

ESTUDIO DE LA INCORPORACIÓN DE BARROS DE LA INDUSTRIA GRÁFICA EN PASTAS CEMENTÍCEAS

Maximiliano I. Dellestesse, Oscar A. Cabrera, Gastón Barreto, Nora Eyer
Centro de Investigaciones en Física e Ingeniería del Centro de la Provincia de Buenos Aires,
CIFICEN (UNCPBA, CONICET, CICPBA), Olavarría, Buenos Aires, Argentina,
mdellestesse@fio.unicen.edu.ar

RESUMEN

La industria gráfica genera barros residuales de baja biodegradabilidad en la que su disposición final resulta costosa y no amigable con el medio ambiente. Con la intención de encontrar una aplicación tecnológica para dichos barros y considerando que en la zona abundan las industrias cementeras, se planteó como objetivo, realizar un estudio que permita establecer la factibilidad de la incorporación de los barros en pastas cementíceas. Este trabajo requiere de varias fases como: caracterización de materiales, estudios de hidratación temprana, comportamiento químico, reológico y mecánico de las pastas formuladas. A la luz de los resultados se concluye que el barro presenta un efecto retardante del fraguado y se discute la factibilidad de utilizarlo como puzolana o aditivo para la producción de cementos fillerizados.

Palabras claves: reciclado de barros residuales, industria gráfica, pastas cementíceas.

INTRODUCCIÓN

Una industria gráfica de la provincia de Buenos Aires, Argentina, genera como desechos barros con alto contenidos de tintas, adhesivos y aditivos. La composición del lodo es variable ya que depende de la estacionalidad de los productos procesados que generan variaciones sobre los tipos y cantidad de tinta. En la actualidad, los tratamientos biológicos no son factibles de realizar para este tipo de barros, por lo que son retirados de la empresa, transportados al conurbano bonaerense, y posteriormente incinerados para su disposición final. Esta solución es costosa y no amigable con el medio ambiente [1].

Con la intención de encontrar una aplicación tecnológica para ese barro y considerando que es una zona de producción cementera, se planteó como objetivo de este trabajo realizar un estudio que permita establecer la factibilidad de la incorporación de los barros en pastas cementíceas. Existen trabajos de residuos de industrias gráficas con potencial puzolánico [2]. Estudios propios inéditos sobre el lodo calcinado, permitieron identificar minerales con potencial puzolánico como el metakaolín. Sin embargo, los ensayos de puzolanidad no son concluyentes al respecto ya que en el inicio de la hidratación, el residuo estimula la liberación temprana de Ca^{+2} . Este exceso inicial es consumido durante los primeros 27 días; sin embargo no es suficiente para considerar al material como puzolánico [3]. Otra de las alternativas posibles, es la utilización de lodo sin calcinar en mezcla cementíceas. A partir de este estudio exploratorio, se pretende determinar tanto el efecto del residuo en las mezclas cementíceas, como el comportamiento químico del sistema generado.

Este estudio, parte de un proyecto más amplio de mejora del tratamiento de los efluentes de la planta, contempla instancias de caracterización fisicoquímica de los materiales, estudios de pastas cementiceas desde enfoques reológicos, mecánicos y químicos. A la luz de los resultados obtenidos, se analiza la factibilidad de utilizar dichos residuos para la producción de cementos fillerizados o puzolánicos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Muestras

Se tomaron 4 muestras de 5 L de barros durante una semana correspondientes a la zona de tanque de acidificación. Las fechas de muestreo fueron determinadas al azar. Se almacenaron refrigeradas hasta el momento de su uso. Para llevar a cabo los ensayos se homogeneizaron mezclando partes iguales de cada una de ellas. El barro fue secado a 100 ± 5 °C en estufa, luego se redujo el tamaño de las partículas en molino de bolas (45 min), y se conservó en envases herméticos (muestra R). El cemento Pórtland normal utilizado (muestra C), aportado por una fábrica local, presenta una composición química y mineralógica que se indica en la Tabla 1. El mismo contiene un 5,5 % de yeso como modificador de fraguado y 5,0 % de caliza como constituyente minoritario. La pérdida por calcinación fue de 3,13 %. La resistencia a compresión fue de 53,3 MPa a 28 días y su superficie específica Blaine de 337 m²/kg.

