

Nuevo método para la determinación de los productos de la reacción álcali-sílice en hormigones

ANGEL LEIRO LOPEZ (*)
IFIGENIA FONTAO OROSA (**)
BEATRIZ MATEO SANZ (**)
NICANOR PRENDES RUBIERA (***)

RESUMEN. Esta nueva técnica para identificar los productos de la reacción álcali-sílice se fundamenta en marcar dichos productos con iones uranilo, los cuales dan una fluorescencia característica bajo luz ultravioleta.

Los productos de la reacción álcali-sílice se presentan en forma de gel de sílice con absorción de iones sodio. El ion uranilo puede desplazar dichos iones, mediante intercambio iónico, dando una fluorescencia típica bajo la acción de una luz ultravioleta, que identifica la existencia de la reacción álcali-sílice.

NEW METHOD FOR DETERMINING THE ALCALI-SILICA REACTION PRODUCTS IN CONCRETES

ABSTRACT. *This technique to identify Alkali-Silica Reaction (ASR) products in concrete, is based on the identification of ASR products by staining them with uranyl ions, as these have a characteristic fluorescence under short-wave ultraviolet light.*

The AAR products are present in the form of a silica gel with adsorbed sodium ions. Through ionic exchange, the uranyl ions can displace the sodium ions in silica gel, and these give off a characteristic fluorescence under the effects of ultraviolet light, thereby identifying the areas where silica gel is present.

INTRODUCCION

Uno de los problemas más comunes en determinados tipos de hormigones es la susceptibilidad que tienen algunos áridos a reaccionar, químicamente, frente a los alcalinos del cemento.

A consecuencia de esta reacción se producen, en el seno del mismo, la formación e hidratación de un gel de sílice y silicatos alcalinos que provocan presiones disruptivas en el hormigón.

A consecuencia de ello, diversos autores han puesto a punto una serie de ensayos para comprobar este tipo de reactividad potencial en los áridos. Entre ellos pode-

mos destacar el método de las barras de mortero (UNE 83-122 y ASTM C 227-87) y el método químico (ASTM C-289 y UNE 83-121-90).

El método aquí presentado consiste, básicamente, en introducir marcadores de un ion uranilo (acetato de uranilo) para, posteriormente y mediante técnicas de radiación con luz ultravioleta de onda corta, detectar el intercambio iónico producido. La ventaja del mismo es su rapidez, sencillez, así como su alto grado de fiabilidad y seguridad, ya que no existe ninguna posibilidad de confusión con otras reacciones similares, como la formación de ettringitas (de carácter asimismo expansivas).

REACCION ALCALI-SILICE

Esta reacción tiene lugar entre los iones alcalinos procedentes de los óxidos de sodio y potasio (Na_2O y K_2O), la cal liberada por el cemento y los áridos reactivos que pueda contener el hormigón. El producto de esta reacción es la formación de un gel de álcali-sílice que absorbe agua, hinchándose y originando presiones expansivas que pueden generar grietas con el tiempo.

(*) Licenciada en Ciencias Químicas. Jefe de la División de Materiales Inorgánicos del Laboratorio Central de Estructuras y Materiales del CEDEX (MOPT).

(**) Licenciada en Ciencias Químicas. Laboratorio Central de Estructuras y Materiales del CEDEX (MOPT).

(***) Licenciada en Ciencias Geológicas. Laboratorio Central de Estructuras y Materiales del CEDEX (MOPT).

Los primeros síntomas de esta reacción pueden mostrarse incluso años después de haberse iniciado, apareciendo grietas en los contornos de los áridos y grietas capilares en sus cercanías.

El mecanismo de la reacción presenta los siguientes pasos:

1. Aumento de la concentración de alcalinos en disolución durante el proceso de fabricación del hormigón.
2. La concentración de alcalinos en disolución sigue aumentando durante el proceso de fraguado.
3. Ataque, por parte de la solución alcalina, a los áridos reactivos, formándose un gel de cal-álcali-silíce en la superficie de los áridos. Este gel, que no es expansivo, actúa como membrana para la separación de la solución cáustica del ácido silíceo con el que puede reaccionar y absorber iones de calcio y sodio.
4. Pueden ocurrir dos cosas:
 - 4.1. Si la reacción es dominada por la cal, se sigue formando el gel de cal-álcali-silíce.
 - 4.2. Si la reacción es dominada por los alcalinos, se forma un gel alcalino de silíce, que sí es expansivo.
5. Si se forma el gel de silíce (4.2) se produce absorción de agua por parte de dicho gel de la pasta endurecida, lo que provoca tensiones internas que dilatan el hormigón, originándose microgrietas que por la continua absorción de agua van aumentando de tamaño.
6. El gel se introduce en la grieta, apareciendo al final como una exudación blanca que se seca.

