

REUTILIZACIÓN DE TIERRA DE DIATOMEAS COMO ADICIÓN MINERAL PARA EL CEMENTO

Anabela G. Guillarducci¹, Rudy O. Grether¹, María Fernanda Carrasco¹,
Dianela Gonzalez¹

¹ Centro de Investigación y Desarrollo para la Construcción y la Vivienda (CECOVI), UTN-FRSF, Santa Fe, Argentina, cecovi_materiales@frsf.utn.edu.ar

RESUMEN

La sustitución de clínker con materiales no convencionales derivados de residuos industriales es una interesante alternativa para producir eco-cementos. La tierra de diatomea (TD) es una roca sedimentaria silícea que surge de la acumulación de algas muertas y conchas marinas. La misma tiene un extensivo uso en la industria cervecera como material filtrante debido a sus múltiples cualidades, como su alta porosidad y gran superficie específica. Una vez que la TD agota su capacidad filtrante se convierte en un material de descarte. La TD presenta un alto contenido de sílice amorfa natural, este tipo de SiO_2 puede reaccionar con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y producir silicato de calcio hidratado (CSH), que es el principal responsable del desarrollo de la resistencia mecánica en cementos. De esta forma, el residuo de los filtros agotados de TD podría ser empleado como material puzolánico para la producción de eco-cementos. En el presente trabajo se evalúa la factibilidad de uso de tierras de diatomeas residuales, provenientes de industrias cerveceras, como adición en el cemento.

Palabras claves: tierra de diatomeas, residuo, cemento, puzolana.

INTRODUCCIÓN

La tierra diatomea (TD) se forma principalmente por la degradación de esqueletos silíceos de microorganismos denominados diatomeas, que luego de atravesar un proceso de fosilización y compresión, da origen a una roca blanda compuesta mayormente por sílice amorfa (dióxido de silicio, SiO_2), carbonatos, minerales de arcilla, cuarzo y feldespato [1, 2]. Debido a la naturaleza del proceso de origen, la composición varía en función de la procedencia de la misma. Por su alta porosidad y permeabilidad, su resistencia a los agresivos químicos, su elevada superficie específica y buenas propiedades de adsorción, sobre todo de aceites y microorganismos, la TD es empleada en distintos procesos industriales como material filtrante, siendo la TD calcinada la que proporciona mejores cualidades para este uso [3].

En el caso de la industria cervecera, la misma requiere grandes cantidades de este material de filtro en sus procesos productivos, convirtiéndose en un material de descarte una vez que agota su capacidad filtrante. Tomando como referencia la producción de una empresa de la región, se puede indicar que la generación de este residuo sólo en una de sus plantas alcanza una magnitud promedio de aproximadamente 50.000 kg/mes, lo que permite pensar en un uso a gran escala.

En las últimas décadas ha habido un creciente interés de la mayoría de las fábricas de cemento en todo el mundo por incorporar materiales de descarte con propiedades puzolánicas a sus productos, debido a las ventajas ambientales y económicas que trae aparejado su uso, junto con las mejoras relacionadas con la durabilidad como la reducción de la reacción álcali-agregado y el aumento de la resistencia a los agresivos químicos [4]. Los materiales con propiedades puzolánicas son aquellos que tienen la capacidad de reaccionar y endurecer en presencia de agua cuando se combinan con hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). En mezclas con cemento pórtland y agua, las puzolanas reaccionan con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$, formado durante la hidratación del clínker, para producir silicato de calcio hidratado (CSH), el principal responsable de la resistencia mecánica en las pastas de cemento [5].

La TD presenta características puzolánicas, su alto contenido de sílice amorfa y su alta superficie específica le confieren una alta reactividad. Se ha comprobado que aquellos morteros y hormigones que emplean cementos con adición de TD, presentan mejoras en algunas de sus propiedades como la plasticidad, la resistencia al calor, la aislación térmica y la resistencia mecánica [2, 3, 5]. Estas mejoras se deben a que la presencia simultánea de cemento pórtland y puzolana alteran las reacciones respectivas de hidratación, modificando la estructura de poros que permite alcanzar mejoras en la micro estructura del material.

