

## COMPORTAMIENTO DURABLE DE MEZCLAS CON RESIDUOS CERÁMICOS COMO MATERIAL CEMENTÍCEO SUPLEMENTARIO

Silvina Zito<sup>1</sup>, Dario Falcone<sup>2</sup>, Mónica Trezza<sup>1</sup>, Edgardo Irassar<sup>1</sup>, Viviana Rahhal<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Ingeniería (UNCPBA) y CIFICEN (CONICET), Olavarría, Argentina.

<sup>2</sup> LEMIT/ 52 entre 121 y 122, La Plata, Argentina.

### RESUMEN

---

En la actualidad son conocidas las ventajas económicas y medioambientales que provoca la sustitución de cemento por materiales cementíceos suplementarios. En este trabajo se analiza el desempeño durable de mezclas elaboradas a partir del reemplazo (8, 24 y 40 % en peso) de cemento por tres residuos cerámicos (bloque cerámico, ladrillo tradicional y cerámico sanitario). Se analizó la difusión de cloruros, el ataque por sulfatos y la reacción álcali-sílice. El uso de los residuos cerámicos mejoró el comportamiento de los hormigones frente al ataque por cloruros. En cuanto al ataque por sulfatos, los morteros con residuos cerámicos presentaron una disminución de las expansiones con el aumento del porcentaje de reemplazo, resultando menores al límite especificado en la norma IRAM 1635. Con respecto a la reacción álcali-sílice el incremento del porcentaje de reemplazo disminuyó las expansiones, siendo 24 % el valor a partir del cual las expansiones se mantuvieron dentro del límite especificado.

**Palabras claves:** cerámicos, difusión de cloruros, sulfatos, reacción álcali-sílice.

### INTRODUCCIÓN

A nivel mundial la sociedad moderna se ha desarrollado en base al uso creciente del hormigón, a través de las más variadas formas de aplicación, convirtiéndose en un material que después del agua, es el de mayor consumo. La industria del cemento afecta en gran medida al medio ambiente pues utiliza recursos naturales no renovables y emite CO<sub>2</sub>, que contribuye al calentamiento global del planeta. Por tal motivo, la industria de la construcción busca desarrollar cementos que requieran menor energía en su constitución, degraden menos el entorno y emitan menos gases contaminantes, y al mismo tiempo, permitan desarrollar estructuras de hormigón de mayor durabilidad con el menor mantenimiento posible durante su vida útil.

Una de las alternativas en vías de experimentación es la utilización de residuos cerámicos provenientes del descarte de la industria y de las demoliciones, como material cementíceo suplementario (SCM). Los residuos cerámicos son un candidato ideal, ya que por ser arcillas sometidas a un tratamiento térmico, son una fuente rica en alúmina y sílice, que pueden conducir a la reacción puzolánica. Además, son abundantes ya que se generan por un lado en las diferentes etapas de producción de cerámicas y por otro, como resultado de las demoliciones. La reutilización de estos residuos contribuye a la preservación del medio ambiente, a la conservación de los recursos naturales no renovables y a un aprovechamiento racional y un ahorro de la energía.

Los ataques químicos al hormigón son procesos de degradación causados por agentes agresivos presentes en el ambiente externo a la estructura, que se transportan en solución hacia su interior y reaccionan con algún constituyente de la pasta de cemento. La mayoría de los ataques químicos externos comienzan por la superficie del hormigón y se propagan afectando progresivamente las capas más profundas produciendo diversas alteraciones en su estructura, tales como, el incremento de la porosidad, la permeabilidad y la tensión interna, que finalmente afectan la capacidad resistente y la integridad del hormigón. Las adiciones puzolánicas por sus efectos de refinamiento del tamaño de granos y del tamaño de poros, proveen al hormigón de una matriz volumétricamente más densa y menos permeable al ingreso de los agentes agresivos. No obstante ello, el carácter de las adiciones puede tener su influencia según sea predominantemente silíceo o predominantemente aluminico [1]. Gonçalves et al. [2] estudiaron la succión capilar de morteros con ladrillo de arcilla molidos como SCM hasta un 40% de reemplazo en peso de cemento; concluyeron que se provoca una reducción gradual en la capacidad de absorción de agua en los morteros, debido principalmente al refinamiento de la estructura porosa ya que la porosidad total fue mayor. Lo mismo fue observado por Massazza [3] al utilizar materiales puzolánicos. En el mismo sentido, Cheng et al. [4] informaron que el reemplazo de cemento por residuo cerámico (hasta 40 %) produjo una reducción en la permeabilidad de hormigones.