FUNDAMENTOS

El gel de silíce es un ion intercambiador en medio ácido y básico. Para cationes monovalentes, en medio ácido, la reacción puede sintetizarse como sigue:



La cantidad de metal absorbido depende del pH de la solución.

Por otra parte, los hidróxidos pueden presentar estructuras en forma de redes en las que hay puentes de oxígeno entre los átomos del metal. Estos compuestos presentan propiedades de intercambio iónico y, dependiendo del pH, puede actuar como aniones o cationes intercambiadores.

En solución ácida el grupo hidroxilo (HO^-), capta un protón (H^+) del medio formándose un catión según el siguiente mecanismo:



Este catión puede reaccionar con un anión:



para posteriormente dar el intercambio iónico con otro anión distinto:



El intercambio iónico también puede tener lugar directamente, por la sustitución directa de los iones hidroxilo:



Este gel de silíce funciona como un ion ácido débilmente intercambiador, y la reacción que tiene lugar se puede describir como:



donde:

G = Estructura no reactiva del gel.

H = Estructura reactiva del gel.

Me = Metal.

Por otra parte, la posición de dicho equilibrio depende de la basicidad de la estructura del gel, y de la afinidad por el ion metálico.

Con respecto al árido, la silíce de las rocas y minerales susceptibles de este tipo de reacción, interacciona con la sosa, produciendo, en primer lugar, una reacción ácido-base entre los grupos silanol $Si-OH$ y los iones OH^- (Fig. 1) de la solución alcalina, después de la neutralización por un ion Na^+ de la carga negativa formada (Dent Glasser y Kataoka, 1981). Posteriormente reaccionan los puentes siloxanos por los iones OH^- , desmontando la estructura y pasando la silíce a SiO_4H_2 .

Esto produce la formación de un gel de silicato sódico (Fig. 2), de carácter fuertemente expansivo. Dicho gel puede originar por intercambio iónico con iones uranilo UO_2^{2+} un nuevo producto (Fig. 3), silicato de uranilo.

Por consiguiente, de lo anterior se puede deducir que la formación de este tipo de gel dependerá de la proporción de silíce reactiva, así como de los álcalis disponibles (Lesage y Sierra, 1977). A su vez, esto apoyaría la idea de que la presencia de cuarzos con extinción ondulante es un criterio para pensar en la posibilidad de una reacción de este tipo.

Las figuras representadas corresponden a: grupos silanoles ácidos (Fig. 1), gel de silíce formado en el transcurso de la reacción (Fig. 2) y el producto de intercambio iónico entre el gel de silíce y los iones uranilo (Fig. 3).

EXPERIMENTACION

Basados en los criterios teóricos, anteriormente esbozados, se ha preparado una solución de ácido acético, en la que se ha disuelto una sal de acetato de uranilo, y en la que, posteriormente, se sumerge el hormigón con este tipo de problemática. Al cabo de diez minutos, se extrae la muestra de la solución, eliminando, con agua bidestilada, los restos de la solución que no ha sido absorbida por la muestra, secándose posteriormente.

A continuación se expone aquella bajo la acción de la luz ultravioleta y, en caso de que la muestra presente reacción álcali-silíce, se observará una clara fluorescencia amarillo-verdosa alrededor de las zonas donde se produjo el intercambio iónico con el gel de silíce. Hay que indicar, por otra parte, que el acetato de uranilo no es fluorescente bajo la acción de la luz ultravioleta, aun-

