# RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN DE MORTEROS PIGMENTADOS CON AZUL ULTRAMAR

#### RESUMEN

El Azul Ultramar (aluminosilicato polisulfurado de sodio, AU) es un pigmento inorgánico utilizado en diversas industrias (automotriz, polimeros, jabones y detergentes). En esta investigación se evalúa la resistencia a compresión de morteros con pigmentos tradicionales y con AU, donde se evidencia que el AU produce un aumento hasta de un 54% a siete días de curado. Sin embargo, los análisis mineralógicos no muestran al AU como una puzolana clásica debido a que la disminución del HC no se traduce en un aumento de tobermorita sino en un aumento de etringita, la cual es responsable del incremento de la resistencia mecánica.

PALABRAS CLAVES: Cemento, Etringita, Hidróxido de calcio, Puzolana., Resistencia mecánica,

### ABSTRACT

Ultramarine Blue (sodium polisulphurated aluminesilicate, UB) is an inorganic pigment used in different industries (automovilistic, polymers, soap and detergents). Strength in mortars with traditional pigments and with Ultramarine Blue was evaluated in this investigation; we found that UB increase it until 54% to seven days of setting time. However, the mineralogical analysis does not show to UB as a classic pozzolane because the CH drop does not increase the tobermorite quantity, but yes the ettrigite quantity. The ettringite is the responsible of strength increase.

**KEYWORDS:** Calcium hydroxide, Cement, Ettringite, Mechanical resistance, Pozzolanic.

#### **CAROLINA GIRALDO**

Arquitecta Constructora. Estudiante de Maestría Universidad Nacional de Colombia cgirald1@unal.edu.co

## JORGE IVÁN TOBÓN

Ingeniero Geólogo, M. Sc. Docente Universidad Nacional de Colombia jitobon@unal.edu.co

## JUAN CAMILO RESTREPO

Arquitecto Constructor, M. Sc. Docente Universidad Nacional de Colombia jcrestre@unal.edu.co

#### OSCAR JAIME RESTREPO

Ingeniero de Minas, Ph.D. Docente Universidad Nacional de Colombia ojrestre@unal.edu.co

# 1. INTRODUCCIÓN

El Azul Ultramar ( $Na_8Al_6Si_6O_24S_2$ ) es un pigmento inorgánico derivado del mineral lapislázuli, su nombre se debe a su llegada al Mediterráneo desde Afganistán, su lugar de extracción. En general es un color muy apetecido en la industria del siglo XXI, su uso, se da en objetos comunes, desde detergentes y jabones, colores, plásticos hasta automóviles, debido su resistencia a los rayos ultravioleta [1].

La producción del Azul Ultramar (AU) consiste en una calcinación de las materias primas (caolín, carbonato de sodio, cuarzo, azufre y brea) a temperaturas alrededor de 800°C, creando una estructura de aluminosilicato polisulfurado de sodio con un área superficial de 22.000cm²/g. Su organización estructural es similar a la de una zeolita, con átomos de azufre en las esquinas y el centro de la unidad cúbica, cada uno rodeado tetraédricamente por cuatro átomos de sodio, y cada átomo de sodio unido a tres de oxígeno de la estructura tetraédrica [1].

El AU es estable a condiciones ambientales, pero reacciona en presencia de hidróxido de calcio, debido a un cambio de iones, comportamiento típico de una

zeolita, reemplazando el sodio por calcio. Esta desintegración de la estructura produce la decoloración del pigmento AU y lo convierte en un Ultramar de calcio que es de color blanco [2]. A escala nacional, el color azul no se ha integrado a la industria del cemento, el Azul Ultramar podría ser una posibilidad, si no fuera por su reacción con el hidróxido de calcio (HC), por esta razón muchas investigaciones en el País se han dirigido a buscar la estabilización del color, utilizado inhibidores de la reacción y recubrimiento de las partículas [2-4].

El estudio de la combinación de AU con cemento, comienza en 1968 con B. Kronne [5], quien realiza un reemplazo del 5% del cemento por diferentes pigmentos (amarillo, rojo, negro y verde) y los compara con AU, para analizar la resistencia a la compresión a 7 días de curado, encontrando que aunque todos los pigmentos incrementan la resistencia sobre la muestra patrón, el AU muestra un aumento de hasta un 70.7%, siendo superior a los resultados arrojados por los demás pigmentos, adicionalmente disminuye el HC a las 48 horas de curado. Esto ha permitido plantear la discusión sobre la posible actividad puzolánica del AU, pero esta hipótesis no se ha demostrado ni evaluado suficientemente al punto que permita identificar claramente las reacciones y mecanismos que se presentan.