En este trabajo se analiza el desempeño durable de mezclas elaboradas a partir del reemplazo (8, 24 y 40 % en peso) de cemento por tres residuos cerámicos (bloque, ladrillo tradicional y loza sanitaria), con el fin de obtener un SCM. Se analizó la difusión de cloruros, el ataque por sulfatos y la reacción álcali-sílice.

## MATERIALES Y METODOLOGIA

### Características de los Materiales

Se utilizaron tres tipos de cemento pórtland normal (CPN, IRAM 50000), clase resistente CP40: CPN1, CPN3 y CPN4, por razones técnicas y de disponibilidad. Como SCM se emplearon tres residuos provenientes de la industria cerámica: Bloque Cerámico (BC), Ladrillo Tradicional (LT) y Cerámico Sanitario (CS). Estos residuos fueron generados por la industria debido a defectos de forma en el producto final. Los residuos fueron procesados en una trituradora de mandíbulas y luego se trituraron en un molino de bola hasta verificar el requisito estándar para puzolanas (según la norma IRAM 1654), que el retenido en el tamiz N° 325 (abertura 45  $\mu\text{m}$ ) fuera inferior al 12 %. En la Tabla 1 se presentan las características físicas de los cementos y de los residuos luego de la molienda. Se puede observar que todos los residuos presentan una densidad menor que la correspondiente a los cementos y una superficie específica Blaine (SEB) mayor. Comparando los residuos, se observa que a medida que aumenta la SEB también se incrementa la absorción, resultando el residuo BC ser el más fino y con mayor absorción.

**Tabla 1:** Características físicas de los cementos y de los residuos.

Material	Densidad, g/cm <sup>3</sup>	Absorción, %	SEB, m <sup>2</sup> /kg
CPN1	3,15	-	315
CPN3	3,13	-	336
CPN4	3,14	-	331
BC	2,53	5,34	590
LT	2,59	0,49	530
CS	2,60	1,12	534

En la Tabla 2 se presenta la composición química y la pérdida por calcinación de los cementos y las adiciones. En la misma se observa que el porcentaje en peso de sílice y alúmina de los residuos es mayor al 70 %, que es el valor que normalmente se observa en adiciones puzolánicas naturales y artificiales [5]; resultando ser el residuo CS el de mayor acidez. El contenido de álcalis equivalente ( $\text{Na}_2\text{O} + 0,658 \text{K}_2\text{O}$ ) de los residuos es de 6,12, 6,74 y 5,70 para BC, LT y CS, respectivamente.

