

EVOLUCIÓN RESISTENTE DE DOS MORTEROS DE CEMENTO SUMERGIDOS EN PURINES DE CERDO EN CONDICIONES REALES DE ENSAYO

C. Gilarranz¹, J. Massana², E. Sánchez¹, A. Moragues³

¹ Departamento de Ciencia y Tecnología Aplicada. E.U.I. Técnica Agrícola. Universidad Politécnica de Madrid. Ciudad Universitaria s/n, 28040 Madrid.

E-mail: carlosandres.gilarranz@upm.es, elvira.sanchez.espinosa@upm.es

² Departamento de Construcción y Vías Rurales. E.T.S. de Ingenieros Agrónomos, Universidad Politécnica de Madrid, Av. Complutense s/n, 28040 Madrid.

³ Departamento de Ingeniería Civil: Construcción. E.T.S. de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Universidad Politécnica de Madrid, C/ Profesor Aranguren s/n, 28040 Madrid, España.
E-mail: amoragues@caminos.upm.es

RESUMEN

El purín de cerdo es un subproducto de las explotaciones ganaderas, siendo usado para el abonado de los suelos de cultivo. Las buenas prácticas agrícolas hacen imprescindible su almacenamiento en balsas. Generalmente están construidas de fábrica con revestimiento de mortero o de hormigón armado. La durabilidad de estos morteros y hormigones garantiza su estanqueidad. En esta comunicación se presentan los resultados del comportamiento mecánico, porosidad y análisis de rayos X de dos tipos de morteros, ampliamente utilizados en obras agrícolas. Uno, con cenizas volantes y otro sulfuresistente sumergidos en purín natural de cerdo y al aire libre, durante 24 meses.

ABSTRACT

Pig slurry is a by-product of livestock farms. It is used for the fertilisation of tilled soil. Good agricultural practice demands that slurry be stored in ponds. They are generally constructed from brickwork lined with cement or reinforced concrete. The durability of these mortars and concretes guarantees their impermeability. This paper presents the results of mechanical behaviour, porosity and X-ray analyses for two types of mortar widely used in agricultural construction. One contains fly ash and the other is sulphate resistant. They were both immersed in natural pig slurry and in the open air for 24 months.

PALABRAS CLAVE: mortero de cemento, resistencia, microestructura.

1. INTRODUCCIÓN

El purín de cerdo es un subproducto de las explotaciones ganaderas. El abonado de los suelos agrícolas con este subproducto es una práctica usual en las explotaciones agrícolas extensivas [1]. La necesidad de ajustarse a los ciclos de los cultivos hace imprescindible su almacenamiento en balsas. Estas balsas suelen estar construidas con fábrica de ladrillo y revestimiento de mortero o de hormigón en masa o armado. El deterioro de estas balsas constituye un problema medio ambiental por las posibles contaminaciones tanto del terreno como de las aguas subterráneas. Además, el purín, se encuentra en contacto con otros elementos estructurales prefabricados, tales como los suelos enrejillados [2], en los que su deterioro produce graves accidentes con importantes pérdidas económicas.

La composición del purín depende de numerosos factores tales como, fisiología del animal, tipo de alimentación, tipología de la instalación, manejo de la misma, etc. Además, el subproducto almacenado es el

resultado de la dilución del estiércol animal con las aguas de lavado de las explotaciones ganaderas. Por lo tanto constituye una sustancia de composición variable y químicamente compleja. Contiene compuestos minerales y orgánicos. Los compuestos orgánicos son, principalmente, de tres grupos: ácidos orgánicos (acético, isovalérico y butírico), compuestos nitrogenados (principalmente de tipo amoniacal) y distintas sales sulfídricas procedentes de la urea. El resultado es un compuesto con un pH medio de 7. Según este valor y de acuerdo a la Instrucción Española de Hormigón Estructural [3] el purín debe ser considerado como sustancia no agresiva. Sin embargo, el contenido de amonio (NH_4^+) clasifica al purín como un medio de agresividad media o fuerte. También, el contenido de cloruros (procedentes de las aguas de limpieza de la explotación) le confiere una salinidad próxima a la del agua del mar. Además de existir un ataque ácido por la presencia, principalmente, de acético. La sinergia de los distintos factores puede justificar el proceso de degradación que experimenta el material.

