

## CEMENTOS ECO-EFICIENTES CON VIDRIOS DE DESCARTE

Agustín Laveglia<sup>1</sup>, Viviana F. Rahhal<sup>1</sup>, Mónica A. Trezza<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Ingeniería (UNCPBA) y CIFICEN (CONICET-UNCPBA-CICPBA)  
agustin.laveglia@fio.unicen.edu.ar

### RESUMEN

---

En este trabajo se estudió el uso de vidrio molido (VA) en la proporción de colores en que se encuentran en los residuos sólidos urbanos (RSU). La actividad puzolánica de los cementos mezcla (con proporciones variables de VA) se analizó mediante el método de Frattini y el seguimiento de la hidratación se realizó por calorimetría de conducción, DRX y FTIR. Sobre morteros normalizados se midieron la fluidez, la resistencia a compresión a 2, 7 y 28 días y la porosidad a 7 y 28 días. Se observó una estimulación de la hidratación temprana (efecto filler) y posteriormente reacción puzolánica del VA. La fluidez de los morteros con VA disminuyó con el aumento del porcentaje de reemplazo. La resistencia a la compresión de los morteros con cemento mezcla fue superior a la del mortero de referencia y la porosidad disminuyó notablemente con el avance de la hidratación.

**Palabras claves:** cemento mezcla, vidrio artificial, puzolana, RSU.

### INTRODUCCIÓN

En la última década del siglo 21 se ha generado con una creciente preocupación por el uso de los recursos naturales, así como también de los residuos generados por las actividades humanas. Cada año, son recolectados cerca de 11,2 billones de toneladas de residuos, aunque en general con un bajo porcentaje de reciclado. De esta manera, el manejo inadecuado de los residuos sólidos urbanos (RSU) provoca la contaminación del aire, del agua y del suelo [1].

El contexto actual exige desarrollar soluciones ingenieriles que involucren un manejo responsable de los residuos, así como también generar alternativas eco-eficientes para el desarrollo de productos necesarios para la humanidad. La industria de la construcción es uno de los mayores consumidores de recursos naturales, pero también tiene capacidad para aportar al reciclado de residuos que puedan actuar como adiciones cementíceas suplementarias. Varios trabajos se han llevado a cabo para diseñar cementos sustentables incorporando por ejemplo residuos de la industria cerealera como la ceniza de cáscara de arroz [2], residuos de sanitarios [3] y residuos de cenizas de maderas de plantas papeleras [4]. Sin embargo, la industria cementera no ha desarrollado interés en utilizar los vidrios de descarte, que se encuentran disponibles en grandes cantidades (+200 millones de toneladas/año), crece exponencialmente en el tiempo y tiene una baja velocidad de reciclado [5]. A nivel local, en la provincia de Buenos Aires, en 2030 se estima que se producirán cerca de 255 mil toneladas de vidrios de descarte en forma de botellas de diferentes colores (51 % verde, 40 % ámbar y 9 % transparente) [6]. La baja eficiencia en su reciclado puede atribuirse a que en los basurales existen mezclas de diferentes tipos de vidrio, con composiciones químicas heterogéneas y tamaños de partícula variable. De esta

manera, se requiere utilizar procesos altamente complejos y, consecuentemente, del 10 al 30 % del vidrio de descarte no es reciclable para producir nuevos materiales de vidrio [7]. Una alternativa para este residuo puede ser la industria del cemento, ya los vidrios pueden considerarse como puzolanas debido a las fases amorfas de sílice y alúmina presentes en ellos [8, 9].

Estudios previos [10, 11] demostraron que el vidrio molido finamente actúa como una adición activa. A los fines de contribuir a generar una solución tecnológica, económica y ambientalmente viable, en este trabajo se propone el empleo de los vidrios de descarte sin separación. Esto implica, utilizarlos en las proporciones de colores en que se encuentran en los RSU y evaluar su comportamiento como una adición mineral activa.

## 2METODOLOGÍA

Se utilizó un cemento pórtland normal (CP) y como adición se generó un vidrio artificial (VA) a partir de la mezcla los residuos de vidrio de acuerdo con las composiciones en que estos se encuentran en los RSU. En la Figura 1 se muestra el proceso de transformación del vidrio.