**Tabla 2:** Composición química de los cementos y de los residuos.

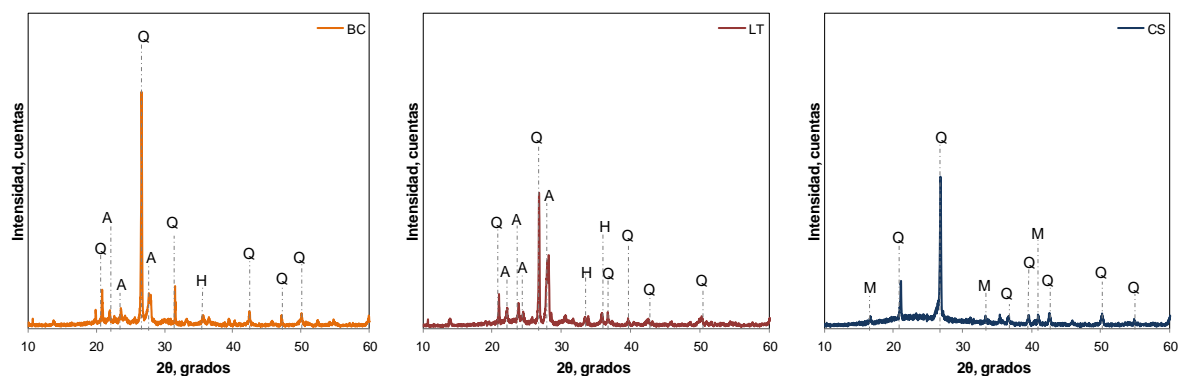
Material	Composición Química (%)									
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	$\text{SO}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	PPC
CPN1	21,52	3,82	3,76	64,33	0,78	2,55	0,07	1,06	-	2,11
CPN3	20,21	3,81	4,01	60,30	0,53	3,08	0,05	1,06	-	2,50
CPN4	20,50	3,75	3,84	63,75	0,77	2,50	0,17	1,15	-	2,92
BC	64,64	17,00	5,58	2,49	1,45	-	4,24	2,86	0,74	0,64
LT	62,20	17,12	5,73	3,50	1,84	-	5,25	2,27	0,76	0,97
CS	70,78	19,02	0,87	0,68	0,29	-	2,67	4,61	0,29	0,55

La composición mineralógica de los diferentes clinker, fue informada por fábrica y se muestra en la Tabla 3. Por su parte, los álcalis equivalentes de los cementos son de 0,76%, 0,75% y 0,93% para el CPN1, el CPN3 y el CPN4, respectivamente.

**Tabla 3:** Composición mineralógica de los clinker.

Material	Composición mineralógica del clinker, %			
	$\text{C}_3\text{S}$	$\text{C}_2\text{S}$	$\text{C}_3\text{A}$	$\text{C}_4\text{AF}$
CPN1	60,0	16,4	3,8	11,5
CPN3	60,0	13,3	3,3	12,2
CPN4	65,9	9,0	3,4	11,7

La mineralogía de las adiciones se obtuvo mediante difracción de rayos X (DRX) empleando un difractómetro Philips X'Pert PW 3710 con radiación  $\text{CuK}\alpha$  y monocromador de grafito, operando a 40 Kv y 20 mA (Figura 1). Los difractogramas muestran una pequeña pero evidente banda difusa de  $20^\circ$  a  $30^\circ$   $2\theta$  indicando la presencia de materiales amorfos [6]. Comparando la mineralogía de los diferentes residuos se puede observar que en todos está presente el cuarzo, en el caso de los residuos BC y LT, también está presente la anortita y en el residuo CS se presenta mullita, debido a la alta temperatura de cocción necesaria para producir los artefactos sanitarios, ya que la mullita comienza a desarrollarse a  $1150^\circ\text{C}$  [7].



**Figura 1:** Diagramas de DRX de los residuos cerámicos: a) BC, b) LT, c) CS.  
Q: cuarzo, M: mullita, A: anortita, H: hematita

## Metodología

Se estudió el comportamiento durable de mezclas cementíceas elaboradas con reemplazos en peso de cemento por 8, 24 y 40 % en peso de cada uno de los residuos. Las muestras patrón se denominaron CP1, CP3 y CP4 y la nomenclatura utilizada en las muestras con residuos se presenta en la Tabla 4.

**Tabla 4:** Nomenclatura utilizada en las mezclas.

SCM	% de reemplazo, (en peso)		
	8	24	40
BC (Bloque cerámico hueco)	8BC	24BC	40BC
LT (Ladrillo tradicional)	8LT	24LT	40LT
CS (Cerámico sanitario)	8CS	24CS	40CS

Los ensayos de durabilidad fueron seleccionados, en base a los ataques químicos a los cuales suele estar sometida una matriz cementícea, ya sea en morteros (sulfatos, reacción álcali-sílice) o en hormigones (cloruros). Los ensayos de: resistencia a los sulfatos se aplicaron a los morteros BC (menor contenido de  $Al_2O_3$ ), reacción álcali-sílice (RAS) a los morteros LT (mayor contenido de álcalis equivalentes) y difusión de cloruros a los hormigones CS (mayor contenido de  $Al_2O_3$ ). No obstante, a todas las muestras con 24 % de reemplazo se le hicieron los ensayos de durabilidad mencionados.