En este trabajo se presentan los resultados de resistencia para los dos morteros de cemento principalmente usados en las infraestructuras agrícolas españolas. Dichos morteros fueron expuestos a purín natural de cerdo durante 24 meses. Durante el mismo tiempo se expusieron los morteros al ambiente exterior. Se ha estudiado la evolución de las tensiones a flexión y compresión a los 3, 12 y 24 meses de exposición. Además se presentan los cambios en porosidad y características mineralógicas de los morteros a los 24 meses.

2. MATERIALES Y METODOS

2.1. Cementos y Medio agresivo

El estudio se ha llevado a cabo con mortero de cemento de dos tipos: un cemento Portland con características adicionales de resistencia a sulfatos CEM I SR 42,5N y un cemento mixto con adición de cenizas volantes y filler calizo CEM IV/B(V) 32,5N. La composición química y mineral de ambos cementos se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Composición química y mineralógica de los cementos usados

	CEM I SR 42,5N	CEM II/B-M (V-L) 32,5N
Ca O	64.4	51.36
SiO ₂	19.1	24.80
Al ₂ O ₃	3.9	9.19
Fe ₂ O ₃	4.7	3.25
MgO	1.3	2.14
K ₂ O	0.7	1.41
SO ₃	3.1	2.58
Cl	-	0.006
Na ₂ O	0.2	-
Pérd. ignic.	2.6	1.75

Se fabricaron 39 probetas de 40 x 40 x 160 mm por cada cemento, según la norma EN 196-1:1994. Las probetas fueron desmoldadas a las 24 horas y curadas en agua durante 28 días a 22° C. A continuación, 3 de las probetas fueron ensayadas como tiempo cero y las 36 restantes se procedió a colocarlas en sus respectivos medios.

El medio agresivo utilizado es el purín de cerdo. Este purín procede de una balsa de almacenamiento de una granja integral de credos situada en Etreros (Segovia).

El purín utilizado es recogido de la balsa de almacenamiento de la granja y es trasladado a una balsa experimental situada en las proximidades de dicha balsa. La balsa experimental se encuentra al aire libre y está construida de manera que se puedan reproducir los dos ambientes que en condiciones reales se presentan en este tipo de instalaciones. Con este fin la balsa tiene dos vasos, uno de 1 m de profundidad, reproduciendo condiciones de cierta disponibilidad de oxígeno (ambiente aerobio) y otro de 3 m de profundidad, sin disponibilidad de oxígeno (ambiente

anaerobio). Los dos vasos se encuentran conectados por un canal de 1 m de profundidad y de 4 m de longitud para asegurar que el medio es el mismo. El purín se reemplazó a los 3, 6, 12, y 18 meses, analizándose químicamente su composición. Los valores mínimos, máximos y medios para cada uno de los dos ambientes se muestran en la tabla 2.

Cabe destacar que los medios aeróbico y anaeróbico son significativamente iguales en cuanto a pH. Sin embargo presentan diferencias importantes en los contenidos de sulfuros, sulfatos y sales amónicas, siendo dichos contenidos mayores en el ambiente anaeróbico.

2.3. Proceso experimental

Las probetas fueron sumergidas en cada vaso de la balsa a 1 m y 3 m de profundidad y entre ambos, en el exterior de la balsa, al lado del canal de conexión. De esta forma se puede considerar que se encuentran sometidas a tres ambientes diferentes: I) a la intemperie, con total disponibilidad de oxígeno y dióxido de carbono, II) sumergidas en el purín a 1 m de profundidad, con bajo o medio contenido de oxígeno y en presencia de reacciones de fermentación aeróbicas, y III) sumergidas en el purín a 3 m de profundidad, sin contenido de oxígeno y en presencia de reacciones de fermentación anaeróbicas.

Después de 3, 12 y 24 meses tres probetas de cada cemento fueron extraídas de cada ambiente, lavadas y sumergidas en agua durante 48 horas. Después de las cuales se procedió a los ensayos mecánicos de flexión y compresión de acuerdo a la Norma EN 196-1:1994.

El análisis de porosidad fue realizado por porosimetría de intrusión de mercurio en un Termo Quest 2000 a los 24 meses de ataque. Las muestras fueron obtenidas de la zona central de la probeta, parte sin alterar, y de la zona exterior de la misma, parte alterada, y sometidas a 40° C hasta alcanzar peso constante, con una precisión de 0.01g.

