

EFFECTO DE LA FINURA DE UN RESIDUO DE VIDRIO COMO MATERIAL CEMENTÍCEO SUPLEMENTARIO

Cristina Castellano¹, Roxana Lemma¹, Julieta Di Marco²,
Gustavo Menéndez², Viviana Rahhal¹

¹ Facultad de Ingeniería (UNCPBA) y CIFICEN (UNCPBA-CICPBA-CONICET),
Av del Valle 5737 Olavarría, Argentina, ccastellano@fio.unicen.edu.ar

² Facultad Regional Chubut (UTN), Av. del Trabajo 1536, Puerto Madryn, Argentina,
gmenendez@infa.com.ar

RESUMEN

Del proceso de fabricación de microesferas de vidrio destinado a la industria de pinturas reflectantes, resulta un residuo de vidrio cuyo tamaño de partículas, en general es menor a 200 μm . Estudios previos han comprobado que este residuo finamente molido, por su naturaleza amorfa y su elevado contenido de sílice y calcio, presenta un comportamiento aceptable como adición activa del cemento pórtland. En este trabajo se evalúa el efecto de la activación mecánica de la adición, en cementos con residuo de vidrio molidos con diferente distribución de tamaños de partículas (PSD). Los porcentajes de reemplazo fueron 10, 20 y 30 y los ensayos aplicados en el análisis: mini cono de Kantro, calor de hidratación y Frattini sobre pastas y fluidez y resistencia mecánica sobre morteros. Los resultados mostraron que la reducción del tamaño de partículas de vidrio a 40 μm , produce efectos en todos los parámetros medidos de manera tal que, la dilución producida por el reemplazo de cemento por esta adición activa es compensado por la estimulación por ambos efectos (filler, puzolana) durante toda la hidratación de los cementos binarios.

Palabras claves: residuo de vidrio, activación física, hidratación, resistencia mecánica.

INTRODUCCIÓN

En búsqueda de una solución para enfrentar la demanda creciente de materiales cementantes, se impulsa el desarrollo de materiales cementíceos suplementarios (SCM) para ser utilizados como sustituto parcial del cemento pórtland. Con este objetivo investigaciones previas [1] han comprobado que el residuo de vidrio finamente molido, por su naturaleza amorfa y su elevado contenido de sílice y calcio, presenta un comportamiento aceptable como SCM del cemento pórtland logrando así un destino útil al residuo [2], disminuir las emisiones de CO_2 de las empresas cementeras y contribuir a la sustentabilidad de la industria de la construcción.

Este residuo de vidrio proveniente del proceso de fabricación de microesferas de vidrio para la industria de pinturas reflectantes, realizado a partir del vidrio de envases y otros elementos desechados, resulta de un tamaño de partícula, en general menor a 200 μm . El empleo del mismo, en la formulación de cementos binarios presenta una interacción física y química con el cemento pórtland. Sin embargo, estas interacciones no logran compensar el efecto dilución, resultando una disminución de las propiedades mecánicas

resistentes a todas las edades [1]. Para obtener cementos binarios con propiedades ingenieriles aceptables y con ventajas comparativas respecto al consumo de energía y con una disminución del impacto ambiental; el comportamiento que ha presentado el residuo de vidrio puede mitigarse a partir del aumento de la velocidad de reacción del mismo a través de la activación física.

Considerando que la hidratación comienza sobre la superficie de las partículas, el área superficial de las mismas es la porción del material latente para la hidratación. De este modo, la velocidad y el grado de hidratación que se podrá alcanzar dependen, entre otras razones, de la finura de las partículas [3]. Wang et al. [4] han determinado que estos parámetros afectan considerablemente la reactividad, remarcando la influencia fundamental de la fracción de partículas con tamaño menor a 20 μm para el desarrollo de resistencia a edades tempranas. Por su parte, Mehta [5] destaca el rol primordial que cumplen las partículas de tamaño menor a 10 μm , en la contribución de la resistencia mecánica a las primeras edades; mientras que las partículas cuyo tamaño se encuentra comprendido entre 10 y 45 μm , contribuyen en la hidratación a edades tardías y, las partículas que superan este tamaño, no se hidratan completamente.