La resistencia a los sulfatos se determinó realizando el ensayo de expansión de las barras de mortero siguiendo el procedimiento indicado en la norma IRAM 1635. El material cementíceo se considera como de alta resistencia a los sulfato (ARS), cuando la expansión no excede 0,05 % a los 6 meses y 0,10 % a los 12 meses.

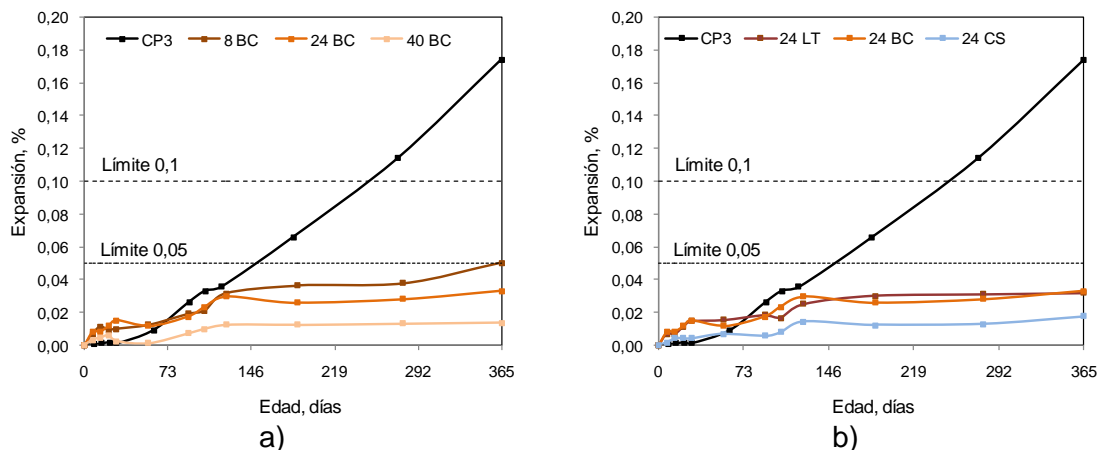
La expansión por RAS se estudió según lo normalizado en IRAM 1674. Para realizar este ensayo se empleó una arena correspondiente a la zona de Médanos en el partido de Villarino (provincia de Buenos Aires) cuya reactividad fue confirmada por Berezosky et al. [8]. El agregado se considera inocuo cuando la expansión del mortero, a los 16 días de edad es inferior a 0,10 %. En el caso de este trabajo, el objetivo de este ensayo fue comparar la capacidad de disminución de la RAS por la presencia de residuos cerámicos. El coeficiente de difusión de cloruros aparente ( $D_a$ ) y la concentración superficial de cloruros ( $C_s$ ) de los hormigones se obtuvieron siguiendo el procedimiento indicado en la norma ASTM C 1556-04. En la elaboración de los hormigones se empleó el cemento CPN1, como agregado fino, arena natural sílicea y como agregado grueso, piedra partida granítica. En todos los casos, el agua de mezclado utilizada fue agua potable de red. La dosificación de los hormigones se presenta en la Tabla 5. Una vez acondicionadas las probetas se sumergieron durante 56 días en una solución de NaCl (165 g/L). Para las determinaciones de cloruros totales y cloruros libres se aplicó el procedimiento de titulación indicado en la norma IRAM 1857.