El presente trabajo es la continuidad de publicaciones previas [6, 7] que se enmarcan, al igual que este trabajo, dentro del proyecto de investigación denominado "Estudio para la utilización de tierras de diatomeas residuales en la generación de eco-cementos", cuyo objetivo es evaluar la factibilidad de uso de tierra diatomea residual proveniente de las industrias cerveceras, como adición en el cemento, para valorizar un desecho. Se presenta aquí el análisis sobre el pretratamiento del residuo, su posterior caracterización como adición puzolánica y los resultados de un estudio exploratorio del comportamiento del eco-cemento.

METODOLOGÍA

Definición de pretratamiento

El material desechado presenta un elevado contenido de materia orgánica como consecuencia del proceso de filtrado [6]. Dado que el fraguado y la resistencia del cemento se ven fuertemente afectados por la presencia de materia orgánica, se procedió a determinar la temperatura y el tiempo mínimo óptimo al que se debe tratar térmicamente el residuo para disminuir el contenido de la misma, haciendo las siguientes evaluaciones:

En primera instancia se determinó la pérdida por calcinación del residuo, denominado Tierra Diatomea Usada (TDU), siguiendo la metodología indicada en la norma IRAM 1504:1998 [8]. Posteriormente se evaluó la pérdida de masa al calcinar la muestra TDU por un período de 20 minutos a diferentes temperaturas entre 400 y 700 °C. El rango de temperatura evaluado se definió considerando que la materia orgánica se volatiliza en el entorno a los 500 °C [9] y que, hasta los 700 °C el calentamiento no modifica el comportamiento puzolánico de la microsílice natural [5]. Para validar este supuesto se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) de la TDU.

Una vez definida la temperatura de calcinación se realizó el pretratamiento a la TDU, realizando controles de pérdida de masa aleatorios con el objetivo de corroborar que estuviera dentro del rango de dispersión aceptable. Se estableció como aceptable una desviación de 0,1 de la media de la pérdida de masa.

Dado que la granulometría de los filtros de diatomea usados para filtrar cerveza presentan una distribución de tamaño que contempla que, el 60-70 % de las partículas posee un tamaño entre 5 y 50 μm [10], y que particularmente el filtro de donde se obtiene el residuo emplea diatomea con un 0,47 % de partículas de tamaño mayor o igual a 75 μm , se considera en esta instancia que el material no requiere ser molido, ya que su finura es similar a la del cemento.

Se debe aclarar que las muestras brindadas a la investigación son secadas en estufa a 105 ± 5 °C para eliminar el exceso de humedad y evitar la putrefacción del material, debiendo romper por acción mecánica los terrones que se obtienen luego del secado.

Caracterización del residuo para su uso como puzolana

A continuación se indican las determinaciones realizadas sobre el residuo una vez que ha recibido el debido pretratamiento térmico.

Parámetros químicos: Los parámetros químicos determinados según la norma IRAM 1654-2:2015 [11] fueron pérdida por calcinación, contenido de humedad y contenido de trióxido de azufre. Por otra parte se realizó el ensayo de cal fijada siguiendo el método de disolución saturada de cal propuesto por Frías et al [12].

Parámetros físicos: Los parámetros físicos determinados sobre el residuo siguiendo la metodología indicada en la norma IRAM 1654-1:2015 [13] fueron densidad, requerimiento de agua, índice de actividad puzolánica (IAP) y contracción por secado.