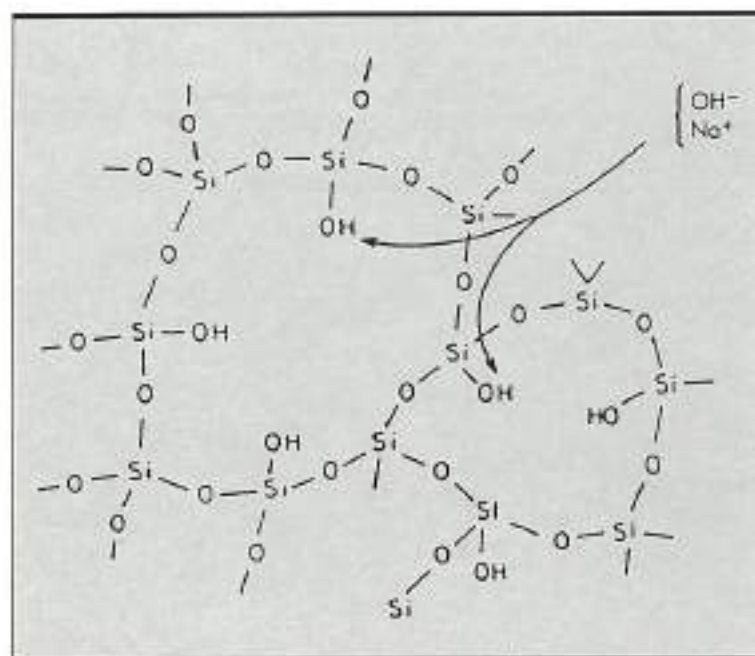


FIGURA 1. Estructura de los grupos silanoles ácidos.

que la sal pura da un color verde oscuro, pudiendo distinguir el producto generado por el intercambio iónico del gel de sílice-acetato de uranio, de la solución pura.

Se están realizando láminas delgadas de las muestras ensayadas para proceder al estudio de las mismas por microscopía de fluorescencia, para analizar la distribución de este gel en el árido. De esta forma se contrasta la información recibida por esta técnica con el análisis petrográfico clásico, para comprobar si esta fluorescencia está asociada a los bordes del árido, microfisuras,

ciones, debilidades reticulares (extinción ondulante), exfoliaciones, etc., hecho que sería congruente con el planteamiento esbozado en la parte teórica.

Por otra parte, las muestras tratadas con esta solución se están estudiando por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), aplicándole las técnicas del mapping, o cartografía de elementos selectivos, lo que nos permite ver la disposición de este gel a lo largo del árido, así como sus productos de neoformación, como se verá en un artículo posterior.

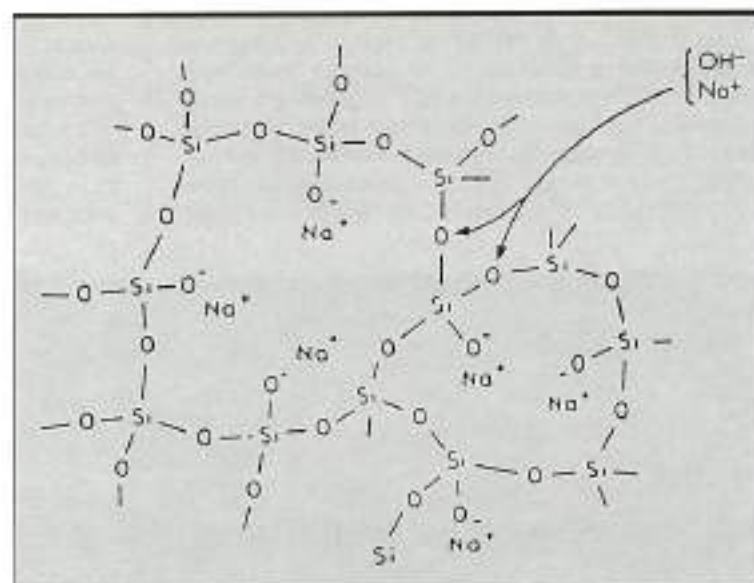


FIGURA 2. Estructura del gel de sílice formado.