**Tabla 5:** Dosificación de los hormigones utilizados en el ensayo de cloruros.

% de reemplazo	Agua	Arena	Piedra Partida	Cemento	Residuo
CP1	205	644,0	1085	410	---
24BC	205	627,7	1085	311,6	98,4
24LT	205	624,6	1085	311,6	98,4
8CS	205	637,0	1085	377,2	32,8
24CS	205	623,1	1085	311,6	98,4
40CS	205	609,2	1085	246,0	164,0

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

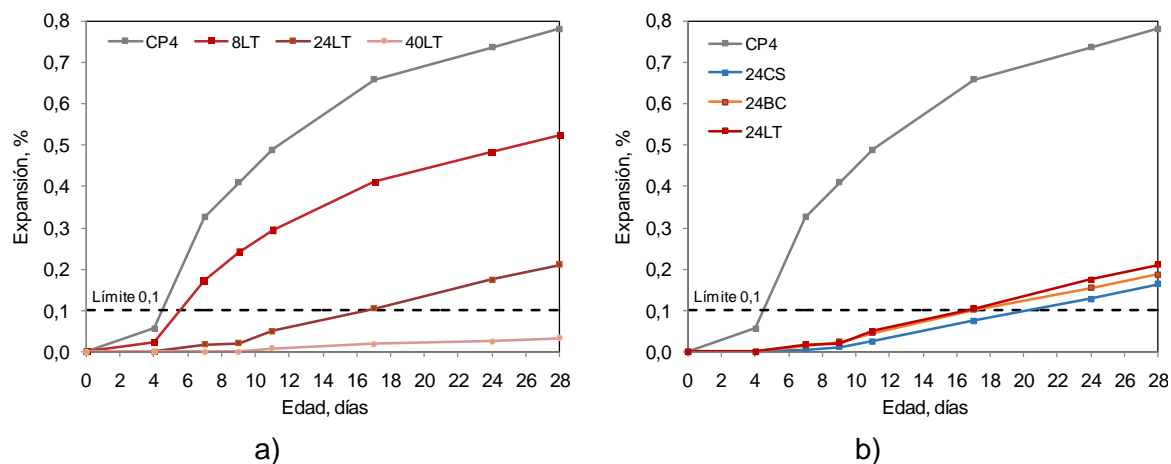
En las Figuras 2 (a–b) se presentan las curvas de expansión de los morteros, inmersos en la solución de sulfato de sodio en función del tiempo. En las mismas se observa que la expansión del mortero CP3 fue de 0,063 y 0,17 % a los 6 y 12 meses respectivamente, no cumpliendo los requisitos para ser considerado un cemento resistente a los sulfatos. Dado el bajo contenido de aluminatos de este cemento (Tabla 3), el comportamiento pudo deberse a la formación de etringita de origen  $C_4AF$  [9] y a la formación de yeso, a partir de la liberación de hidróxido de calcio (CH) durante la hidratación del cemento y del  $SO_4^{2-}$  de la solución agresiva. Existe probada evidencia de que la formación de yeso conduce a la expansión en los morteros, expuestos al ataque por sulfatos, bajo pH controlado [10-12]. En la Figura 2a se presenta la expansión de los morteros 8BC, 24BC y 40BC, en la misma puede observarse que en general a medida que aumenta el porcentaje de reemplazo la expansión disminuye, esto puede deberse a los niveles reducidos de CH que presentan los morteros con residuos; en principio por la disminución de  $C_3S$  y  $C_2S$  que son los generadores de CH (dilución por el reemplazo) y también por la reacción puzolánica [13]. Ambos efectos contribuyeron a la merma del CH disponible para la formación de yeso, junto con la solución agresiva. En la Figura 2b se observa que los morteros que contienen 24 % de reemplazo de residuos cerámicos, disminuyeron la expansión con respecto al mortero patrón a partir de los 3 meses y resultaron menores a los límites establecidos para determinar la resistencia a los sulfatos. Este comportamiento se puede deber además de la disminución del CH por la dilución, al refinamiento de poros producido a edades tardías por la formación de productos de hidratación secundarios formados por la actividad puzolánica, y a que los residuos llenaron lugares vacíos generando mayor tortuosidad [2, 14]. El residuo que mostró el mejor desempeño fue el CS, esto puede deberse a la mayor reactividad puzolánica que posee el residuo CS en comparación con los residuos BC y LT [13]. Esta mayor actividad puede ser atribuida a la sílice reactiva presente en dicho residuo, y no a la alúmina, ya que si bien, según la composición química el residuo CS presenta el mayor contenido de  $Al_2O_3$  (Tabla 2); esta se encuentra en estado cristalino, bajo la forma de mullita (Figura 1).