**Figura 1:** Proceso de transformación del vidrio, de botella a polvo.

La composición química de los materiales se determinó a partir de fluorescencia de rayos X (XRF). Adicionalmente, para comprobar la lixiviación de álcalis de la adición en un ambiente altamente alcalino, se agitó una masa conocida del VA en una solución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  durante 3 horas. Sobre la solución resultante se midieron las concentraciones de  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  por fotometría de llama. Entre las propiedades físicas de los materiales, se determinó su densidad, su distribución granulométrica y su superficie específica. Los cementos mezcla se realizaron a partir de reemplazos de 10, 20 y 30 % en peso por VA y las muestras se denominaron CV10, CV20 y CV30.

El estudio de la hidratación durante las primeras 48 horas de edad se efectuó sobre pastas con relación agua/material cementíceo ( $a/mc$ ) de 0,50, empleando calorimetría isotérmica de conducción. La determinación de la actividad puzolánica se efectuó a 2, 7 y 28 días de edad empleando el método de Frattini (EN 196-5:2011). El seguimiento de los productos de hidratación a 2, 7 y 28 días de edad se efectuó sobre pastas hidratadas ( $a/mc$  de 0,50) mediante espectroscopia infrarroja (FTIR) y mediante difracción de rayos X (DRX).

Para estudiar el comportamiento mecánico, se prepararon morteros con una proporción arena, material cementíceo y agua en una proporción 3:1:0,5. Sobre estos morteros se determinó su fluidez mediante el ensayo del cono truncado (ASTM C1437-15) y su resistencia mecánica a compresión sobre probetas prismáticas (EN 196-1:2016) a 2, 7 y 28 días. La porosidad fue determinada por la relación entre la pérdida de masa de las muestras de mortero entre la condición de saturado y superficie seca y la condición seca y el peso seco de la muestra (en porcentaje).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Materiales

La composición química y las propiedades físicas de los materiales se muestran en la Tabla 1. La composición mineralógica del CP, calculada con las fórmulas de Bogue es 56,0 %  $C_3S$ , 16,4 %  $C_2S$ , 3,6 %  $C_3A$  y 13,6 %  $C_4AF$ ; de acuerdo a los ensayos de resistencia mecánica corresponde a un CP30. Los álcalis totales de VA expresados como  $Na_2O_{eq}$  son de 12,5 %. El VA cumple con los requisitos para ser considerado una puzolana natural, excepto por la cantidad de álcalis de acuerdo con la norma ASTM C618-12a ( $Na_2O_{eq} = 1,5\%$ ).

**Tabla 1:** Caracterización química y propiedades físicas de los materiales.

Composición química (%)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	MgO	PPC
	CP	21,5	3,8	64,3	3,8	0,1	1,1	2,6	0,8
VA	71,1	1,5	10,9	0,4	12,0	0,8	0,1	0,3	0,33

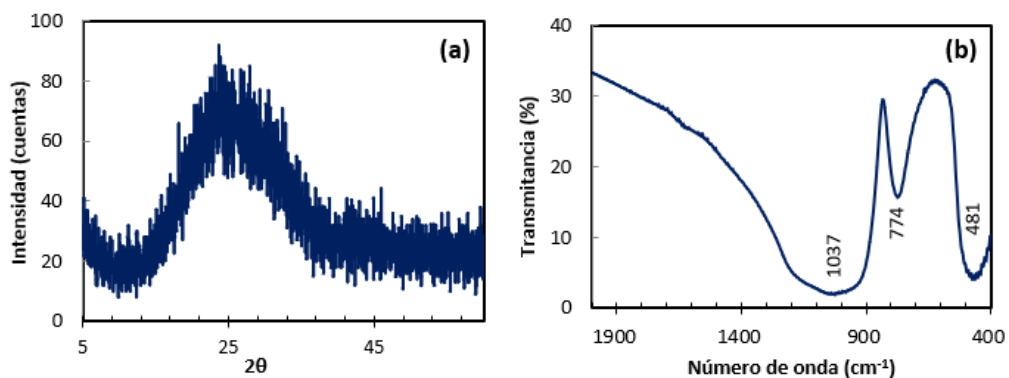
  

Propiedades físicas	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Superficie específica (m <sup>2</sup> /kg)	Distribución de tamaño de partícula (μm)		
			d <sub>10</sub>	d <sub>50</sub>	d <sub>90</sub>
CP	3,15	453	3,33	2038	64,81
VA	2,54	551	1,90	8,11	25,28

De acuerdo al ensayo de lixiviación realizado, el VA luego de 3 horas lixivió 58,20 mmol/L  $Na^+$  y 0,55 mmol/L  $K^+$ . El VA posee 445,2 ppm de  $Na^+$  y 178,4 ppm de  $K^+$ , por lo cual en 3 horas se lixivió aproximadamente un 13 % del  $Na^+$  y un 1 % de  $K^+$ . Esta diferencia podría atribuirse a la mayor proporción de sodio presente en VA y al menor tamaño del ion  $Na^+$ .