Evaluación de eco-cementos

Como análisis complementario al estudio de las características del residuo, se realizó un estudio exploratorio para evaluar el porcentaje de reemplazo del cemento por esta adición puzolánica. Se propuso trabajar con reemplazos del 10, 20 y 30 %, para realizar ensayos de caracterización y comparar los resultados con los obtenidos en el cemento patrón (CPN). Los parámetros determinados fueron pasta consistencia normal (Norma IRAM 1612:2006) [14], tiempo de fragüe (Norma IRAM 1619:2006) [15], resistencia mecánica (Norma IRAM 1622:2006) [16] y puzolanidad por vía química (Norma IRAM 1651:2003) [17]. En este último punto se debe aclarar que la evaluación se realizó para edades distintas a las indicadas en la norma de referencia, con el fin de obtener resultados que pudieran ser comparados con el desempeño en las propiedades mecánicas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Definición de pretratamiento

A partir del ensayo de pérdida por calcinación se determinó que la TDU presenta una pérdida de masa del 18,52 %. Este elevado porcentaje de pérdida se puede asociar a la materia orgánica retenida por la TD en el proceso de filtrado.

De los resultados de la pérdida de masa de la muestra TDU al calcinarla a distintas temperaturas (entre 400 y 700 °C) por un período de 20 minutos (Figura 1), se establece que el pretratamiento térmico óptimo se obtiene a 550 °C por 20 min. A su vez pudo observarse que, tal como se indica en la Figura 1, las muestras calcinadas presentan una marcada diferencia de color en la medida que aumenta la temperatura de calcinación.

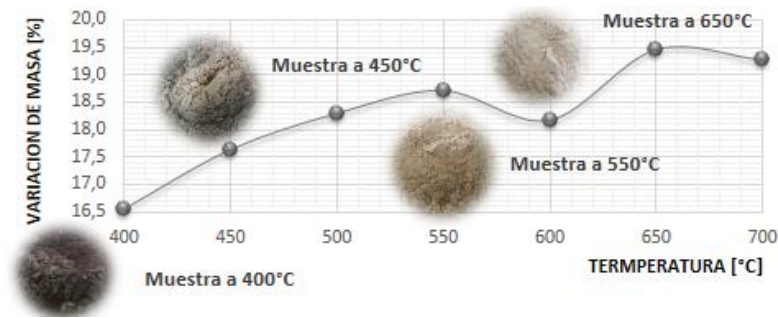


Figura 1: Variación porcentual de masa a distintas temperaturas de calcinación.

El fenómeno de ganancia de masa observado en la Figura 1 cuando el material es calcinado a 600 °C fue confirmado por análisis termogravimétrico (TGA) de TDU (Figura 2). Este resultado puede estar asociado a la formación de nuevos compuestos producto del tratamiento térmico.

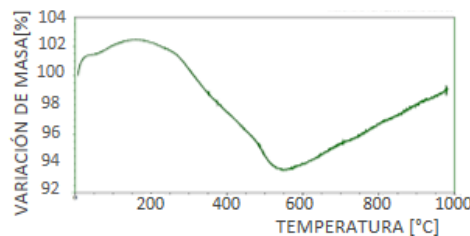


Figura 2: Curva termogravimétrica del residuo TDU.

Una vez definida la temperatura de calcinación se realizó el pretratamiento a la TDU para su posterior caracterización y utilización como reemplazo del cemento. Verificando en cada jornada de calcinación que, a partir del pretratamiento, se logre una pérdida de masa dentro del rango de dispersión aceptable. Las muestras que han recibido pretratamiento se identifican como tierra diatomea utilizada tratada (TDUT).

Caracterización del residuo (TDUT) para su uso como puzolana

Parámetros químicos:

Pérdida por calcinación: Se obtuvo una pérdida porcentual de peso de 2,18 al calcinar la TDUT a 750 °C, siguiendo el procedimiento establecido por norma. Este resultado confirma que el pretratamiento permite eliminar gran parte de la materia que se volatiliza, lo que permite cumplir con los requisitos de la norma IRAM 1668:2015 [18] que establece como máximo un 12 % de pérdida por calcinación.