**Figura 2:** Expansión por sulfatos de las muestras: a) CP3, 8BC, 24BC y 40 BC, b) CP3, 24LT, 24CS y 24BC.

En las Figuras 3(a–b) se presentan las curvas de expansión por RAS de los morteros, en función del tiempo. El mortero CP4 sobrepasó ampliamente el límite establecido, esto se puede deber a la reactividad de la arena utilizada confirmando los antecedentes. En la Figura 3a se presenta la expansión de los morteros 8LT, 24LT y 40LT. En la misma se observa que las expansiones de los morteros con residuos crecieron con la edad y disminuyeron con el aumento del porcentaje de reemplazo. Los morteros 24LT y 40LT

obtuvieron una expansión menor al límite a los 16 días. La eficacia de la utilización de residuos cerámicos en la disminución de la expansión por RAS, se atribuyó al refinamiento de la estructura de poros, que redujo la movilidad iónica y al consumo del CH debido a la reacción. En la Figura 3b se presenta la expansión, en función de la edad para los morteros CP4, 24BC, 24LT y 24CS. En la misma se puede observar que todos los morteros con residuo tuvieron una expansión menor al límite de 0,10% a los 16 días. Los morteros 24BC, 24LT y 24CS redujeron la expansión en 88, 86 y 90 % respectivamente, en relación al mortero CP4 a la edad de 16 días. De los tres residuos el que presentó mejor desempeño fue el residuo CS, esto puede deberse a que el residuo CS es el que tuvo menor CaO y mayor SiO<sub>2</sub>, de acuerdo con lo expresado por Thomas [15].



**Figura 3:** Expansión por RAS de las muestras:  
a) CP4, 8LT, 24LT y 40 LT, b) 24BC, 24CS y 24BC.

En las Figuras 4 (a–f) se presentan los perfiles de cloruros totales (CT, línea continua) y cloruros libres (CL, línea discontinua) para el hormigón patrón (CP1) y para los hormigones 24BC, 24LT, 8CS, 24CS y 40CS después de 56 días de sumergidos en la solución de NaCl. En todos los hormigones, la concentración de cloruros disminuye con la profundidad en la muestra y lógicamente la concentración de CT es mayor que la de CL a la misma profundidad. El hormigón CP1 (Figura 4a) presentó una Cs de CT 0,10 % mayor que la de CL, en tanto que el Da se incrementó aproximadamente el doble (de  $0,77 \cdot 10^{-11}$  a  $1,50 \cdot 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s) entre los CL y CT. En los hormigones que contienen CS como adición (Figuras 4b, d y f), se presenta un aumento de las Cs y una disminución de los Da con el aumento del porcentaje de reemplazo. Este aparente contrasentido puede ser explicado de la siguiente manera: el aumento de las Cs conforme se incrementa el porcentaje de reemplazo, es un indicio de la mayor porosidad total que presentan los hormigones con residuos. Según Gonçalves et al. [2], reemplazos de 20 y 30% de cemento por polvo de ladrillo, generaron mezclas con mayor porosidad total, que lo asociaron al menor volumen de productos de hidratación que se formaron, en comparación a la muestra patrón. La disminución del Da se atribuye a que los hormigones con residuos tienen una microestructura más compacta, que aumenta la resistencia a la penetración de los cloruros. Esta densificación puede ser producida por efectos físicos y/o químicos. Primero, la adición del residuo llenó los poros logrando hacer la estructura más compacta y tortuosa. Segundo, el residuo desarrolló reacción puzolánica generando C-S-H secundario. Por otro lado, los hormigones 24LT y 24CS (Figura 4c y d) presentaron Cs superiores a las del hormigón CP1, mientras que las del hormigón 24BC (Figura 4e) fueron inferiores. Con respecto al Da de los CT fueron menores para todos los hormigones con 24 % de residuos cerámicos. El mejor comportamiento del residuo BC puede ser atribuido a que parte de la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contenida en el residuo BC debió ser reactiva, ya que no se identificó mullita en su DRX (Figura 1).