Por último, se preparan mezclas con porcentajes (p/p) de reemplazo de C por R entre 0 y 20. Se rotularon con la siguiente nomenclatura: C cemento pórtland, y *CR_i* para las mezclas con barros, siendo *i* el porcentaje de reemplazo.

Tabla 1: Composición del clinker y del cemento Pórtland.

Material	Composición química, %									Comp. mineralógica, %			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	PPC	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Clinker	21,58	3,83	4,22	64,41	0,78	0,91	1,15	0,07	0,35	63,8	13,74	3,01	12,84
Cemento	20,11	3,58	3,86	64,18	0,78	2,84	1,07	0,07	3,13				

Métodos y técnicas

Caracterización de barros y del cemento pórtland: Para el barro molido R, se determinó la distribución de tamaños de partículas utilizando un granulómetro láser marca Malvern, modelo Mastersizer 2000E. La caracterización mineralógica de R, se realizó empleando diferentes técnicas complementarias (XRF Espectrómetro Dispersivo en Energía Shimadzu modelo EDX- 800HS y un XRD Philips analytical x-ray modelo PW3710), con el fin de establecer de manera fiable los componentes de la muestra. En cuanto a C, se realizó de manera complementaria a su análisis químico en un XRD con el fin de corroborar las fases cristalinas.

Técnicas empleadas: Las reacciones de hidratación de las mezclas cementiceas, fueron estudiadas a partir del análisis calorimétrico de la hidratación temprana. Las curvas calorimétricas posibilitan, a partir de mediciones de la evolución del calor de hidratación, describir la secuencia de las reacciones químicas [4]. Se diferencian cinco períodos: iniciación de la hidrólisis, período durmiente, aceleración, desaceleración y período estable. Con el fin de establecer el comportamiento químico de los barros en contacto con cemento, se realizó una serie de ensayos:

Reactividad con cal: Esta prueba de puzolanidad se realiza mezclando 1,0 g de R en 75 mL de solución saturada de cal en condiciones aceleradas (40 °C). A las edades de 2,

7, 14, 28 y 90 días se mide por duplicado la concentración de Ca^{+2} del líquido sobrenadante. Los resultados se expresan como la relación $[\text{CH}]/[\text{CH}]_0$, siendo $[\text{CH}]_0$ la concentración de la solución saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $[\text{CH}]$ la concentración de dicho soluto a las edades mencionadas. Se compara la disminución del cociente $[\text{CH}]/[\text{CH}]_0$, con puzolanas conocidas (humo de sílice, metakaolín). Cuanto menor es el cociente, más reactiva es el R [2].

Ensayo de Frattini: Se realizó de acuerdo con la norma IRAM 1651 [5] en muestras de cemento patrón y con porcentajes de reemplazo del 5, 10 y 20 % (C, CR5, CR10 y CR20) a las edades de 2, 7, 14, 28 y 90 días.

Conductividad eléctrica y pH: La conductividad eléctrica permite establecer la concentración de iones en solución, mientras que el pH, establece la concentración de especies alcalinas en solución acuosa. Las mediciones se realizaron utilizando un conductímetro y pH-metro digital. Las determinaciones fueron realizadas por duplicado sobre el patrón C y los reemplazos de 4, 8, 10 y 20 % (CR4, CR8, CR10 y CR20, respectivamente). Las muestras se prepararon con una relación $a/c = 0,50$ en condiciones aceleradas (baño de agua a $40\text{ }^\circ\text{C}$). En todo momento se evitó la separación del agua de los sólidos, utilizando un agitador magnético. Se realizaron mediciones cada 30 min, agitando durante 25 min y luego dejando decantar por 5 min cada vez.

Para estudiar la reología de las pastas cementíceas, se realizaron los siguientes estudios:

Ensayo del tiempo de fraguado: Empleando la pasta de consistencia normal obtenida con el aparato de Vicat (IRAM 1612/18) se determinaron los tiempos de fraguado para el patrón C y los reemplazos CR10 y CR20 [6].