Contenido de humedad: Se determinó que la TDUT posee un contenido de humedad de 1,49 %, dicho valor cumple con la norma IRAM 1668:2015 [18], dado que es inferior al 3 %.

Trióxido de azufre-SO₃: La norma de requisitos IRAM 1668:2015 [18] limita el contenido de SO₃ al 3 % dado que la presencia en el cemento puede ser nociva cuando se emplean áridos reactivos en el hormigón, provocando fuertes expansiones que afectan a su durabilidad. El contenido de SO₃ en el residuo fue de 0,07 %, encontrándose muy por debajo del máximo permitido.

Cal fijada: Este ensayo permite determinar la capacidad puzolánica del material, es decir que permite conocer la velocidad de reacción y la cantidad máxima de cal que puede combinarse con una puzolana, lo que depende de la naturaleza de estas últimas y, más precisamente, de la calidad y cantidad de las fases activas [5]. A partir de los resultados

obtenidos (Figura 3) se puede observar que la TDUT presenta una elevada reactividad a edades tempranas, con un consumo próximo al 90 % del hidróxido de calcio a 2 días. A edades avanzadas (28 y 90 días) los resultados son similares a los observados a cortas edades, lo que muestra que el residuo presenta una elevada reactividad y es capaz de combinarse rápidamente con el hidróxido de calcio disponible.

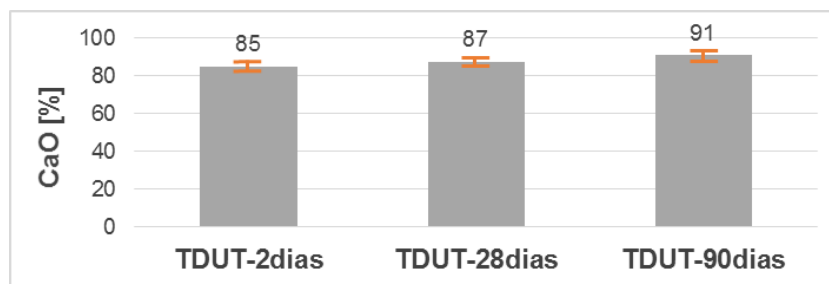


Figura 3: Resultados de Cal Fijada.

Parámetros físicos:

Densidad: Según el procedimiento establecido por la norma, se obtuvo que la TDUT posee una densidad de 2,25 g/cm³. Este valor es comparable en orden de magnitud con los publicados por otros autores [3], quienes indican valores de densidad relativa cercanas a 2,5 g/cm³ tanto para tierra de diatomea sin tratamiento térmico como para aquella tratada a 1000 °C.

Requerimiento de agua: La demanda de agua está ligada a la trabajabilidad y puede resultar en materiales de baja calidad cuando la demanda es elevada [5]. Dado que las adiciones incrementan la finura de los cementos mezclas, la norma IRAM 1668:2015 [18] establece como límite para alcanzar una misma fluidez, un incremento de hasta un 15 % de demanda de agua respecto del patrón, en morteros con cementos con un 25 % de reemplazo. Siguiendo el procedimiento de norma, el mortero que emplea el cemento mezcla que incorpora TDUT presenta un requerimiento de agua de 148 %, que lo deja fuera de los requisitos de la norma, ya que demanda un 33 % más de lo permitido.

La bibliografía indica que la TD es un material con elevada superficie específica (los autores Yilmaz y Ediz [3] indican valores entre 5430 (cm²/g) y 4100 (cm²/g) dependiendo si la TD ha sido tratada térmicamente), por lo que el reemplazo parcial de cementos por este material puede incrementar la demanda de agua en mezclas, acentuándose en función de la distribución del tamaño de partículas.