Fecha de Recepción: Marzo 23 del 2007 Fecha de Aceptación: Agosto 23 del 2007 En los años 2003 y 2004, en la Universidad Nacional de Colombia se estudió la coloración del cemento con AU en morteros y concretos [2-3], como recubriendo por solgel [2] y utilizando inhibidores de la reacción [4], obteniendo sólo resultados parciales. No obstante estas investigaciones confirman el aumento de resistencias a la compresión.

En esta investigación se compara la resistencia a compresión de morteros con 20% de reemplazo de pigmentos tradicionales de la industria cementera y con el pigmento AU a 7 días de curado, y se cuantifica e identifica el efecto puzolánico del pigmento bajo la norma ASTM C311 [6] a edades de 1, 3, 7 y 28 días de curado y por métodos de caracterización como TG y DRX, que permiten identificar la pérdida del HC y las fases desarrolladas durante el proceso de hidratación.

## 2. METODOLOGÍA

Inicialmente se realiza una sustitución de cada pigmento (amarillo, rojo, negro verde y AU) por cemento Pórtland blanco Tipo I y se realizó una homogenización en molino de bolas en una relación 80:20, durante 30min, para evaluar resistencias a compresión a 7 días de curado, y luego se profundiza en el desarrollo de resistencias y reacción del AU con el HC del cemento utilizado.

Se fabricaron cubos de mortero de 5 x 5 cm. bajo la norma ASTM C109 [7] con una relación A/C de 0.485 para las mezclas 0%AU (0% pigmento), 20%AU (20% Azul Ultramar), 20%A (20% amarillo) 20%R (20% rojo), 20%N (20% negro), y 20%V (20% verde), y se sometieron a condiciones normales de curado para luego fallar a 7 días.

Luego se abordó el estudio del AU con el cemento, comenzando con la caracterizaron por DRX del cemento Pórtland blanco (CPB) Tipo I (Figura 1) y el pigmento AU (Figura 2). Se evaluó la densidad del cemento con 0% AU y 20% AU (ASTM C188 [8]).

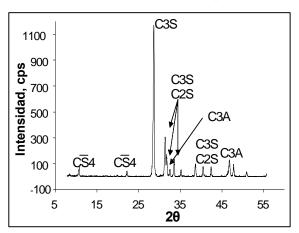
Se fabricaron de nuevo, los cubos de mortero para fallar a 1, 3, 7 y 28 días con la misma relación A/C.

Se realizaron pastas con 0% AU y 20% AU de reemplazo, con una relación A/C de 0.485, para analizar el tiempo de fraguado (ASTM C191 [9]), y se caracterizaron mediante DRX y TG a 1, 3, 7 y 28 días de curado.

Los análisis de DRX se efectuaron en un equipo Rigku Miniflex con lámpara de cobre entre  $0^{\circ}$  a  $60^{\circ}$  a  $2^{\circ}$ /min y el análisis de DTG en un equipo Hi-Res TGA 2950 *Thermogravimetric Analyzer*, en una atmósfera inerte de N<sub>2</sub>, una velocidad de barrido de  $10^{\circ}$ /min y de  $0^{\circ}$  a  $600^{\circ}$  C.

El índice de actividad en la resistencia del Azul Ultramar en el cemento Pórtland blanco se efectuó bajo la norma ASTM C311 [6].

Figura 1. DRX del cemento blanco Pórtland tipo I



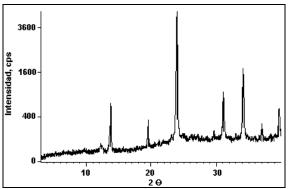


Figura 2. DRX pigmento Azul Ultramar

# 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo con la Tabla 1 y con la Norma ASTM C311 sólo el AU presenta actividad puzolánica a 7 días de curado, mientras que los demás morteros adicionados poseen una resistencia a la compresión por debajo de la muestra patrón, por lo tanto no poseen ninguna actividad puzolánica y en cambio disminuyen las resistencias con un 20% de reemplazo.

	0%AU	20%AU	20%A	20%R	20%N	20%V
Mpa	13.5	20.8	3.5	8.8	8.8	7.9
IA	AR*	154.35	26.09	65.22	65.22	58.70

IAR\*: Índice de Actividad en la Resistencia (ASTMC 311) Tabla 1. Resistencia a la compresión de morteros a 7 días de curado

Las propiedades físicas evaluadas (tabla 2) evidencian que el AU no modifica la densidad del cemento, pero tiene un efecto de retardante del fraguado gracias a su composición química.

Reemplazo de AU (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	TIF (min.)	TFF (min.)
0	2.81	101	143
20	2.71	285	448

Tabla 2. Propiedades físicas del cemento con 0% y 20% de reemplazo de Azul Ultramar.