Ensayo de minislump: La medición de la fluidez se efectuó utilizando el cono de Kantro [7]. La fluidez se expresa como: $F = 100 \cdot (D_t - D_K) / D_K$; siendo D_t el diámetro de la pasta obtenido al tiempo t y D_K el diámetro del cono (38 mm). Los reemplazos fueron 2, 4, 8 y 10 % (CR2, CR4, CR8, y CR10).

El comportamiento mecánico del barro R, fue estudiado mediante ensayo de resistencia a la compresión en pastas con la relación a/c correspondiente a la consistencia normal. Se elaboraron probetas de $25 \times 25 \times 250$ mm, curadas en cámara húmeda durante 24 h, y posteriormente se sumergieron en agua saturada con cal hasta las edades de ensayo (2, 7, 28 y 90 días) a una temperatura controlada de $20 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$. Las resistencias a la compresión y flexión fueron medidas utilizando una prensa INSTRON 4485. Adicionalmente, se determinó el contenido de aire incorporado, el peso unitario, el agua combinada de acuerdo al modelo de Powers [8] y la relación "gel/espacio" [9].

RESULTADOS

Caracterización del barro de la industria gráfica

La distribución de partículas de R, se presenta en la Figura 1. Se observa una distribución unimodal con una proporción $d_{90} = 66,724\text{ }\mu\text{m}$, es decir que el 90 % de las partículas tienen una dimensión menor a ese valor. La Tabla 2, presenta el análisis químico de R comparándolo con el C y se observa que R presenta un gran porcentaje de pérdidas por calcinación (PPC), atribuible mayormente al contenido de material orgánico (tintas, adhesivos y aditivos).

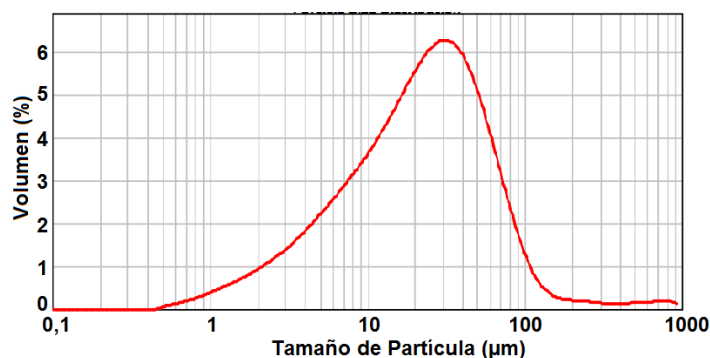


Figura 1: Distribución de partículas de la muestra R.

Tabla 2: Composición química del residuo de la industria gráfica (R).

Material	Composición química, %												
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	ClO	P ₂ O ₅	CuO	PPC
R	5,79	5,69	0,23	10,27	--	0,28	0,16	--	7,31	1,42	0,62	0,12	68,12
C	20,11	3,58	3,86	64,18	0,78	2,84	1,07	0,07	--	--	--	--	3,13

El análisis de los difractogramas correspondiente a las muestra R y C, se presenta en la Figura 2. En R, se presentan las fases mineralógicas Rutilo (TiO₂, R), Calcita (CaCO₃, C) y Caolín (Al₂Si₂O₅(OH)₄, K). En cuanto al cemento C, se corroboran las principales fases cristalinas de los silicatos de calcio como Alita (A, Ca₃SiO₅, Figura 2), Belita y Celita; además de Yeso y Calcita.

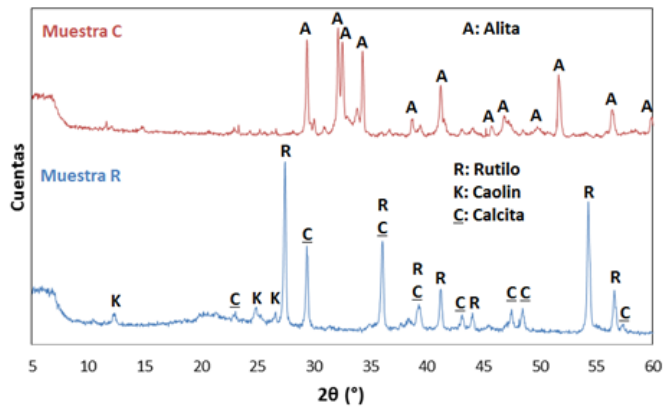


Figura 2: DRX de las muestras C y R.