Sobre la base de los argumentos expuestos en este trabajo se propone analizar el efecto de la reducción del tamaño de las partículas del residuo de vidrio incorporadas a un cemento, tanto desde los inicios de la hidratación como su evolución hasta los 28 días.

MATERIALES Y METODOLOGÍA

Para cumplir con el objetivo, se utilizó un cemento p rtland normal (CPN) con clase resistente CP40 (IRAM 50000) y un residuo de vidrio (RV) al que se le realizó una molienda adicional en laboratorio para obtener distintas distribuciones de tamaños de partículas, denominándolos RV₁ y RV₂. Los cementos con adiciones se obtuvieron por reemplazos variables en peso de CPN en distintos porcentajes (10, 20 y 30 %) por RV₁ y RV₂. La composición química de los materiales se presenta en la Tabla 1, a partir de ella, y por medio de las ecuaciones de Bogue, se obtuvo la siguiente composición mineralógica del CPN: 56,0 % C₃S, 16,4 % C₂S, 3,6 % C₃A y 13,6 % C₄AF.

En la Tabla 2 se presentan las propiedades físicas de los materiales: la densidad, calculada por el método del volumen metro de Le Chatelier (IRAM 1624); la superficie específica, determinada por el permeabil metro de Blaine (IRAM 1623) y la distribución del tamaño de partículas, realizada en un equipo de Difracción Láser Malvern Mastersizer 2000-E, con Unidad de Dispersión en Seco Sirocco 2000-M.

Los ensayos empleados para llevar a cabo esta investigación fueron sobre pastas y morteros. Los materiales cementíceos resultantes fueron 7 pastas y morteros: CPN, CPN+10RV₁, CPN+20RV₁, CPN+30RV₁, CPN+10RV₂, CPN+20RV₂ y CPN+30RV₂. Las pastas fueron elaboradas con los materiales cementíceos resultantes, con una relación agua/material cementíceo de 0,50 para los ensayos de mini cono de Kantro y calor de hidratación y de 5 para el ensayo de Frattini (IRAM 1651).

Tabla 1: Composición química de los materiales, (%).

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	MgO	PPC
CPN	20,47	4,20	60,48	4,46	0,05	1,07	1,90	0,56	3,26
RV	71,00	2,00	7,00	-	15,00	0,60	-	4,40	-

Tabla 2: Propiedades físicas de los materiales.

Propiedades físicas		CPN	RV ₁	RV ₂
Densidad (g/cm ³)		3,13	2,51	2,51
Superficie específica, Blaine (m ² /kg)		354	83	274
Distribución de tamaño de partícula (µm)	d ₉₀	60,74	206,52	46,04
	d ₅₀	18,72	105,70	18,75
	d ₁₀	2,71	41,95	3,76

El ensayo de mini cono de Kantro se realizó para evaluar la pérdida de la fluidez en el tiempo. Los resultados presentados corresponden al promedio de dos diámetros ortogonales medidos a 5, 15, 30, 60 y 120 minutos. El ensayo de calor de hidratación se realizó en un calorímetro isotérmico de conducción para pastas, a una temperatura base de 20 °C. Las mediciones se realizaron desde el inicio de la hidratación y durante las primeras 48 horas, registrando la velocidad de liberación de calor y el calor total al final del ensayo. El ensayo de Frattini se realizó a las edades de 2, 7 y 28 días, evaluando las concentraciones de CaO y de OH⁻ con respecto a la isoterma de solubilidad del hidróxido de calcio en una disolución alcalina a 40 °C. Este ensayo indica ausencia de actividad puzolánica cuando el punto representativo se ubica por encima de la isoterma de solubilidad y, por el contrario, puzolanidad positiva cuando se ubica por debajo de la misma.

Los morteros fueron elaborados utilizando arena normalizada (IRAM 1633) manteniendo una relación arena normal/material cementíceo de 3 y una relación agua/material cementíceo (a/mc) de 0,50. Sobre los morteros se midió la fluidez en la mesa de asentamiento (IRAM 1570) y luego se moldearon probetas prismáticas de 4x4x16 cm³ para obtener la resistencia a compresión (IRAM 1622) a las edades de 2, 7 y 28 días. Las probetas permanecieron en sus moldes durante 24 horas y luego fueron desmoldadas y colocadas en recipientes herméticos en una cámara a 20±1 °C hasta las edades de ensayo.