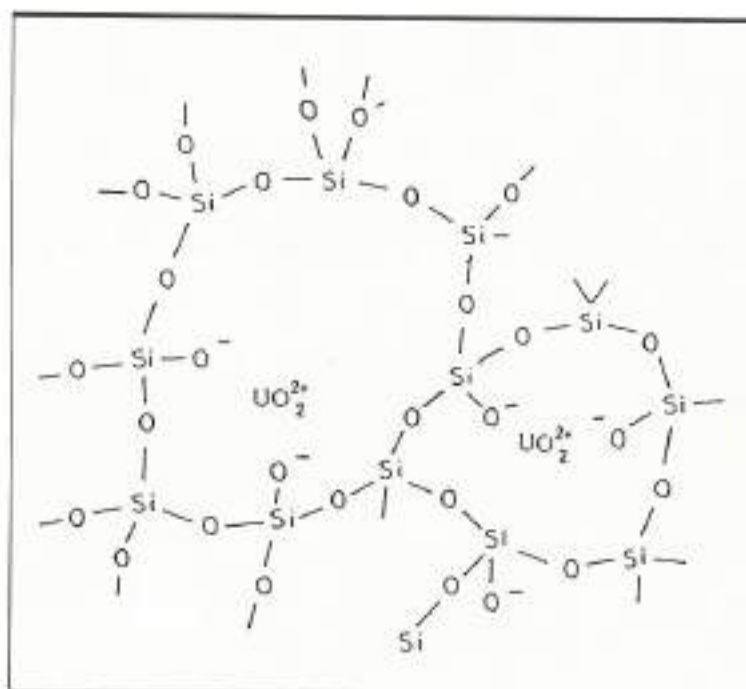


FIGURA 3. Estructura del producto de intercambio iónico entre el gel de sílice y los iones uranilo.

RESULTADOS

Se han tratado distintas muestras de hormigón realizando fotografías de las mismas bajo la exposición de luz ultravioleta, antes y después del tratamiento con acetato de uranilo.

En la figura 4 se aprecian cuatro muestras bajo luz ultravioleta, antes de ser tratadas. Como puede apreciarse, no se ve ninguna fluorescencia. La figura 5 representa las mismas muestras después del tratamiento; pueden verse claramente las fluorescencias en torno a los áridos en determinadas zonas.

En la figura 6 se aprecia claramente la diferencia entre la fluorescencia que da la reacción álcali-sílice, amarilla-verdosa (muestra central) y la tonalidad verdosa producida por los restos de acetato de uranilo que no han sido eliminados. En la muestra central puede comprobarse que se ha producido el intercambio iónico entre los iones alcalinos y los iones uranilo, debido a la forma-

ción de un gel de sílice originado por la existencia de ácidos reactivos.

Puede apreciarse en la figura 7 (izquierda) cómo en la zona en la que queda al descubierto la superficie del árido hay una gran fluorescencia (amarilla-verdosa intensa), lo mismo que en la muestra de la derecha se observa que en la oquedad dejada por el árido hay reacción álcali-sílice.

CONCLUSIONES

De los datos obtenidos por las distintas técnicas y su comparación se puede concluir que este método puede ser muy útil como indicador de la existencia de la reacción álcali-sílice en el seno del hormigón.

La microscopía óptica, tanto de fluorescencia como de transmisión, está confirmando la existencia de una total concordancia entre la estructura de la muestra y las zonas de reactividad generadas, encontrándose es-



FIGURA 4.



FIGURA 5.



FIGURA 6.



FIGURA 7.

tas asociadas, siempre, a alteraciones de la red cristalográfica (tanto de tipo mecánico como químico).

Esto significa que los iones uranilo están asociados con la fluorescencia y ésta se produce, únicamente, cuando aquellos han sido absorbidos durante el intercambio iónico entre el gel de sílice formado, debido a la existencia de áridos reactivos, y el acetato de uranilo.

Por lo tanto, esta nueva técnica es un método fiable y de fácil aplicación a la hora de determinar la existencia de la reacción álcali-sílice en hormigones, lo que permite evitar, como primera medida, la utilización de otras técnicas más costosas y completas.

BIBLIOGRAFIA

AHRLAND, S.; GRENTHE, I., y NOREN, B. (1960). *Acta Chem. Scand* 14, pp. 1059-1076.

BICZOK, I. (1965). *La corrosión del hormigón y su protección*, Ed. Urmo.

DENT GLASSER, L. S., y KATAOKA, N. (1981). *Cem. Concr. Res.*, 11, pp. 1-9.

LESAGE, R., y SIERRA, R. (1977). *Bull. Liaison Labs. Pont et Chaussées*, 90, pp. 549-560.

NATESAIYER, K., y HOVER, K. C. (1988). *Cem. Concr. Res.*, 18, pp. 455-463.

NATESAIYER, K., y HOVER, K. C. (1988). *Cem. Concr. Res.*, 19, pp. 770-778.

NATESAIYER, K.; HOVER, K. C., y STARK, D. (1991). *Concrete Internacional*, 1, pp. 25-28.