Estudios de hidratación de pastas cementicias

A continuación se presentan las curvas calorimétricas de la hidratación de las mezclas cementicias con 10 y 20% de reemplazo (CR10 y CR20) y del patrón (C).

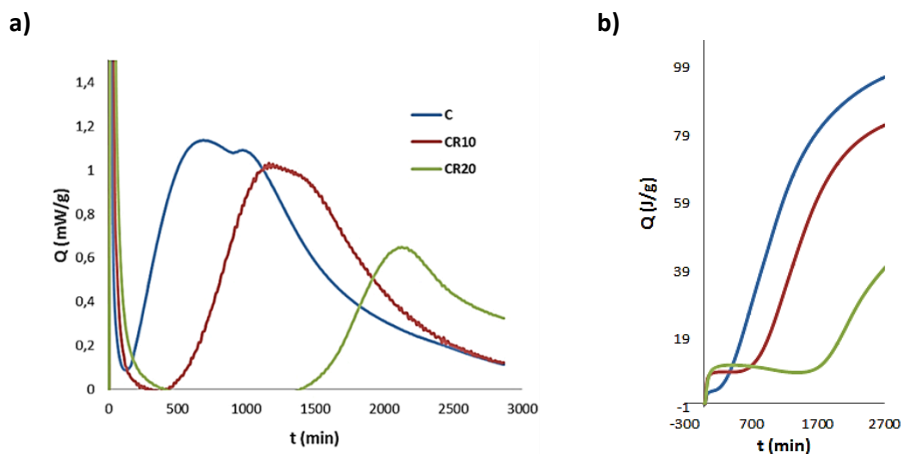


Figura 3: Curvas calorimétricas de los períodos 2-4 (3.a) y curva de calor acumulado total (3.b) para las mezclas CR10, CR20 y el patrón C.

En general las muestras con reemplazo de residuo, mostraron una mayor liberación inicial de calor con el aumento del porcentaje de reemplazo. Esto se atribuye al mayor número de partículas finas que reemplazan al cemento o a la separación de las partículas de cemento por las de barro, ya que hay más superficie para iniciar los procesos de disolución de iones. Analizando el período durmiente, se observa que las mezclas cementicias, a medida que incorporan un mayor porcentaje de R, retrasan dicho período y lo alargan significativamente (Figura 3.a). Este efecto retardador puede ser explicado por múltiples efectos fisicoquímicos [10]. Existen cuatro teorías ampliamente difundidas, que se exponen a continuación:

- ✓ Teoría de adsorción: el efecto retardador es debido a la adsorción de la especie retardadora sobre los productos de hidratación, inhibiendo el contacto con el agua.
- ✓ Teoría de precipitación: el retardador reacciona con los iones Ca^{+2} y/o OH^- , formando una membrana impermeable e insoluble alrededor de los granos de cemento.
- ✓ Teoría de nucleación: el retardador se adsorbe sobre los núcleos de los productos de hidratación inhibiendo su posterior crecimiento.
- ✓ Teoría de complejación: los retardadores producen un efecto quelante sobre los iones Ca^{+2} evitando la formación de núcleos.

En cuanto al período de aceleración, se observan que los reemplazos CR10 y CR20 amplían ésta etapa. Puede relacionarse al hecho de que disminuyen la cantidad de reacciones de hidratación con la incorporación de barros. Analizando la velocidad de reacción de este período y la altura del pico alcanzado (Figura 3.a), se observa que la velocidad de hidratación es menor para las mezclas cementíceas con respecto al patrón. Se puede deducir que la mayor proporción de residuo en la pasta, disminuye la cantidad de productos de hidratación, y no produce un efecto filler. Esto se confirma a partir de la curva de calor total acumulado (Figura 3.b); sin embargo, la disminución del calor total, no es proporcional al porcentaje de reemplazo. Los calores totales acumulados alcanzados son para C: 97,41 J/g; CR10: 83,33 J/g y CR20: 43,24 J/g.