El análisis de rayos X fue realizado por el Servicio Técnico del Instituto de Ciencia de Materiales de Consejo superior de Investigaciones Científicas, con un minuto de exposición y cátodo Cu K α . Las muestras se prepararon después de un secado a 40° C y una trituración con eliminación parcial de áridos.

3. RESULTADOS

3.1. Resistencia a flexión

En la Figura 1 se muestran las tensiones a flexión en el ambiente exterior. En este ambiente el cemento mixto muestra un ligero incremento de tensión hasta los 3 meses. Aunque se puede considerar no significativo, ya que variaciones de resistencia inferiores a 1 Mpa pueden ser debidas a la dispersión inevitable propia de

la fabricación de las probetas. Sin embargo, este cemento experimenta una pérdida de resistencia de un 20% entre 6 y 12 meses de exposición. Desde los 12 a 24 meses mantiene la misma tensión. El cemento SR no presenta cambios de tensión significativos. La tensión a flexión oscila con variaciones inferiores a 1

Mpa a lo largo del tiempo de exposición. A los 24 meses ambos cementos poseen similar tensión a flexión aunque pertenecen a clases resistentes distintas (42.5 y 32.5).

Tabla 2. Valores mínimos, máximos y medios de la composición del purín

		Ambiente aerobio			Ambiente anaerobio		
		min	med	max	min	med	max
pH		7.43	7.94	8.20	7.39	7.84	8.13
Conductividad (mS)		5.68	8.92	13.25	5.62	8.89	13.95
Potencial redox (mV)		-304.00	-169.38	-71.00	-345.00	-199.13	-62.00
Sólidos totales (mg/l)		4.07	5.87	7.19	4.34	25.34	80.81
Sólidos fijos (mg/l)		1.90	2.91	3.50	1.97	7.98	24.54
Sólidos volátiles (mg/l)		2.04	2.95	3.98	2.38	17.37	59.54
Nitrógeno Total (%)		0.06	0.12	0.20	0.06	0.20	0.31
Nitrógeno amoniacal (%)		0.05	0.09	0.12	0.05	0.13	0.23
Sulfuros (mg/l)		5.36	71.32	105.00	4.80	91.42	162.87
Carbonatos (mg/l)		0.00		0.00	0.00		0.00
Bicarbonatos (mg/l)		3.38	5.68	10.55	3.37	7.03	11.60
Aniones	Sulfatos (mg/l)	0.00	4.51	9.70	0.00	32.77	177.95
	Cloruros (mg/l)	61.00	453.04	1388.00	209.00	416.37	628.00
Ácidos orgánicos	Acético (mg/l)	32.55	153.79	286.70	7.86	67.03	145.00
	Propiónico (mg/l)	0.00	40.96	124.60	0.00	16.60	76.80
	Isovalérico (mg/l)	0.00	2.15	3.50	0.00	0.39	1.20

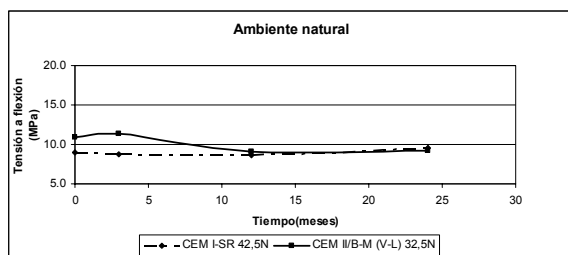


Figura 1. Evolución de las tensiones de flexión en ambiente natural

En las figuras 2 se muestran las tensiones a flexión correspondiente al ambiente aerobio. En los dos ambientes sumergidos y para ambos cementos, el comportamiento resistente es similar. Al igual que en el ambiente I, la tensión a flexión de la clase resistente superior es menor que la tensión a flexión de la clase resistente mayor durante todo el ensayo. No existen cambios significativos de tensión aunque presentan un ligero incremento desde los 12 a los 24 meses de exposición. Este incremento no es en ningún caso superior a 2 Mpa aunque puede indicar una tendencia.