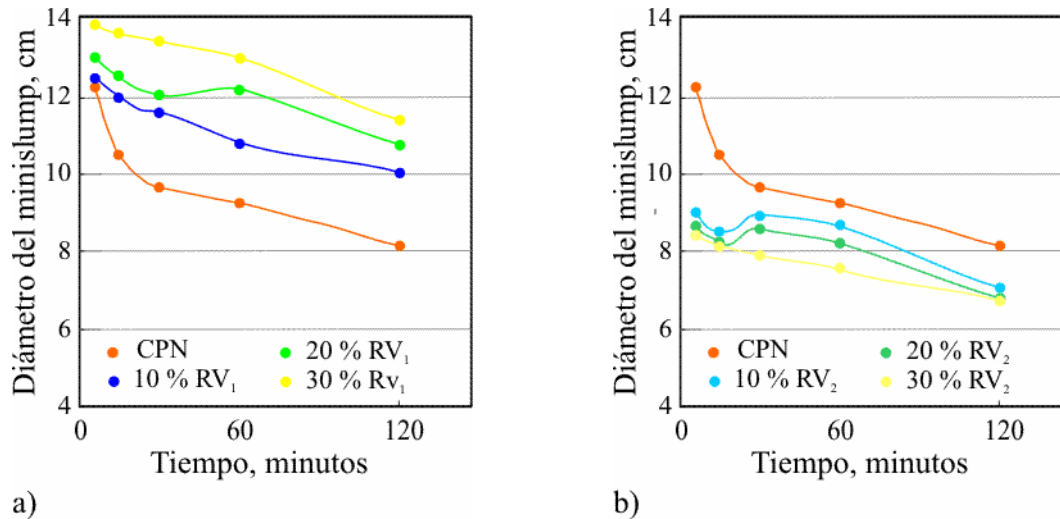
RESULTADOS Y DISCUSION

Estudios sobre pastas

Fluidez y pérdida de fluidez: Las Figuras 1a y b muestran los cambios en la fluidez medida con el cono de Kantro de las pastas de las mezclas estudiadas. En las mismas puede observarse que, en general, el diámetro medido disminuye con el tiempo.

En la Figura 1a la pasta CPN presenta una curva con pendiente aproximadamente constante desde los 15 minutos hasta los 120 minutos, registrando una pérdida de la fluidez del 30 %. En tanto el desarrollo de las curvas de las pastas binarias con residuo RV₁ es similar al del cemento CPN desplazadas hacia mayores diámetros a medida que aumenta el reemplazo de RV₁ en el cemento.

En la Figura 1b el mayor diámetro inicial es registrado por la pasta CPN (12,40 mm), y este valor disminuye a medida que se incrementa el contenido del residuo RV₂ en las pastas binarias, igualándose a los 120 minutos todas las pastas binarias en un diámetro medido de 8,20±0,1 mm. Finalmente, la mayor pérdida de fluidez a los 120 minutos con respecto a la pasta CPN, fue registrada por la pasta CP+30RV₂ (21 %).



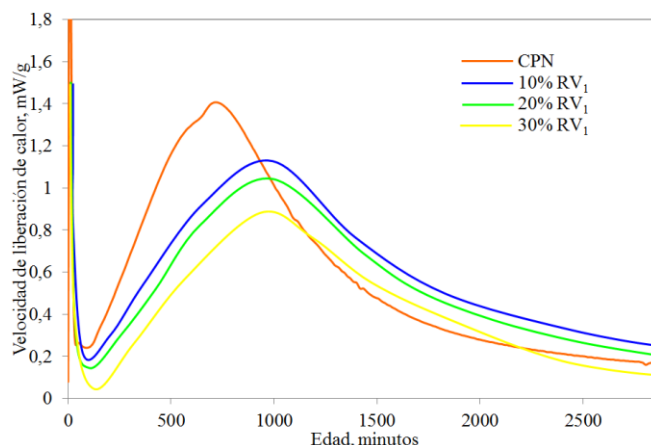
Figuras 1: Variación del diámetro cono de Kantro: a) residuo RV₁ y b) residuo RV₂.