Comportamiento químico de las pastas

Los estudios de puzolanidad realizados (Fratini y reactividad con cal), no resultaron adecuados para estudiar el sistema CR. Ambas técnicas se basan en determinar el Ca^{+2} del líquido sobrenadante mediante titulación.

Se supone que el contenido de compuestos orgánicos podría interferir con el titulante (EDTA) por lo que imposibilita determinar al ión Ca^{+2} de manera fiable.

Los ensayos de conductividad se presentan en la Figura 4. Para el patrón C, se observa un período de aceleración (liberación de iones a la solución), y posteriormente se estabiliza cercano a los 9,25 mS/cm.

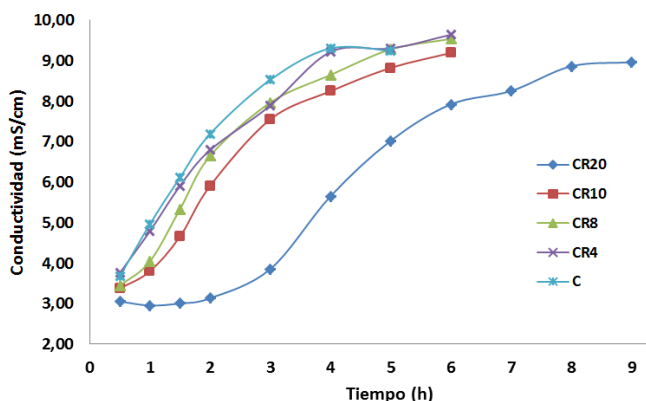


Figura 4: Conductividad del sistema CR en condiciones aceleradas (40 °C).

A medida que aumenta el porcentaje de reemplazo, se observan tres períodos (ver CR20 en Figura 4): un primer período de estabilidad con leve liberación de iones, un período de aceleración y un segundo período de estabilidad cercano a los 9 mS/cm. Podría interpretarse que este comportamiento se debe al hecho de que los reemplazos no aumentan la cantidad de iones en solución, retrasando la saturación de especies que aporten al aumento de conductividad como puede ser el CaOH del cemento.

Sobre las mismas muestras sometidas al ensayo de conductimetría, se determinó el pH. Se observa para el caso del patrón y los reemplazos (CR4, CR8 y CR10), al inicio del ensayo el pH es de 13,0, y luego de 5h, se estabiliza en 13,5. Este incremento del pH está relacionado con el aumento de especies alcalinas en solución, principalmente OH^- . El exceso de CaOH en solución estabiliza el pH en valores cercanos a 13. Estos ensayos permitieron confirmar que en las primeras edades, los reemplazos, retrasan la liberación de iones y especies alcalinas en solución.

Comportamiento reológico de las pastas cementicias

A partir del ensayo de consistencia normal del cemento, se determinó que la relación a/c correspondiente es de 0,26. Analizando los resultados se observa que el fraguado inicial del C es de 3 h, y el de CR10 es 7 h. Respecto a CR20, presenta una alta resistencia a la penetración desde la primera hora, probablemente debida a efectos físicos inducidos por las partículas de barro.

Por otra parte, la medición de la fluidez se utilizó para evaluar la capacidad del R como aditivo retardador. La Figura 5, presenta la evolución de la fluidez para el patrón C y los reemplazos de hasta 10 %. Se observa que, en general, al aumentar el porcentaje de reemplazo, la fluidez disminuye en el tiempo, sobre todo durante la primera hora.

Este comportamiento se contrapone con el esperado luego de los ensayos químicos y de calorimetría, en el que las pastas con reemplazo generan un efecto retardante en el fraguado inicial, debido principalmente a la menor liberación de iones en solución. Una explicación posible a este comportamiento reológico, se podría asociar a la capacidad de R de absorber la humedad del medio, por lo que actuaría como deshidratante en las etapas iniciales, disminuyendo la fluidez de la pasta.

