la degradación en los morteros con la CCAN* donde se superaron los límites de expansión y las diferencias cuando se utilizaron ligantes con los que no se produjo reacción (Series 3 y 4) o con la ceniza CCAM. Las curvas de la misma ceniza natural molida a 950 m²/kg (CCAN#) verifican que el tema de la degradación se asocia sin duda al tamaño de partículas.

Tabla 3. Propiedades mecánicas de morteros.

Serie	Mortero	Resistencia a flexión (MPa)	Resistencia a compresión (MPa)	Expansión a 16 días (%)
1	1-0	6.6	46.5	0.066
	1-15M	6.8	46.3	0.014
	1-30M	4.7	31.9	0.022
	1-45M	4.1	28.7	0.038
	1-15N	3.9	29.4	0.376
	1-30N	2.4	13.1	0.260
	1-45N	1.3	9.4	0.236
	1-15N#	6.2	42.7	0.008
2	2-0	4.3	35.7	0,156
	2-15M	4.4	32.3	0,152
	2-15N	2.0	20.4	0,847
	2-15N#	nm	nm	Nm
3	3-0	4.2	29.4	0.018
	3-15M	4.6	28.5	0.002
	3-15N	4.4	28.1	0.045
4	4-0	5.7	41.5	-0,001
	4-15M	5.5	32.9	0,006
	4-15N	4.5	30.4	0,039

A modo de síntesis las Figuras 9 y 10 presentan en forma comparativa la influencia de la presencia de las cenizas asociada a los procesos de RAS. En la Fig. 9 se representan las variaciones de expansión y de la resistencia a flexión (módulo de rotura) de los morteros de la Serie 1 en función del tipo y contenido de ceniza incorporada. En la Fig. 10 se diferencia por series, representando dichas propiedades en función del ligante utilizado en cada caso.

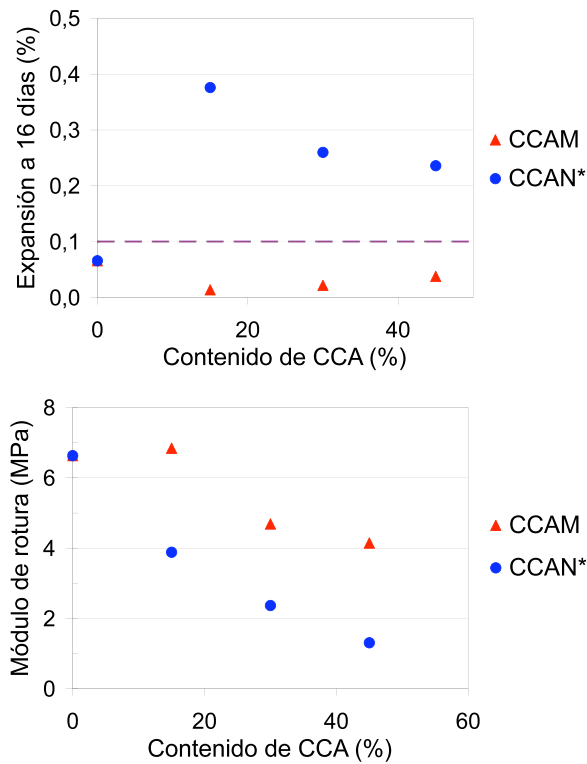


Fig. 9: Expansión y resistencia a flexión en morteros de la Serie 1.

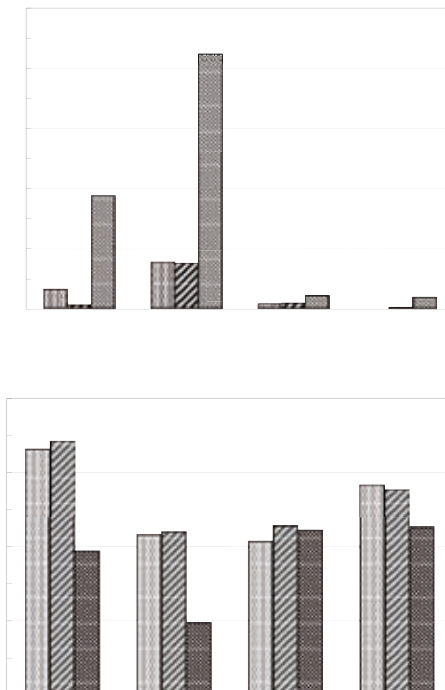


Fig. 10: Influencia del tipo de ligante y CCA utilizada sobre la expansión y la resistencia a flexión de los morteros.



Conclusiones

El uso de la ceniza de cáscara de arroz natural (CCAN) si bien puede dar hormigones con buenas propiedades mecánicas y durables, implica el riesgo de que se desarrolle un proceso de aumento de volumen y degradación por reacción álcali sílice (RAS) diseminada en la pasta.

Dicho proceso se encuentra asociado al tamaño de las partículas de la CCAN y sus efectos físicos y mecánicos son evidentes; sin embargo aún en morteros con expansiones significativas no se observaron las manifestaciones típicas de la RAS como cuando se está en presencia de agregados reactivos.

En las observaciones microscópicas se encontró que la estructura del mortero se modifica según el tipo de ceniza utilizada. Con ceniza molida (CCAM) la pasta es más compacta y homogénea, con buena adherencia de interfaces. Por el contrario las pastas con la ceniza natural (CCAN*) mostraron estructuras más abiertas. En pastas con 15 % de CCAN* y cemento normal se observó carbonatación, lo que se asocia a la disponibilidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ combinada con una estructura más porosa que permite el ingreso de CO_2 .

El estudio demuestra que seleccionando adecuadamente el tipo de ligante pueden minimizarse los riesgos de degradación por la presencia de CCAN, los cementos con puzolanas resultaron altamente efectivos.

En síntesis la CCAN incorporada en morteros con porcentajes de álcalis medios producen una reacción expansiva diseminada, con grandes aumentos de volumen que disminuyen la densidad de la estructura interna. Si bien dicho aumento de porosidad no provoca fisuras, deja rastros evidentes en el interior del material alterando la rigidez; los productos de reacción deletérea son extremadamente pequeños y no alcanzan a ser identificados con el MOP.

Agradecimientos

Este trabajo ha contado con el financiamiento del proyecto del programa PROSUL "Estudo de viabilidade técnica e econômica do emprego de cinza de casca de arroz residual, sem beneficiamento, na produção de concreto estrutural", CNPq Edital 011/2008. Los autores también agradecen al Ing. Darío Falcone por su colaboración en la realización de los ensayos de expansión, al Lic. Manuel Ponce por su participación en el estudio microscópico y al Ing. Gustavo Veloso y las Srtas. María E. Bossio y Anabela Gerez por su colaboración en la realización de los ensayos mecánicos.

Referencias

- [1] P.K. Mehta in: ASTM STP 597 (1976), p. 25.
- [2] P.K. Mehta: ACI Journal, Vol 74 N 9 (1977), p. 440.
- [3] G. Giaccio, R. Zerbino, J.M. Tobes, A. López, G.C. Isaia y G. Rodríguez de Sensale: Ciencia y Tecnología del Hormigón Vol 13 (2006), p. 7.
- [4] O.R. Batic, G. Giaccio y R. Zerbino: Rev. Hormigón Vol 44 (2007), p. 29.
- [5] O.R. Batic, G. Giaccio y R. Zerbino: in III Congreso Internacional y 17° R. Técnica AATH, Argentina, Eds. V Rahhal y J. Sota (2008), p. 281.