Índice de actividad puzolánica-IAP: Según lo indicado por la norma correspondiente, la reactividad del cemento con adiciones minerales se evalúa a través de la comparación de la resistencia a compresión a 28 días de un mortero patrón elaborado con cemento pòrtland normal (CPN) y otro con un 25 % de reemplazo del cemento CPN por adiciones minerales utilizando las dosificaciones establecidas en ensayo de requerimiento de agua. En este punto es importante indicar que, como se ha mencionado anteriormente, los morteros comparados presentan una notable diferencia en la relación agua/cemento (a/c) debido a la elevada demanda de agua que provoca la incorporación del residuo en estudio y, por lo tanto, la evaluación comparativa de los valores de resistencia solo tiene fines exploratorios.

El resultado obtenido indica que el cemento que incorpora un 25 % de residuo en su composición presenta una resistencia a la compresión a 28 días equivalente a un 73 % de la resistencia a la compresión del mortero patrón. Tomando en consideración que el valor mínimo establecido como requisito normativo para el índice de actividad puzolánica es de

75 %, es importante indicar que el residuo presenta un buen desempeño resistente como adición, a pesar de tener una elevada relación a/c (0,79).

Contracción por secado: Para evaluar la contracción por secado se compara, al igual que en la determinación del IAP, una muestra patrón y una muestra mezcla con un 25 % de reemplazo, cuyas dosificaciones se determinan mediante el ensayo de requerimiento de agua. A pesar de la elevada diferencia en la relación a/c entre las muestras comparadas, no se observó una diferencia significativa en la contracción por secado, por lo que se puede afirmar que la adición no presenta una afectación, verificando el valor límite de 0,03 % [18].

Evaluación de eco-cementos

Pasta de consistencia normal: Al determinar la cantidad de agua requerida por los distintos eco-cementos para alcanzar una pasta de consistencia normal, se observó que a mayor reemplazo de cemento se tiene una mayor demanda de agua (ver Tabla 1). El cemento con un reemplazo del 30 % presenta una demanda aproximada de un 40 % más que el patrón (CPN). Tal como se mencionó anteriormente, la tierra diatomea es un material poroso, con una elevada superficie específica y una gran capacidad de absorción. Con la particularidad del caso en estudio, donde la capacidad de absorción del material se ve favorecida por el tratamiento térmico al eliminar el agua y la materia orgánica retenida en los poros.

Tabla 1. Resultados del ensayo de pasta consistencia normal.

Muestra	% de agua mezclado
Patrón (CPN)	28
10%	40
20%	52
30%	67

Tiempo de fragüe: Como puede observarse en la Figura 4 los reemplazos de 10 y 20 % no representan una afectación significativa en los tiempos de inicio y fin de fragüe respecto del cemento patrón, mientras que el reemplazo de un 30% redunda en un retardo tanto del inicio como el fin de fragüe.

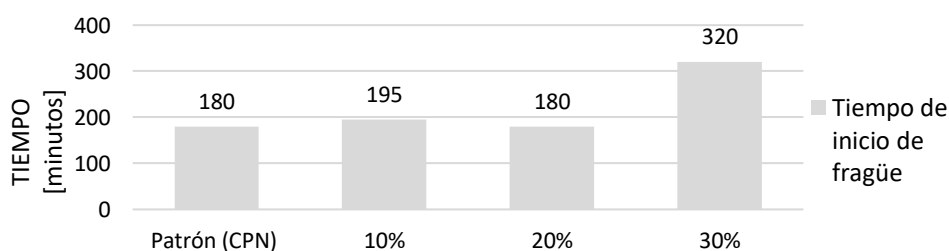


Figura 4: Resultados de la determinación de tiempo de fraguado.

El eco-cemento con 30 % de reemplazo inicia el fraguado a los 320 minutos y finaliza a los 600 minutos, indicando que esta cantidad de reemplazo incurre en un aumento de los tiempos de fraguado. Este resultado puede encontrar su explicación en la menor presencia de CPN y, por consiguiente, la menor liberación de Ca^{2+} y OH^- a la solución que sumada al consumo de los mismos por parte de la adición, puede prolongar el tiempo necesario para alcanzar una concentración crítica previa a la producción de núcleos de cristalización, a partir del cual la generación de productos de hidratación puede incrementarse (inicio de fraguado). Por otra parte, considerando que el fin de fraguado se alcanza cuando la cantidad de hidratos limita la movilidad de la pasta, el incremento de la distancia entre

partículas debido al aumento de la relación a/c, hace que se requiera de un mayor tiempo para alcanzar dicha rigidez.