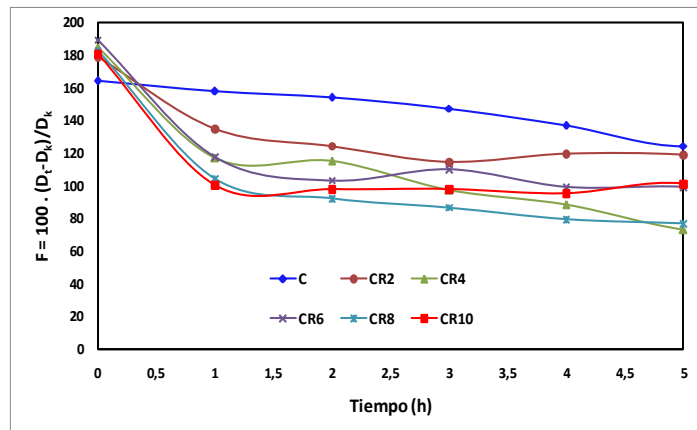


Figura 5: Fluidez de las pastas medido con el cono de Kantro.

Comportamiento mecánico de las pastas cementicias

Sobre las pastas con relación a/c = 0,26 se realizan ensayos mecánicos de compresión y flexión, además se determinó el agua combinada o no evaporable entre 2 y 90 días. La Figura 6 presenta los resultados mecánicos de flexión y compresión del patrón C y las mezclas CR10 y CR20. Se observa que a medida que aumentan las edades, aumentan las resistencias a la flexión y compresión de las pastas. Sin embargo, estas resistencias no equiparan las del patrón. Los valores de resistencia a flexión crecen, de 2 a 90 días, de 14 a 15 MPa para el patrón, y los correspondientes a CR10 y CR20 son un 50-60 % y un 18-61 % del valor del patrón, respectivamente (Figura 6.a).

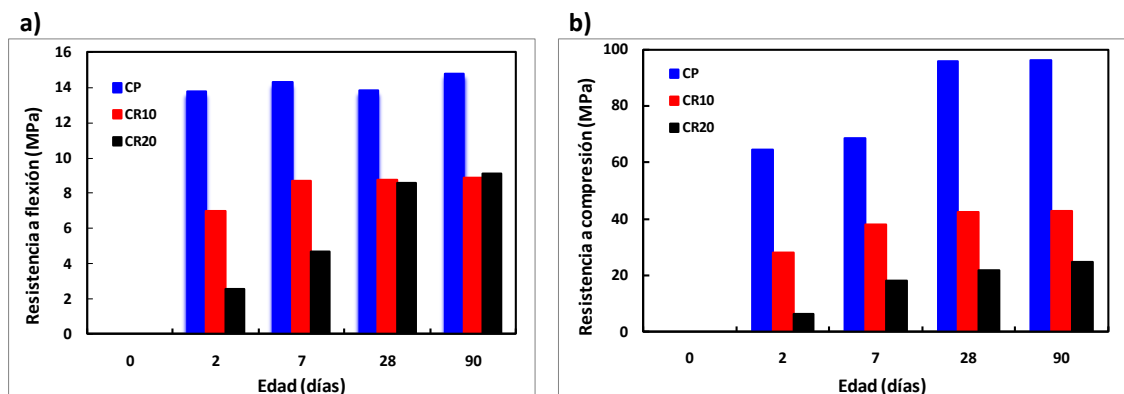


Figura 6: Resistencia a la Flexión (a) y Compresión (b) de probetas de pastas.

Respecto a la resistencia a la compresión, el patrón se incrementa de 64 a 96 MPa entre los 2 y 90 días. El CR10 y el CR20, resultan de un 44-45 % y 9-26 % de la resistencia del patrón, respectivamente (Figura 6.b). Estos resultados muestran que el barro no sólo no aporta resistencia, sino que también la disminuye drásticamente, siendo la caída de resistencia muy superior a los porcentajes de reemplazo.