En ambos cementos, no existen diferencias significativas entre los valores de tensión a flexión en los ambientes II y III [4]. Pero existen entre estos y el

ambiente I. Los valores de tensiones a flexión en los dos ambientes sumergidos son prácticamente iguales, y presentan escasas diferencias (0.3 y 0,4 MPa) respecto a los obtenidos a las primeras edades

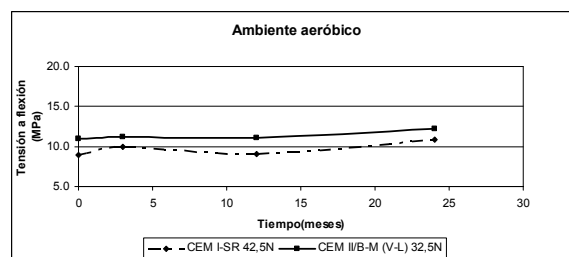


Figura 2. Evolución de las tensiones de flexión en ambiente aerobio

3.2. Resistencia a compresión

En la figura 3 se muestran las tensiones a compresión para los dos cementos ensayados expuestos al ambiente I. El portland SR presenta un decremento sostenido del 10% hasta los 12 meses. Entre los 12 y los 24 meses de exposición recupera la tensión alcanzando el valor inicial. El mixto presenta un comportamiento a tensión de compresión típico de un cemento Pórtland con adiciones de cenizas volantes, con un incremento

sostenido de alrededor de un 17% hasta los 12 meses, manteniendo la tensión hasta los 24 [6].

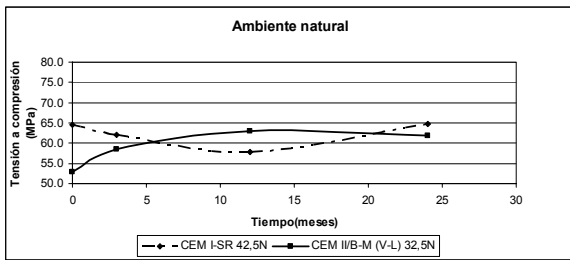


Figura 3. Evolución de las tensiones de compresión en ambiente natural

Los dos cementos ensayados tienen un comportamiento resistente similar en los dos ambientes sumergidos. Las diferencias entre los valores obtenidos a 24 meses de exposición no superan en ningún caso el 3,5%.

El cemento SR, en ambiente II, mantiene una tensión de compresión con variaciones no significativas hasta los 12 meses de exposición, incrementando su resistencia alrededor del 16% hasta los 24 meses. El mixto, en este ambiente, muestra un incremento sostenido de un 37% hasta el final del ensayo

En el ambiente III (fig. 4); el incremento en la tensión de compresión para el cemento SR a los 24 meses es de alrededor de un 6% frente a un 36% para el cemento mixto.

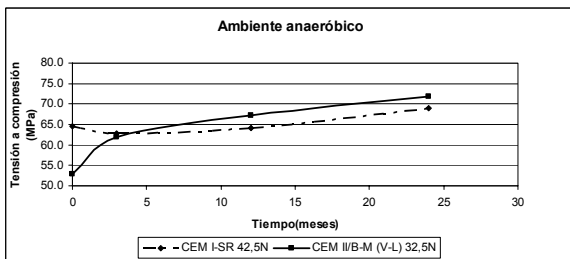


Figura 4. Evolución de las tensiones de compresión en ambiente anaerobio

De forma similar a la tensión a flexión, el cemento SR, a 12 meses de exposición, no presenta diferencias significativas entre los ambientes II y III. Si lo son entre estos ambientes y el I. A los 24 meses, existen diferencias significativas entre los tres ambientes. Sin embargo para el cemento mixto, no existen diferencias entre los ambientes sumergidos en ningún tiempo de exposición. El incremento de la tensión a compresión en el ambiente exterior es la mitad que en los ambientes sumergidos.

3.3. Porosimetría

Los resultados obtenidos de la porosimetría de intrusión de mercurio aparecen en la Tabla 3.

Como puede observarse en la mayoría de los casos la porosidad exterior es inferior a la interior. Si

comparamos el comportamiento exterior de los dos cementos observamos, que el cemento SR presenta valores mucho más altos de porosidad en la zona exterior. El radio medio también es significativamente mayor. Así mismo, son más importantes las diferencias encontradas entre las zonas sumergidas y exterior. La existencia de poros mayores puede propiciar los procesos de lixiviación. El comportamiento de las probetas sumergidas, muestran una menor porosidad en la zona exterior que en la interior, comportamiento ya observada por el grupo de investigación en otros cementos en el mismo medio [4]. Dicho comportamiento se ha asociado a un mayor formación de sales sulfoaluminicas formadas a partir de los iones del purín