En la Figura 2a y 2b se muestran el patrón DRX y el espectro FTIR del VA. Con respecto al DRX (Fig. 2a), no existen picos que puedan ser atribuidos a alguna fase cristalina. Sin embargo, el domo entre 10-40° 2θ, indica la presencia de fases amorfas de sílice. A su vez, la posición 25° 2θ se encuentra relacionada con el elevado contenido de  $Na_2O$  y  $CaO$  [12] (Tabla 1). El espectro FTIR muestra los modos típicos generados por la vibración de los grupos  $SiO_4$ . La banda alrededor de 1037  $cm^{-1}$  y 774  $cm^{-1}$  se vincula con el estiramiento de los enlaces Si-O y la correspondiente a 481  $cm^{-1}$  a la vibración de los enlaces O-Si-O [13].

En cuanto a la morfología de la adición (Figura 3) se observa que la misma consiste en una aglomeración de partículas irregulares, principalmente de tipo placas delgadas con bordes afilados.



**Figura 2:** Patrón DRX (a), Espectro FTIR (b) del VA.

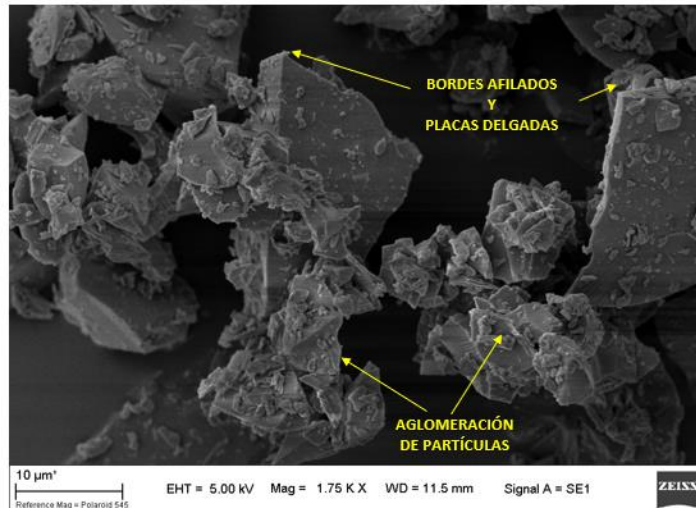


Figura 3: Micrografía SEM (c) del VA.

### Seguimiento de la hidratación en las primeras 48 horas

En la Figura 4 se ilustra la velocidad de liberación de calor para cada muestra. En la Tabla 2 se presentan los principales parámetros de las mismas.

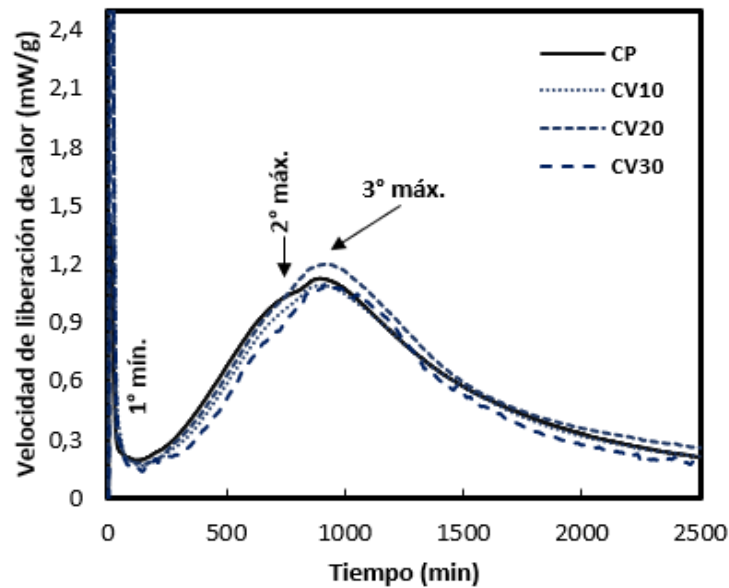


Figura 4: Curvas calorimétricas para los cementos estudiados.

Tabla 2: Principales parámetros de las curvas calorimétricas.