Sobre las mismas probetas, se determinó que el peso unitario de las pastas, con el incremento del porcentaje de reemplazo, disminuye de manera proporcional (de 2,10 a 1,83 g/mL), tal como se presenta en la Figura 7. En cambio, el comportamiento del contenido de vacíos es inverso, pasando de 3,7 % a 15,9 %, al pasar de 0 a 20 % de lodo, es decir que el lodo tiene un efecto surfactante, que al mezclarse con el agua de amasado de la pasta disminuye su tensión superficial, y permite la formación de pequeñas burbujas de aire estables.

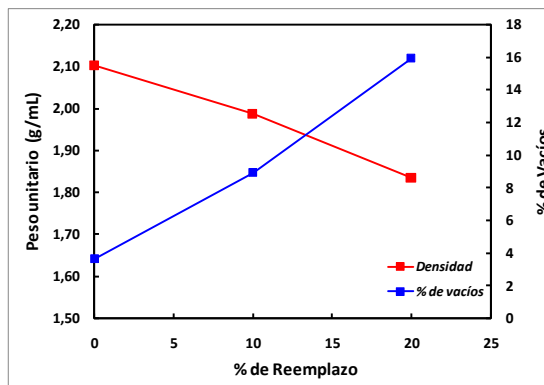


Figura 7: Densidad y porcentaje de vacíos de las pastas C y CR.

Por otra parte, para estimar el progreso de la hidratación se analizó el contenido de agua combinada (W_n) unida a los productos hidratados para las pastas a diferentes edades (Figura 8.a). Como era de esperar, para el patrón C, W_n aumenta con la edad de la pasta. Los cementos mezcla CR10 y CR20 presentan mayores valores de W_n . Una explicación podría deberse a que el agua se encuentra combinada pero no forma parte de productos de hidratación, sino de otros compuestos que no aportan resistencia mecánica. Por último, se estudió la relación “gel/espacio” respecto a la resistencia a compresión, propuesta por Powers [8], que considera los productos de hidratación sólidos dentro del espacio disponible para los mismos. Por los resultados obtenidos anteriormente, se tuvo que modificar el modelo, incluyendo en el “espacio” el contenido de aire incorporado, y considerar al lodo como un “vacío” por ser inerte. Esta relación es una función de la relación a/c y del grado de hidratación de la pasta. La Figura 8.b, muestra que a mayor porcentaje de reemplazo, disminuyen los productos de hidratación y en consecuencia la resistencia a la compresión. En definitiva, R estaría operando como diluyente del cemento, sin aportar e interfiriendo en el desarrollo de la resistencia mecánica dado que la disminución de la misma es mayor que el porcentaje de reemplazo, aún a edades de 90 días. Estos resultados están en concordancia con el análisis calorimétrico.

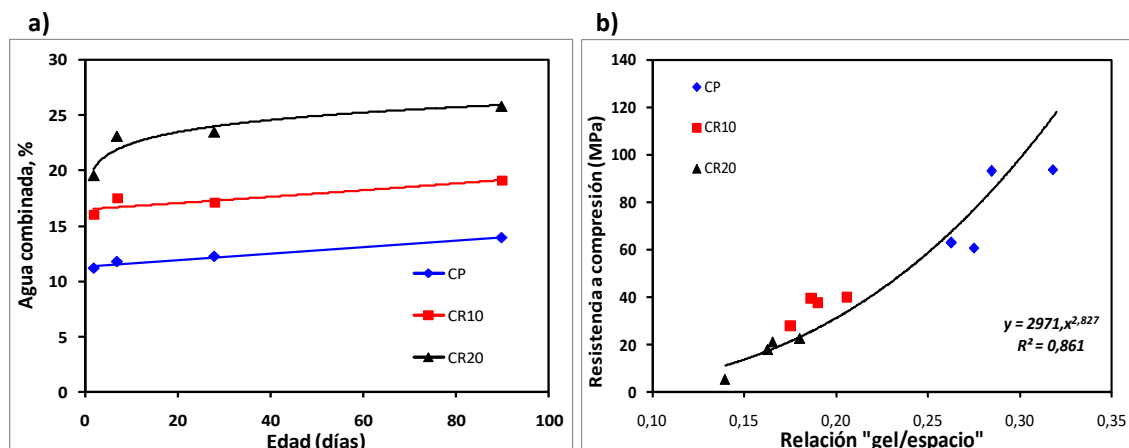


Figura 8: Agua combinada (a), y Resistencia a compresión vs. la relación “gel/espacio” (b).