Tabla 3. Valores de porosidad total y radio medio de poro en los tres ambientes

	CEM I SR 42,5N			
	Porosidad total.		Φ poro	
	Ext.	Int.	Ext.	Int.
Amb. I	11.92	12.55	0.059	0.048
Amb. II	10.18	10.53	0.038	0.038
Amb. III	10.48	11.3	0.038	0.038
	CEM II/B-M (V-L) 32,5N			
	Porosidad total.		Φ poro.	
	Ext.	Int.	Ext.	Int.
Amb. I	9.61	9.85	0.031	0.030
Amb. II	10.61	10.42	0.031	0.030
Amb. III	11.67	10.59	0.025	0.030

En las figuras 7 y 8 se presentan las distribuciones de tamaño de poro en la zona interior y exterior para el cemento mixto y el cemento SR en ambiente natural (I), respectivamente.

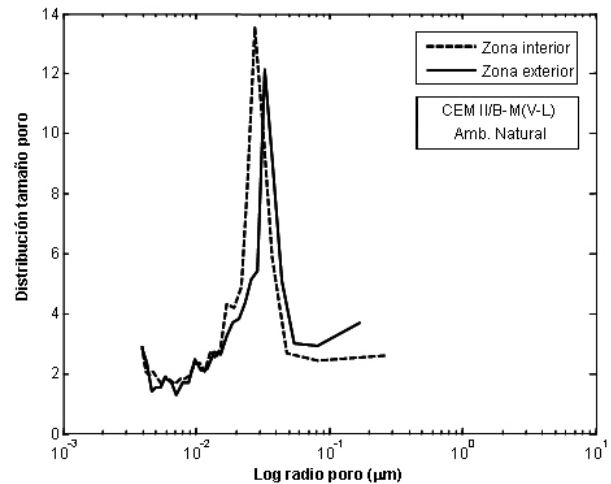


Figura 7. Distribución de tamaño de poros en la zona interior (sin alterar) y en la exterior (alterada) para el CEM II/B-M(V-L) en ambiente I

La variación de la distribución porosa para el cemento mixto en el ambiente I (fig. 7) parece marcada por pequeñas lixiviaciones en los poros más externos y precipitación en los más internos.

En las figuras 9 y 10 se presentan las distribuciones de tamaño de poro en la zona interior y exterior para el cemento mixto en ambiente aerobio (II) y el cemento SR en ambiente anaerobio (III).

En el caso del SR (fig. 8) el efecto predominante es la precipitación determinando tanto la reducción de porosidad como el cambio de tamaño de poro.

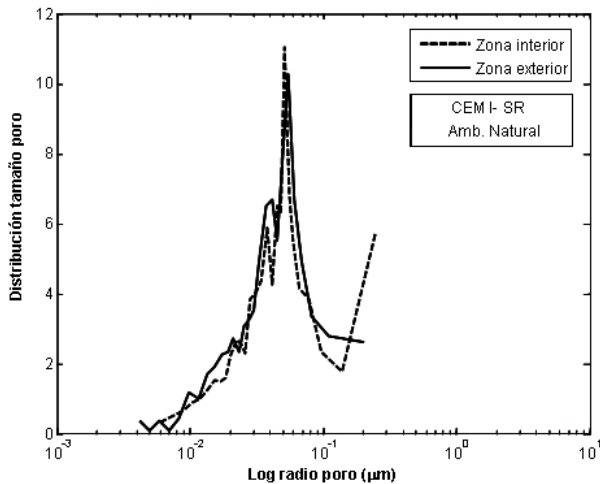


Figura 8. Distribución de tamaño de poros en la zona interior (sin alterar) y en la exterior (alterada) para el CEM I-SR en ambiente I

La distribución porosa es diferente para los dos ambientes sumergidos. En el caso del ambiente aeróbico las diferencias en ambos cementos no son significativas (fig. 9). El aumento de porosidad respecto al ambiente natural sufrido por el cemento mixto determina una casi igualdad en los valores de porosidad total, para ambos cementos.