Puzolanicidad por vía química: A partir de este ensayo se puede inferir la velocidad con la cual el residuo se asocia con el hidróxido de calcio disponible y permite identificar cuál o cuáles de los reemplazos tienen un mejor desempeño. Como puede observarse en la Figura 5 el reemplazo de 10 % no representa un aumento significativo del consumo de hidróxido de calcio con respecto del patrón (especialmente en los primeros días en los que no evidencia actividad puzolánica, quedando por encima de curva de solubilidad), mientras que para cementos con 20 y 30 % de reemplazo es notorio el aumento del consumo.

Otra particularidad es que la presencia de la adición en porcentaje mayores a 20 % provoca un consumo de hidróxido de calcio a edades tempranas, correspondiéndose con el resultado de cal fijada con el que se corroboró la capacidad puzolánica del residuo.

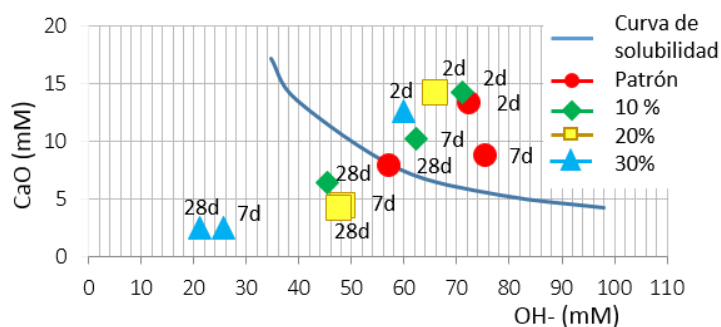


Figura 5: Resultados del ensayo de puzolanicidad por vía química.

Resistencia Mecánica: Siguiendo la metodología indicada por norma se pudo determinar la resistencia a compresión a 28 días de la muestra patrón y del eco-cemento con 10 % de reemplazo, observándose que este último desarrolla una resistencia a la compresión del 88 % respecto del patrón.

Por otro lado, para los eco-cementos con 20 y 30% de reemplazo fue necesario incrementar la relación a/c. Como criterio para posibilitar el moldeo se estableció que la cantidad de agua adicionada se corresponda con el incremento de agua respecto del patrón para el ensayo de pasta consistencia normal (diferencia entre agua de amasado necesaria para el patrón y agua de amasado para cemento mezcla). Si bien los resultados que se obtuvieron de estas muestras no son comparables y están fuera de la norma, permiten obtener un primer conocimiento del comportamiento.

El eco-cemento con 20 % de reemplazo, con una relación a/c de 0,77, desarrolla una resistencia a la compresión a 28 días del 60 % respecto del patrón, mientras que el eco-cemento con 30 % de reemplazo, con una relación a/c de 0,93, desarrolla una resistencia a la compresión a 28 días del 34 % respecto del patrón. Si bien la elevada demanda de agua de las mezclas tiene como consecuencia una disminución de la resistencia, estos primeros resultados indicarían que el uso de la TDUT como reemplazo sería factible desde la perspectiva de sus propiedades mecánicas y podría mejorarse asimismo mediante el uso de aditivos químicos reductores de agua [5].

CONCLUSIONES

En función de los resultados experimentales es posible concluir que:

1. Es necesario tratar térmicamente al residuo de tierra diatomea para reducir el contenido de materia orgánica y posibilitar su empleo como adición mineral puzolánica para el

cemento. Este pretratamiento debe realizarse a una temperatura de 550 °C durante 20 minutos.