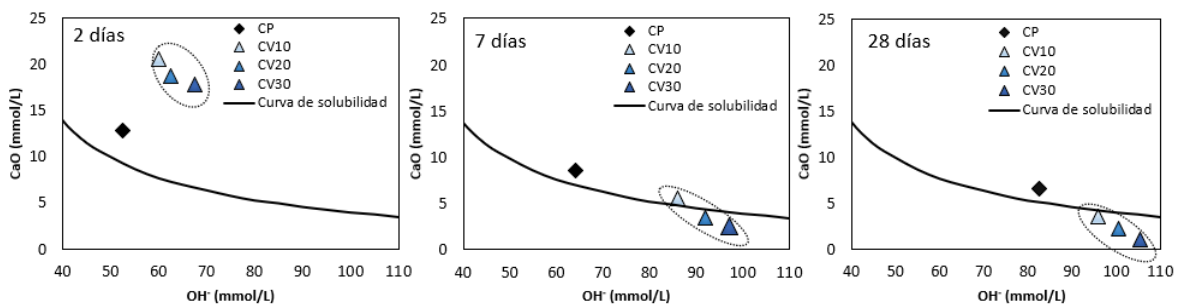
Muestra	1° mínimo		2° máximo		3° máximo		Calor total liberado (J/g)
	Edad (min)	Intensidad (min)	Edad (min)	Intensidad (min)	Edad (min)	Intensidad (min)	
CP	120	0,19	775	1,04	885	1,12	90
CV10	130	0,17	710	0,92	865	1,08	89
CV20	140	0,17	700	0,97	890	1,19	94
CV30	165	0,17	690	0,83	900	1,09	84

Puede observarse que, al incrementar el reemplazo, se requiere más tiempo para alcanzar el primer mínimo y las intensidades son más bajas que para la referencia (Figura 4 y Tabla 2). Esto se atribuye al efecto de dilución de la adición [13]. Por otro lado, el segundo máximo en todos los casos aparece antes que la referencia y a menor intensidad, no obstante, la mayor intensidad de los cementos mezcla se registra para la muestra CV20. Este comportamiento (adelanto) pone en evidencia una estimulación de las reacciones de hidratación producida por el VA. En cuanto al tercer máximo, en la muestra CV10 aparece antes que en la referencia mientras que en las muestras CV20 y CV30 aparece retrasado en el tiempo. La mayor intensidad para el 2° y 3° máximo se registró para la muestra CV20.

Los valores obtenidos de los calores de hidratación (Tabla 2) reflejan la estimulación en las reacciones producida por el efecto filler. Considerando los porcentajes de reemplazo, se observa que todas las muestras superan el efecto de dilución, e incluso la muestra CV20 supera a la referencia en aproximadamente un 5 %.

### Actividad puzolánica

Los resultados del ensayo de Frattini para las muestras estudiadas a 2, 7 y 28 días de edad se presentan en la Figura 5.



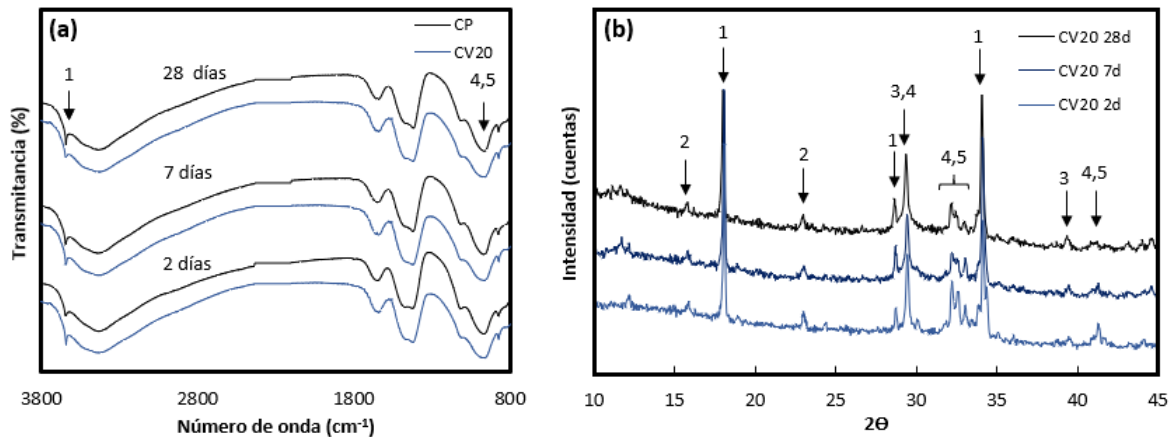
**Figura 5:** Resultados del ensayo de Frattini para las muestras estudiadas.