NORMAS: ASTM C-227 y MELC-4, 11-A.

CURSOS PROGRAMADOS PARA EL ÚLTIMO TRIMESTRE 1993

Curso sobre Organos de Disipación de Energía Hidráulica

Director: D. Cristóbal Mateos Iguacel.

Fecha: Del 5 al 7 de octubre.

Lugar: Centro de Estudios de Técnicas Aplicadas.

Curso sobre Impactos sobre la Vegetación: criterios fitogeográficos para la valoración de la vegetación de un territorio. Medidas correctoras

Directores: D. Juan Manuel Varela Nieto.

D. Francisco Lora García.

D. Ricardo Garilleti Alvarez.

Fecha: De 25 al 29 de octubre.

Lugar: Centro de Estudios de Técnicas Aplicadas.

Foro sobre Elementos Básicos e Instrumentos para una Política Nacional de Medio Ambiente

Fecha: 3 de noviembre.

Lugar: Centro de Estudios de Técnicas Aplicadas.

Curso sobre Tratamiento de Aguas Residuales y Explotación de Estaciones Depuradoras

Director: D. Angel Cajigas Delgado.

Fecha: Del 15 al 26 de noviembre.

Lugar: Centro de Estudios de Técnicas Aplicadas.

Curso sobre el Ruido: Evaluación y Medidas Correctoras

Director: D. José Trigueros.

Fecha: Del 29 de noviembre al 3 de diciembre.

Lugar: Centro de Estudios de Técnicas Aplicadas.

CURSOS INTERNACIONALES PARA 1994

Curso sobre Hidrología General y Aplicada.

Fecha: Del 15 de enero al 15 de julio de 1994.

Lugar: Centro de Estudios de Técnicas Aplicadas del CEDEX.

Director: José Ramón Témez Peláez.

Áreas:

- Hidrología Superficial.
- Estadística, Informática y Modelos matemáticos.
- Hidrología Subterránea.
- Calidad de las Aguas y Medio ambiente.
- Hidráulica fluvial.
- Planificación y Explotación de Recursos Hidráulicos.

Curso sobre Ingeniería de Regadíos.

Fecha: Del 15 de enero al 15 de julio de 1993.

Lugar: Centro de Estudios de Técnicas Aplicadas del CEDEX.

Director: Javier Luján García.

Módulos:

- Información básica.
- Sistemas de riego por gravedad.
- Drenaje.
- Otras obras de infraestructura.
- Sistemas de riego por aspersión.
- Riego localizado.
- Planificación de regadíos.
- Explotación de regadíos.
- Rehabilitación de regadíos.
- Regadíos y Medio Ambiente.

Curso sobre Mecánica del Suelo e Ingeniería de Cimentaciones.

Fecha: Del 13 de enero al 29 de abril.

Lugar: Centro de Estudios de Técnicas Aplicadas del CEDEX.

Director: Carlos Oteo Maza.

Curso básico:

- Propiedades de los suelos.
- Ensayos de laboratorio.
- Mecánica de rocas.
- Distribución de tensiones y deformaciones en el terreno.
- Muros y estructuras de contención.
- Taludes.
- Cimentaciones superficiales.
- Cimentaciones sobre terrenos expansivos y colapsables.
- Cimentaciones profundas.
- Filtraciones y rebajamiento.
- Tablestacados y pantallas continuas de hormigón.
- Patología de cimentaciones y recalces.
- Geotecnia vial.
- Presas de materiales sueltos.
- Refuerzo y mejora del terreno.
- Cartografía geotécnica.
- Cimentaciones bajo acciones dinámicas.
- Instrumentación y auscultación.
- Técnicas moderna de reconocimiento.

INFORMACION

CEDEX

Gabinete de Formación y Documentación

c/ Alfonso XII, 3 • Teléfono: 335 73 07

Fax: 335 73 14 • Télex: 45022 CEDEX E

28014 Madrid

CALIDAD

Nuestro Mejor Servicio



Edificio de Telefónica en la Villa Olímpica, Barcelona



Ampliación Dársena Sur, Puerto de Valencia



Dragados

A MEDIDA

Un estilo propio de trabajo con el que hemos construido carreteras, edificios, puentes, presas... Obras hechas con calidad. Con la experiencia de más de 25 años. Construimos para la gente. En toda Europa. A su medida.



LAIN