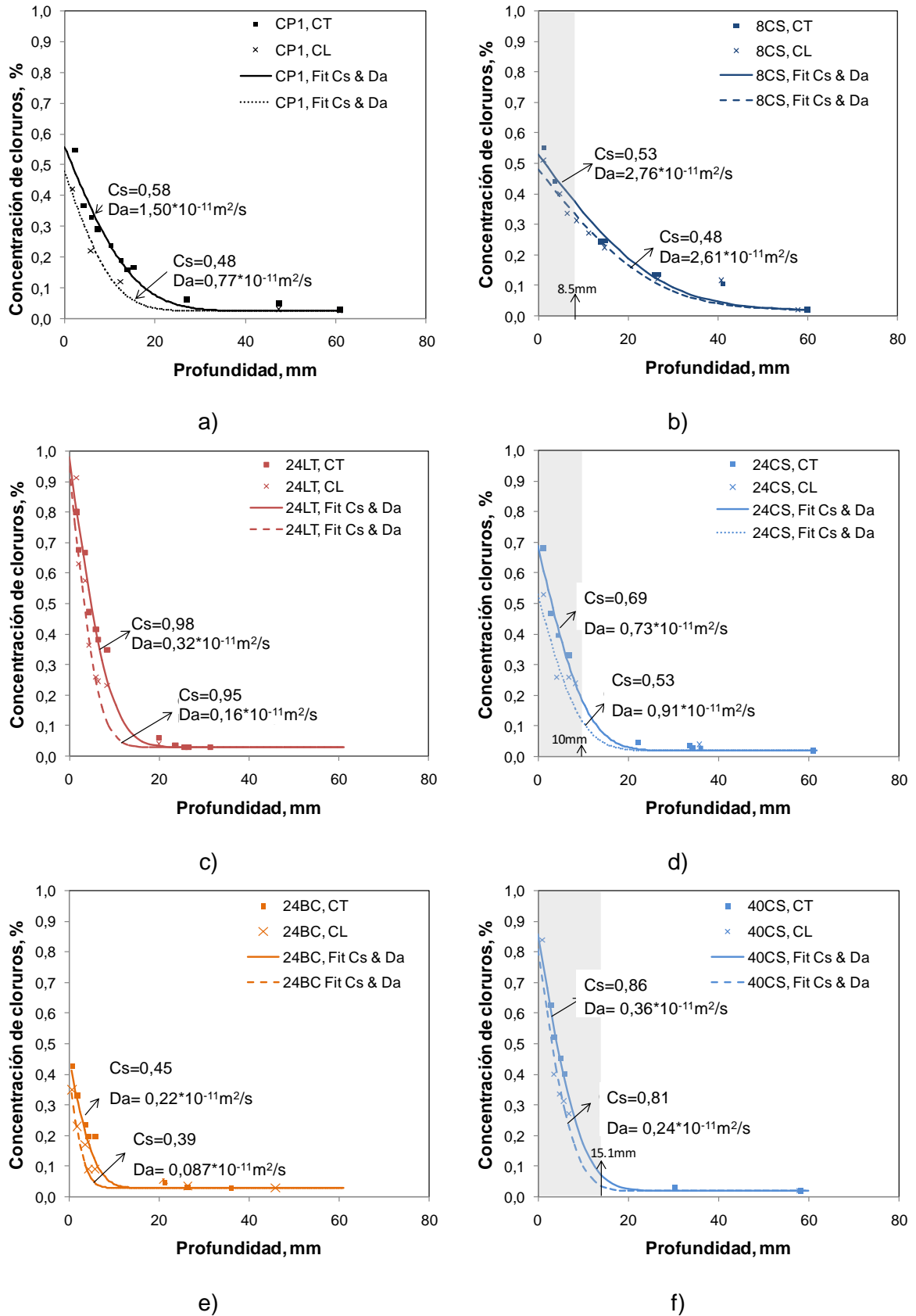


Figura 4: Difusión de cloruros.