2. La TDUT presenta una elevada reactividad puzolánica a edades tempranas.
3. La incorporación de porcentajes reducidos del residuo permite obtener adecuados comportamientos físicos y mecánicos, no obstante, para posibilitar el empleo de reemplazos importantes se considera necesario resolver la demanda excesiva de agua de las mezclas.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Tecnológica Nacional por la financiación de la investigación y a los becarios del proyecto Nicolás Rosenhurt, Ludmila Rosso y Lucía Albano por su participación en la realización de los ensayos de laboratorio.

REFERENCIAS

- [1] Degirmenci N, Yilmaz A, "Use of diatomite as partial replacement for Portland cement in cement mortars", *Construction and Building Materials*, 23, (2009), 284-288.
- [2] Posi P, Lertnimoolchai S, Sata V, Chindaprasirt P, "Pressed lightweight concrete containing calcined diatomite aggregate", *Construction and Building Materials*, 47, (2013), 896-901.
- [3] Yilmaz B, Ediz N, "The use of raw and calcined diatomite in cement production", *Cement & Concrete Composites* 30, (2008), 202-211.
- [4] Kastis D, Kakali G, Tsvivilis S, Stamatakis MG, "Properties and hydration of blended cements with calcareous diatomite", *Cement and Concrete Research*, 36, (2006), 1821-1826.
- [5] Massazza F, "Pozzolana and Pozzolanic Cements", *Lea's Chemistry of cement and concrete*, cuarta edición, Elsevier, (1988), 471-637.
- [6] Guilarducci AG, Gonzalez DG, Grether RO, Carrasco MF, Beltramini LB, "Reutilización de residuo de tierra de diatomea. Factibilidad de uso como puzolana", *Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales*, 18, (2018), 1-3.
- [7] Rosenhurt N, Rosso L, Albano L, "Estudio del uso de tierras de diatomeas residuales en la generación de eco-cementos", *Jornada de Jóvenes Investigadores Tecnológicos*, 1, (2019), 45-46.
- [8] Norma IRAM 1504, "Cemento pórtland. Análisis químico", primera edición, (1986), 1-46.
- [9] Fassbender HW, Bornemisza E, "Química de suelo con énfasis en suelos de América latina", primer edición, (1994), 233-235.
- [10] Camarena RN, García F, "Modelamiento de la operación de filtración para la dosificación del coadyuvante Kieselgur en el abrillantamiento de cerveza", *Tesis de Grado, Universidad Nacional del Centro del Perú, Huancayo*, (2019), 31-32.
- [11] Norma IRAM 1654-2, "Puzolanas y cenizas volantes silíceas. Parte 2 - Métodos de análisis químico", edición 2, (2015), 1-26.
- [12] Frías M, Villar-Cociña E, Sánchez de Rojas MI, Valencia-Morales E, "The effect that different pozzolanic activity methods has on the kinetic constants of the pozzolanic reaction in sugar cane straw-clay ash/lime systems: Application of a kinetic-diffusive model", *Cement and Concrete Research*, 35, (2005), 2137-2142.
- [13] Norma IRAM 1654-2, "Puzolanas y cenizas volantes silíceas. Parte 1 - Métodos de ensayo físicos.", edición 2, (2015), 1-16.
- [14] Norma IRAM 1612, "Cemento. Método de ensayo para la determinación de la consistencia normal", tercera edición, (2006), 1-12.
- [15] Norma IRAM 1619, "Cemento. Método de ensayo para la determinación del tiempo de fraguado", tercera edición, (2006), 1-11.
- [16] Norma IRAM 1651, "Cementos. Método de ensayo de la puzolanidad para los cementos puzolánicos", primera edición, (2003), 1-12.
- [17] Norma IRAM 1622, "Cemento pórtland. Determinación de resistencias mecánicas", tercera edición, (2006), 1-25.
- [18] Norma IRAM 1668, "Puzolanas y cenizas volantes silíceas. Características y muestreo", segunda edición, (2015), 1-12.