Para una determinada relación a/mc, la fluidez dependerá de la finura, el contenido y la velocidad de reacción del cemento y las adiciones empleadas. Todos los materiales cementíceos estudiados registran una pérdida de fluidez con el tiempo, aunque con un comportamiento opuesto. Evidentemente la disminución de la fluidez de las pastas con RV₂ respecto de las RV₁ se debió al aumento de la finura del RV, que al estar constituido por un mayor número de partículas, cada una de sus mezclas necesitó más agua para mojar sus superficies y ayudar al deslizamiento. Además, dicho efecto se hace más notable con la variación del porcentaje de reemplazo pues en las mezclas con RV₁ la fluidez aumenta con el mismo y en las mezclas con RV₂ disminuye.

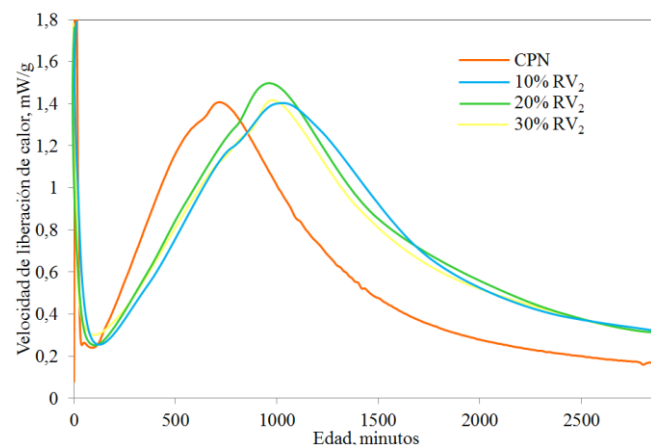
Calor de hidratación: Las Figuras 2a y b muestran las curva dQ/dt de las mezclas cementíceas en estudio durante las primeras 48 horas de hidratación.

En todas las pastas de cementos binarios con RV₁ (Figura 2a), a medida que aumenta el contenido de adición, el período durmiente se extiende, la pendiente de aceleración y la intensidad del segundo y tercer picos se reducen y el tiempo de ocurrencia de los mismos se retrasa, poniendo en evidencia la preponderancia del efecto de dilución sobre el de estimulación. Mientras que, en las pastas de cementos binarios con RV₂, las curvas presentan un comportamiento similar, con la diferencia que la intensidad del segundo y tercer pico aumenta (1,40-1,50 mW/g de mc para 10-30 %, respectivamente) con respecto al CPN (1,39 mW/g de c).

Por otra parte, el calor total liberado durante las primeras 48 horas de hidratación fue de: 106,0, 97,0 y 75,3 J/g de mc para las muestras con 10, 20 y 30 % de RV₁, respectivamente; siendo para el cemento patrón de 101,1 J/g de c. Estos resultados muestran que, además del efecto de dilución que ejercen las partículas de vidrio, también está presente el efecto de estimulación temprana por ser el calor total de la muestra con 10 % de reemplazo mayor que el del cemento patrón. De igual forma, el calor total de las muestras con 20 y 30 % de reemplazo por RV resultaron superiores al equivalente al 80 y 70 % del patrón, respectivamente. Con respecto al calor total de las muestras con 10, 20 y 30 % de RV₂ fue de 143,9, 147,2 y 139,7 J/g de mc, respectivamente; poniendo en evidencia que el efecto de dilución fue compensado totalmente por la estimulación ejercida por las partículas mucho más pequeñas de vidrio.



a)