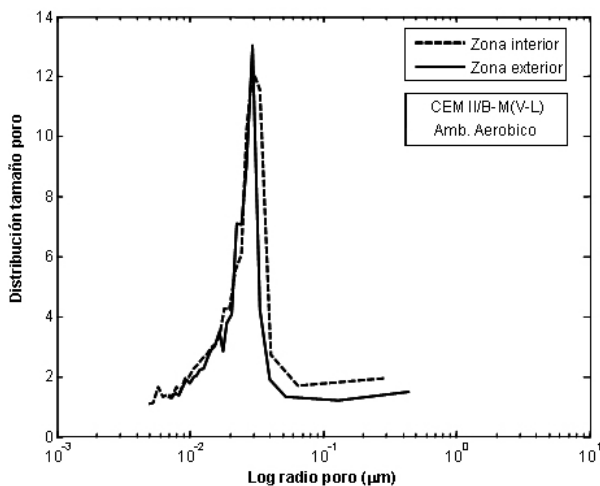


Figura 9. Distribución de tamaño de poros en la zona interior (sin alterar) y en la exterior (alterada) para el CEM II/B-M(V-L) en ambiente II

El ambiente anaeróbico genera un cambio significativo en la distribución de poros (fig. 10) en ambos cementos y también un cambio importante en la porosidad total, (prácticamente una unidad.) Hay que destacar que el purín genera para los cementos mixtos un aumento

importante de porosidad en los ambientes sumergidos y por el contrario una reducción en el caso del cemento SR. Este comportamiento es el contrario al obtenido por anteriores investigaciones del grupo de trabajo [4] La composición de las fases sólidas ha determinado el distinto comportamiento en ambos casos.

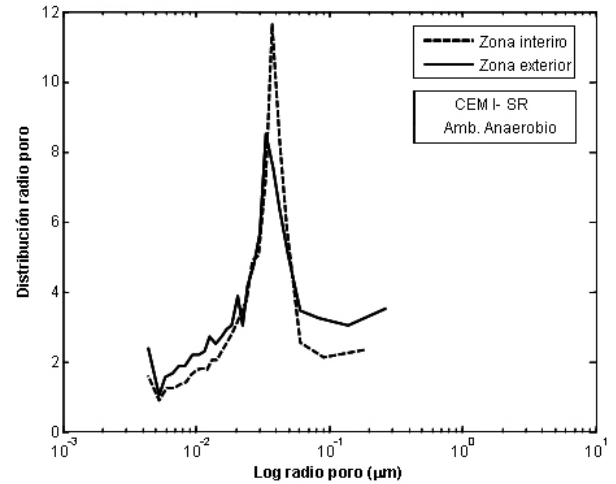


Figura 10. Distribución de tamaño de poros en la zona interior (sin alterar) y en la exterior (alterada) para el CEM I-SR en ambiente III

3.4 Difracción de rayos X

Los estudios de rayos X para el cemento SR se muestran en la figura 11.

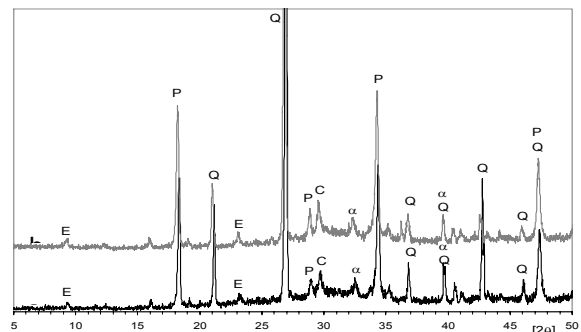


Figura 11. Difracción de rayos X de CEM I SR 42.5N: a) parte interna y b) parte externa : α α' -C₂SiO₄; C CaCO₃; P Ca(OH)₂; Q SiO₂; E Ca₆Al₂(SO₄)(OH)₁₂, G Gel C-S-H

En ella puede observarse que la única diferencia importante es la presencia en la parte externa de una cantidad significativa de calcita. Por el contrario los picos correspondientes a la portlandita no muestran diferencias significativas.

Los difractogramas de la parte externa e interna del cemento mixto se muestran en la figura 12. En ellos, se observa que en la zona externa aparecen reducciones significativas de la intensidad de los picos de la portlandita y no aparecen incrementos en los picos de otras sales. Destaca también la presencia de yeso, no observado en el cemento SR. Todos los datos son

acordes a los resultados obtenidos por la porosimetría de intrusión de mercurio.