## CONCLUSIONES

El uso de los residuos cerámicos como reemplazo del cemento, mejoró el comportamiento de los hormigones frente al ataque por cloruros. Si bien la concentración superficial aumentó con el porcentaje de reemplazo, el coeficiente de difusión disminuyó junto con el perfil. En cuanto a la resistencia al ataque por sulfatos, los morteros con residuos cerámicos presentaron menores expansiones que el mortero patrón, resultando menores al límite especificado (para todos los porcentajes de reemplazo). Finalmente, con respecto a la reacción álcali-sílice, el incremento del porcentaje de reemplazo disminuyó las expansiones, siendo el 24 % el valor a partir del cual las mismas se mantuvieron dentro del límite especificado.

Con respecto a las distintas composiciones de los residuos cerámicos, el residuo que presentó el mejor comportamiento frente al ataque por cloruros fue el bloque cerámico, y el que mostró mejor desempeño al ataque por sulfatos y a las RAS fue el cerámico sanitario. Sin embargo, en todos los casos primó la actividad puzolánica sobre la mayor o menor capacidad de los mismos para enlazar cloruros, reaccionar con los sulfatos o promover la reacción álcali - sílice.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Rahhal VF, "Caracterización de las adiciones puzolánicas por calorimetría de conducción", Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Madrid, (2002).
- [2] Gonçalves JP, Tavares LM, Toledo Filho RD, Fairbairn EMR, "Performance evaluation of cement mortars modified with metakaolin or ground brick", *Construction and Building Materials*, 23(5), (2009), 1971-1979.
- [3] Massazza F, "Pozzolanic cements", *Cem Concr Comp*, 15, (2003), 185-214.
- [4] Cheng Y, Huang F, Li GL, Xu L, Hou J, "Test research on effects of ceramic polishing powder on carbonation and sulphate-corrosion resistance of concrete", *Construction and Building Materials*, 55, (2014), 440-446.
- [5] Rahhal V, "Rol de las adiciones minerales en la durabilidad del hormigón", *Diseño prestacional para la durabilidad de estructuras de hormigón armado. Vida útil de estructuras existentes. Monitoreo, intervención y rehabilitación*, (2014), 189-210.
- [6] Chakchouk A, Trifi L, Samet B, Bouaziz S, "Formulation of blended cement: Effect of process variables on clay pozzolanic activity", *Construction and Building Materials*, 23(3), (2009), 1365-1373.
- [7] Lavat AE, Trezza MA, Poggi M, "Characterization of ceramic roof tile wastes as pozzolanic admixture", *Waste Management*, 29(5), (2009), 1666-1674.
- [8] Berezosky J, Falcone DD, Locati F, Madsen L, Marfil SA, "Evaluación de la potencial reactividad de arenas utilizadas como agregado fino en la zona de Bahía Blanca, provincia de Buenos Aires", VII Congreso Internacional-21ª Reunión Técnica de la AATH, (2016).
- [9] Rahhal V, Cabrera O, Delgado A, Pedradas C, Talero R, "C<sub>4</sub>AF ettringite and calorific synergic effect contribution", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 100, (2010), 57-63.
- [10] Mehta P, "Sulfate attack on concrete-a critical review", *Materials Science of Concrete III*, The American Ceramic Society, (1993), 105-130.
- [11] Nielsen J, "Investigation of resistance of cement paste to sulfate attack", *Highway Research Record*, (1966), 113p.
- [12] Bonen D, Cohen MD, "Magnesium sulfate attack on Portland cement paste-I. Microstructural analysis", *Cement and Concrete Research*, 22(1), (1992), 169-180.
- [13] Trezza M, Zito S, Tironi A, Irassar E, Rahhal V, "Portland blending cement: construction and demolition waste management", *Materiales de Construcción*, 67, 325, (2017), 1-8.
- [14] Li S, Roy DM, "Investigation of relations between porosity, pore structure, and Cl<sup>-</sup> diffusion of fly ash and blended cement pastes", *Cement and Concrete Research*, 16(5), (1986), 749-759.
- [15] Thomas M, "The effect of supplementary cementing materials on alkali-silica reaction: A review", *Cement and Concrete Research*, 41(12), (2011), 1224-1231.