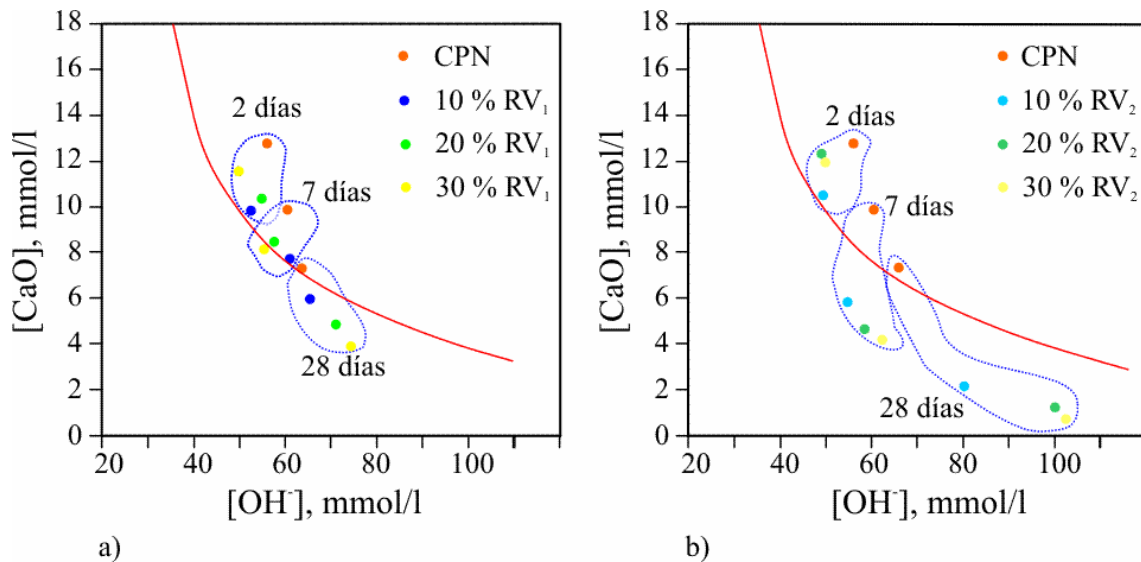


b)

Figuras 2: Velocidad de liberación de calor: a) residuo RV_1 y b) residuo RV_2 .

Puzolanicidad: Las Figuras 3a y b muestran la actividad puzolánica por vía química de las muestras estudiadas. En la Figura 3a se observa que a 2 y 7 días, las muestras binarias con el residuo RV_1 se encuentran por encima de la curva de saturación indicando que no presentan reacción puzolánica. La concentración de $[CaO]$ aumenta con los mayores niveles de reemplazo, demostrando el efecto de estimulación que las adiciones causan sobre la hidratación del CPN. A los 28 días, todas las muestras con RV_1 presentan una reducción de la concentración de $[CaO]$, indicando actividad puzolánica. Por otra parte, la concentración de $[OH^-]$ aumenta, comportamiento que puede atribuirse a la posible lixiviación de álcalis por parte del RV_1 .

En la Figura 3b se puede apreciar el efecto del incremento de la finura de la adición RV_2 . A 7 días todas las muestras se encuentran por debajo de la curva de saturación indicando actividad puzolánica; registrándose una reducción significativa de la concentración de $[CaO]$ (dado por el consumo/fijación) y un acentuado aumento de la concentración de $[OH^-]$ a medida que el contenido de RV_2 y la edad, se incrementan. Este comportamiento puede adjudicarse al efecto de la mayor finura de la adición y a la lixiviación de álcalis por parte del residuo RV_2 .



Figuras 3: Ensayo de Frattini de las pastas a) con residuo RV₁ y b) con residuo RV₂.

Estudios sobre morteros

Fluidez: El empleo de residuo de vidrio RV₁, no produce un cambio significativo en la fluidez medida en la mesa de asentamiento, pues para todos los morteros fue de 130±5 %; sin embargo, en los morteros RV₂ el aumento de la finura ha provocado una disminución de la fluidez (100±5 %) y dicha disminución aumentó con el porcentaje de reemplazo, hecho compatible con la mayor cantidad de partículas más finas presentes en el material cementíceo.

Estudios previos [6], han demostrado que el requerimiento de agua del cemento está compuesto por una pequeña parte de agua que es la consumida para la formación de los productos de hidratación hasta el final del período dormiente, otra parte del agua es la necesaria para lubricar estos productos de hidratación y la mayor cantidad de agua es requerida para lubricar y dar movilidad a los granos de cemento. Adicionalmente, cuando se emplea residuo de vidrio el requerimiento de agua, se remite únicamente a la necesaria para lubricar sus partículas, debido a que esta adición no reacciona durante las primeras horas de hidratación.