La resistencia a la compresión a las cuatro edades (tabla 3 y figura 3), muestra un aumento con el 20% AU de 21, 54 y 26% a los 3, 7 y 28 días respectivamente. Lo que sugiere un efecto puzolánico muy fuerte, muy por encima del 75% que establece la norma.

Reemplazo de AU	Resistencia a la compresión (Mpa)				
(%)	1d	3d	7d	28d	
0	5.1	11.2	13.5	18.8	
20	4.1	13.6	20.8	23.77	
IAR*	81.16	121.57	154.35	126.56	

IAR\*: Índice de Actividad en la Resistencia (ASTMC 311) Tabla 3. Resistencias a la compresión e Índice de actividad en la resistencia de la adición a diferentes edades de curado.

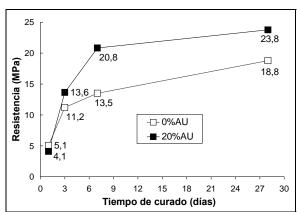


Figura 3. Resistencias a la compresión a 1, 3, 7 y 28 días de curado

En los termogramas (figura 4), para las diferentes edades y con 0% AU y 20% AU, se presenta una disminución muy notoria del HC con el tiempo de hidratación en las muestras con AU, adicionalmente, estas pérdidas se dan a menor temperatura lo que sugiere un cambio en la cristalinidad. De otro lado, la tobermorita (SCH) permanece constante y la etringita (E) aumenta con el tiempo de hidratación, principalmente en las muestras con AU, a razón de su composición de polisulfuro.

Los difractogramas (Figura 5) también evidencian la absorción de la portlandita (P) por el A.U., y el incremento en el contenido de etringita (E) con la hidratación y con el contenido de AU En el caso de la tobermorita (T) sólo se aprecia un incremento con el tiempo de curado pero no con la presencia de AU

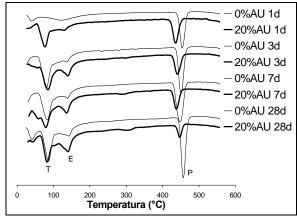


Figura 4. Curvas DTG a diferentes edades para 0% y 20% de reemplazo de Azul Ultramar

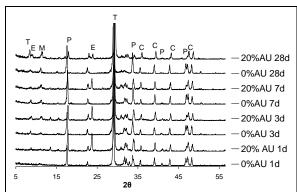


Figura 5. DRX a diferentes edades para 0% y 20% de reemplazo de Azul Ultramar

## 4. CONCLUSIONES

- Los morteros de cemento blanco adicionados con AU presentan resistencias a la compresión del 121, 154 y 126% a los 3, 7 y 28 días respectivamente en comparación a los morteros sin reemplazo. Lo que sugiere un efecto puzolánico muy fuerte, muy por encima del 75% que establece la norma ASTM C311.
- El AU es una adición muy activa que alcanza su máxima participación en el desarrollo de resistencias mecánicas en los primeros 7 días de curado.
- Los análisis mineralógicos muestran que el AU no se puede catalogar como una puzolana clásica porque la disminución en HC no se traduce en un aumento de la tobermorita. Además, este es un material cristalino.
- La etriginta se ve aumentada con el tiempo de hidratación y con el contenido de AU gracias a su composición de polisulfuro y es la etringita la

responsable del incremento de la resistencia mecánica.

#### **AGRADECIMIENTOS**

Este proyecto fue financiado por la Dirección de Investigación de la Sede Medellín (DIME) de la Universidad Nacional de Colombia

### 5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. W. Large, "Ultramarine Blue". *American Perfumer*, Sep. (1962).
- [2] Restrepo J.C., Fabricación de hormigones pigmentados con Azul Ultramar. Medellín, 2004. 212p. Tesis de posgrado (Magister en Ingeniería de Materiales y Procesos) Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Minas.
- [3] N. Posada, N. Sanmartín, "Coloración de cemento con pigmento azul ultramar". *DYNA*, vol. 139, pp. 35-41, 2003.
- [4] Morales J.G., Estabilización del Pigmento Azul Ultramar en el Cemento Pórtland Blanco. Medellín, 2007. 74p. Tesis de posgrado (Magister en Ingeniería de Materiales y Procesos) Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Minas.
- [5] Kroone, B., "The reaction between Portland cement and ultramarine blue". *Chemistry and* Industry. pp. 287-288, Mar. 1968
- [6] ASTM Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use in Portland–Cement Concrete, ASTM Standard C311, Vol 04.02, Feb. 2003.
- [7] ASTM Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars, ASTM Standard C109, Vol 04.01, Aug. 2002.
- [8] ASTM Density of Hydraulic Cement, ASTM Standard C188, Vol 04.01, Nov. 1995.
- [9] ASTM Time of Setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle, ASTM Standard C191, Vol 04.01, Feb. 2002.