CONCLUSIONES

Las principales conclusiones derivadas del presente estudio, se exponen a continuación:

- Se diseñó una metodología para el estudio de residuos de la industria gráfica, analizando diferentes propiedades para incluirlos en pastas de cemento. Además, los resultados muestran que no siempre los residuos pueden incluirse dentro de una matriz cementiceas.
- La composición química del lodo denota un alto porcentaje de material orgánico que podría explicar el efecto retardante del proceso de fraguado, que genera el residuo en las pastas. Estos compuestos, disminuyen la liberación de iones durante las primeras horas de hidratación (aumento de etapa durmiente).
- Si bien se observa un efecto retardante, la fluidez de las pastas disminuye con el porcentaje de reemplazo. Esto podría deberse a un efecto de adsorción física del agua por parte de los compuestos orgánicos. Otra explicación posible es la formación de otros productos que no aportan resistencia, pero que generan un efecto volumétrico que aumentan los espacios vacíos y disminuye la densidad (productos menos densos que el gel).
- La incorporación de lodo en las pastas, no genera un efecto puzolánico, ni aporta productos de hidratación. Este hecho contribuye a una importante disminución en la resistencia mecánica respecto al patrón C, superior al porcentaje de reemplazo empleado.
- El modelo de Powers, modificado al considerar al lodo como un material inerte y al aire incorporado por el lodo, permite establecer que la resistencia a compresión de las pastas es una función de la relación "gel/espacio".
- Se proyecta profundizar ensayos con el fin de poder explicar el efecto retardante y de esta manera revalorizar un residuo industrial que actualmente tiene altos costos económicos y ambientales.

REFERENCIAS

- [1] Dellestesse MI, "Tratamiento primario de un efluente de la industria gráfica de alta carga orgánica", Tesis de grado, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Olavarría, (2018), 11-15.
- [2] Vegas I, Frías M, Urreta J, San José JT, "Obtención de una adición puzolánica a partir de la calcinación controlada de lodos de destintado de papel: estudio de prestaciones en matrices de cemento", *Materiales de Construcción*, Vol. 56, 283 (2006), 49-60.
- [3] Dellestesse MI, Grasselli MC, Barreto GP, Eyler GN, "Effluent sludge from a graphic industry with pozzolanic potential application: Characterization and thermal treatment", manuscrito sin publicar, (2020).
- [4] Mindess S, Young JF, "Concrete", 1^{ra} Ed., Ed. Prentice Hall, (1981).
- [5] Norma IRAM 1651, "Cementos. Método de ensayo de la puzolanicidad para los cementos puzolánicos", Instituto Argentino de Normalización y Certificación, Argentina, (2006).
- [6] Norma IRAM 1612, "Cemento Pórtland. Método de determinación de la consistencia normal", Instituto Argentino de Normalización y Certificación, Argentina, (2003).
- [7] Bouvet A, Ghorbel E, Bennacer R, "The mini-conical slump flow test: analysis and numerical study", *Cement and Concrete Research*, 40, (2010), 1517-1523.
- [8] Powers TC, "The non evaporable water content of hardened Portland cement paste", *ASTM Bulletin*, 158, (1949), 68-75.
- [9] Neville AM, "Tecnología del Concreto", Tomos 1 a 3, Ed. Limusa S.A., México, (1988).
- [10] Rojas M, Quercia G, Gorrín KA, Gorrín KC, Del Toro A, Vera N, "Mecanismos de acción de los aditivos utilizados en cementación de pozos", Conferencia sobre materiales cementantes para pozos petroleros, Universidad Simón Bolívar, Venezuela, (2004), 1-17.