Resistencia mecánica: En la Figura 4 se presentan los resultados de la resistencia a compresión de los morteros estudiados hasta la edad de 28 días. Los resultados presentados corresponden al promedio de seis determinaciones por edad. En ella, puede observarse que a las primeras edades todos los cementos con residuo de vidrio estudiados presentan una disminución de los valores de resistencia alcanzados con respecto al cemento CPN, mostrando a 7 días, que dicha disminución es más importante a medida que aumenta el contenido de adición y más pronunciada para los cementos con residuo RV₁. Así, los morteros con 30 % de adición presentan disminuciones con respecto al cemento CPN del 95 y 57 % para RV₁ y RV₂, respectivamente. A 28 días, estas disminuciones son menores logrando los morteros RV₂ con hasta un 20 % de reemplazo una resistencia igual o levemente superior a la obtenida por el mortero CPN.

Si se comparan los resultados obtenidos de los cementos con residuo de vidrio de distinta distribución de partículas (RV₁ y RV₂), se puede observar que se registran importantes incrementos de resistencias a menor tamaño de partículas de la adición, siendo este comportamiento más pronunciado a edades avanzadas. Así, los mayores incrementos se registran en los morteros con un reemplazo del 20%, siendo estos del 24% y 37% a 7 y 28 días, respectivamente.

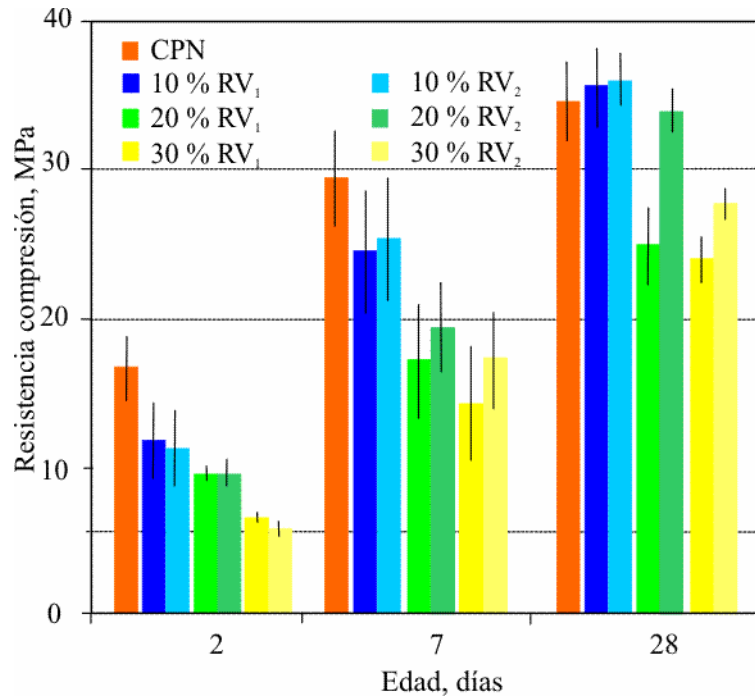


Figura 4: Resistencia a compresión de los morteros estudiados.

En las primeras edades, se produce una importante disminución de la resistencia a medida que aumenta el contenido de reemplazo por adiciones, debido a que el efecto de estimulación no alcanza a compensar al efecto de dilución y el residuo de vidrio no ha comenzado a reaccionar. A estas edades, la adición actúa principalmente como un diluyente en el cemento binario, aunque a partir de los 7 días el efecto de la mayor finura de la adición RV₂ muestra actividad puzolánica (Figura 3b) que se manifiesta en una menor disminución de la resistencia de estos morteros con respecto a CPN. Esto puede atribuirse a que cuando las partículas de la adición son molidas finamente se dispersan dentro de la matriz produciendo un gran número de sitios de nucleación para la precipitación de los productos de hidratación del cemento pòrtland, acelerando su reacción inicial [7].

A edades más avanzadas, cuando el efecto de estimulación física pierde eficacia, el efecto de dilución es compensado por la reacción del residuo de vidrio. Pudiéndose observar, que la disminución de la resistencia va atenuándose con el avance de la reacción de la adición y este comportamiento es más significativo con una mayor finura del residuo de vidrio. Así, a 28 días, la adición RV₂ comienza a compensar parcialmente al efecto de dilución logrando una resistencia igual o levemente superior a la obtenida por el mortero CPN utilizando hasta un 20 % de reemplazo. Esto puede deberse a que, con el transcurso de la reacción de la adición decrece la porosidad capilar produciendo una matriz más densa y homogénea y se reduce el efecto pared en la zona de transición entre la matriz y el agregado, densificando la microestructura y aumentando las propiedades mecánicas [8].