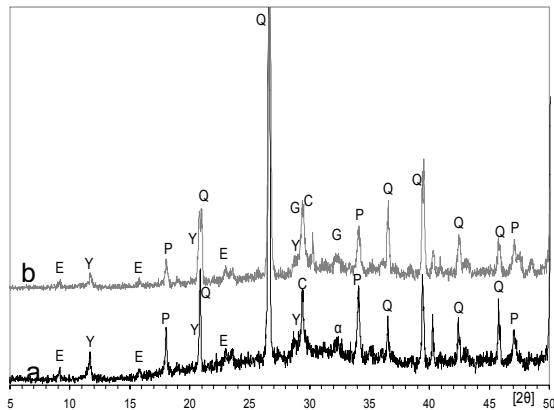


Figura 12. Espectros de difracción de rayos X de CEM II/B-M (V-L) 32.5N: a) parte interna b) parte externa : α α' -C₂SiO₄; C CaCO₃; P Ca(OH)₂; Q SiO₂; E Ca₆Al₂(SO₄)(OH)₁₂, G Gel C-S-H, Y CaSO₄·2H₂O

4. DISCUSIÓN

El cemento mixto tiene un comportamiento resistente con el tiempo característico de los cementos por cenizas [5]. El cemento SR no incrementa sus valores de resistencia con la edad en los medios estudiados. La suma de estos comportamientos determina las tensiones que a flexión y a compresión para ambos cementos son prácticamente iguales independientemente de su clase resistente al finalizar el ensayo

Los cambios en la composición del medio agresivo y la mayor o menor disponibilidad de oxígeno no generan cambios en el comportamiento mecánico de los dos cementos estudiados en el periodo de estudio.

Los resultados obtenidos de los análisis de porosidad muestran un comportamiento muy diferente para los dos cementos estudiados frente al ataque de los purines en ambientes anaeróbicos [4]. A pesar de un menor tamaño de poro, son los cementos mixtos los que más sufren la reducción en el contenido de portlandita con el consiguiente aumento de la porosidad.

Según los diagramas de rayos X los contenidos de portlandita son significativamente menores en el cemento mixto que en el SR. Si tenemos en cuenta que la portlandita constituye la reserva alcalina del cemento y por lo tanto la que permite mantener el pH en el interior de la matriz, cabe esperar que en el cemento mixto, el pH interior sea menor en algunos puntos, lo que justifica la reducción en el contenido de portlandita. Del mismo modo la bajada de pH determina la descomposición de la ettringita y la aparición del yeso no observado en los cementos SR.

El alto valor del tamaño del radio en el caso de los cementos SR determina la importante variación que experimentan entre la zona interior y exterior en ambiente natural. En este caso, al contrario de lo habitual, la reducción de porosidad generada en la zona exterior respecto a la interior va acompañada de un aumento en el tamaño del radio, es decir se produce una lixiviación de los poros más grandes que a pesar de la precipitación en los poros más pequeños modifica sensiblemente el valor del radio medio de poro.

5. CONCLUSIONES

Al término del ensayo los dos cementos presentan tensiones similares de flexión y compresión independientemente de la clase resistente.

El cambio en la distribución porosa por efecto del agresivo, es distinto en los dos medios sumergidos. Al contrario de lo observado en otros cementos en el caso del mixto la porosidad exterior es significativamente mayor que la interior.

El análisis de rayos X muestra que al fin del estudio el cemento mixto ha iniciado su proceso de degradación, caracterizado por la reducción de portlandita y la aparición de yeso. Si bien no tiene a esas edades influencia en el comportamiento mecánico.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean manifestar su agradecimiento al Ministerio de Ciencia y Tecnología (Proyecto nº MAT2002-03945) por el soporte financiero prestado. Así como al Instituto Español del Cemento y sus Aplicaciones (IECA) por la ayuda.

REFERENCIAS

- [1] DAUDÉN, D.Q. and VERA, M.V., (2004) *Pig slurry application and irrigation effects on nitrate leaching in Mediterranean soil lysimeters*, Journal of Environmental Quality 33 6.
- [2] DE BELIE, N., et al, (2000) *Durability of building materials and components in the agricultural environment Par III: Concrete Structures*, J. of Agricultural Engineering Research 76 3-16.
- [3] MOPU, (1999) *Instrucción de Hormigón Estructural*. EHE, Ministerio de Fomento, Madrid, Spain.
- [4] SANCHEZ, E., MASSANA, J., GARCIMARTIN, M.A., MORAGUES, A. (2006) *Evolution of resistance of cement mortar during contact with pig slurry in trials under real conditions*. World Congress Agriculture Engineering for a Better World. Bonn. p. 42 - 73.
- [5] YONG-XIN LI, et al., (2006) *A study on the relationship between porosity of the cement paste with mineral additives and compressive strength of mortar based on this paste*, Cement and Concrete Research 36 1740-1743.