Para concluir, la influencia de la finura del RV se vio reflejada en todos los ensayos realizados desde las primeras edades; sin embargo, con la obtención de los resultados a la edad de 28 días se pudo interpretar su funcionamiento. El RV, a edades tempranas ha actuado como un estimulador físico de las reacciones de hidratación del cemento (menor fluidez y mayor calor de hidratación), sin aporte de productos de hidratación propios. Luego, con el avance de la edad fue fijando/consumiendo hidróxido de calcio en la reacción puzolánica (verificada por Frattini) para formar más gel de CSH responsable de la resistencia mecánica. Pero además, se registró una mayor liberación álcalis (inferida

por Frattini), que debió estimular a la propia reacción puzolánica, dado que el aumento de la resistencia, para igual reemplazo, se registró a los 7 días y comportamiento que se fue consolidando a los 28 días.

CONCLUSIONES

Con los materiales y las metodologías aplicadas en esta experiencia se puede concluir que:

La reducción del tamaño de partículas del residuo de vidrio de 200 a 40 μm , produjo efectos sobre todas las propiedades medidas tanto a tempranas como a edades avanzadas. La fluidez medida con el cono de Kantro disminuyó con el incremento del porcentaje de reemplazo; sin embargo la pérdida de fluidez durante las dos primeras horas de hidratación, fue menor. El calor de hidratación medido durante las primeras 48 horas mostró que el efecto de dilución provocado por el reemplazo fue compensado por la estimulación física que ejercieron las partículas de vidrio sobre las del cemento. La actividad puzolánica evaluada por vía química, fue evidenciada a los 7 días y confirmada a los 28 días, cuando se observó un aumento en la $[\text{OH}^-]$ con el incremento del porcentaje de reemplazo asignada a la lixiviación de álcalis. Finalmente, la resistencia mecánica a edad temprana, evidenció el efecto de dilución y mostró la compensación del mismo por la reacción puzolánica a edad tardía.

AGRADECIMIENTOS

Los autores del trabajo quieren agradecer a la empresa Cleanosol Argentina por la provisión de los materiales para realizar el estudio.

REFERENCIAS

- [1] Fanjul C, Castellano C, Menéndez G, Rahhal V, "Uso de residuos de vidrio como adición mineral activa", 22ª Reunión Técnica de la Asociación Argentina del Hormigón, Tópico 1, (2018), 9-14.
- [2] Trezza MA, Rahhal VF, "Comportamiento del residuo de vidrio molido en cementos mezcla: Estudio comparativo con microsílíce", Materia, Vol. 23, N°1, (2018).
- [3] Bonavetti VL, "Hormigón con elevado contenido de adiciones (Green Concrete)", Hormigones Especiales, Editado por la Asociación Argentina de Tecnología del hormigón, (2004), 97-142.
- [4] Wang PZ, Trettin R, Rudert V, "Effect of fineness and particle size distribution of granulated blast-furnace slag on the hydraulic reactivity in cement systems", Advances in Cement Research, Vol. 17, N° 1, (2005), 161-166.
- [5] Mehta PK, "Concrete technology for sustainable development", Concrete International, Vol. 21, N° 11, (1999), 47-53.
- [6] Ellerbrock HG, Spung S, Kuhlmann K, "Particle Size Distribution and Properties of Cement", Part III: Influence of Grinding Process in Zement-Kalk-Gips, Vol. 43, N° 1, (1990), 13-19.
- [7] Zhang C, Wan A, Tang M, Liu X, "The filling role of pozzolanic material", Cement and Concrete Research, Vol. 26, N° 6, (1996), 943-947.
- [8] Isaia GC, Gastaldini ALG, Moraes R, "Physical and pozzolanic action of mineral additions on the mechanical strength of high-performance concrete", Cement and Concrete Composites, Vol. 25, N° 1, (2003), 69-76.