A la edad de 2 días y a pesar de la dilución, la [CaO] de los cementos mezcla es superior a la del CP, poniendo de manifiesto la estimulación del CP por el VA. Este efecto de estimulación también se registra en los iones oxidrilos ya que, para los cementos mezcla son superiores que para la referencia, a medida que aumenta el porcentaje de reemplazo. A esta edad, todas las muestras se encuentran por encima de la curva de solubilidad y no manifiestan actividad puzolánica. Entre 2 y 7 días disminuye la [CaO] de los cementos mezcla en 51, 73 y 89 % para CV10, 20 y 30 respectivamente, mostrando una fijación/consumo que puede ser atribuida a la reacción puzolánica.

Con respecto a la [OH⁻], entre 2 y 7 días se produjo un aumento del 32 % para CV10 y del 36 % para CV20 y CV30. Si bien los iones oxidrilos deberían haber disminuido por la reacción puzolánica, se incrementaron con el porcentaje de reemplazo, mostrando la disolución de los álcalis del VA (Tabla 1). A 7 días, solo los cementos mezcla CV20 y CV30 presentan puzolanidad positiva, por encontrarse en la región de insaturación. A 28 días todas las muestras presentan actividad puzolánica.

El seguimiento de la hidratación a 2, 7 y 28 días para la referencia y la muestra CV20 mediante FTIR y DRX se presenta en la Figura 6. Con respecto al análisis por FTIR (Figura 6a) se observa que a 2 días la banda correspondiente al hidróxido de calcio (CH) ( $3645\text{ cm}^{-1}$ ) es mayor para la muestra CV20 que para la referencia, a pesar de la dilución, mostrando la estimulación producida por la adición. Luego, a mayores edades, la banda del CH para el cemento mezcla es inferior a la del CP, lo cual puede atribuirse al consumo del hidróxido de calcio por la reacción puzolánica. Con respecto a la banda de los silicatos

ubicada en  $970\text{ cm}^{-1}$ , se observa que se desplaza ligeramente a menores longitudes de onda al avanzar la hidratación, por la polimerización del vibrador.

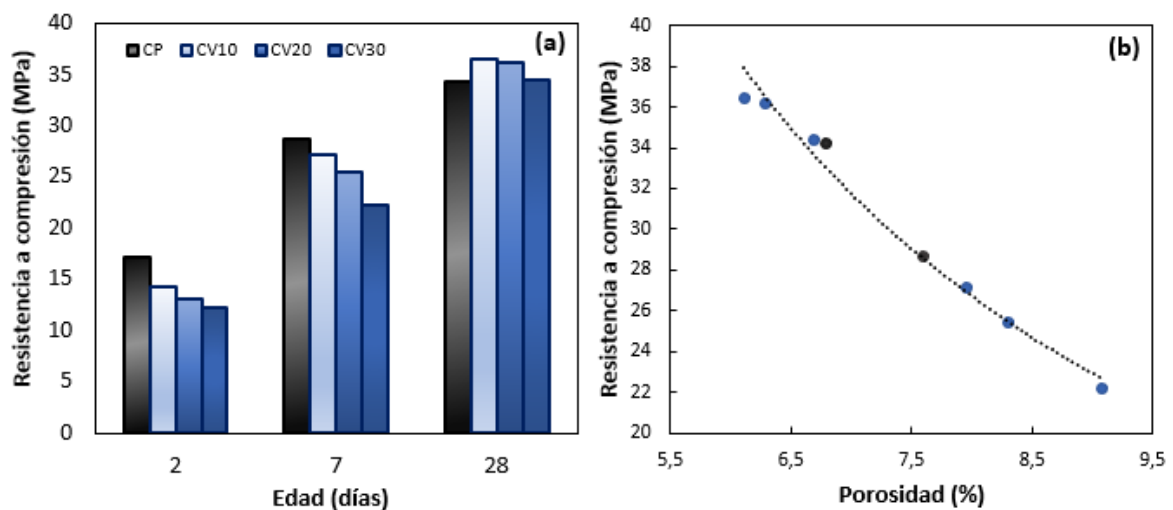


**Figura 6:** FTIR (a) y DRX (b) de las muestras ensayadas.  
(1: CH, 2: Et, 3: CC, 4: C<sub>3</sub>S, 5: C<sub>2</sub>S)

En cuanto al análisis por DRX (Figura 6b), se identificaron en todas las pastas el CH, la etringita ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ), silicatos de calcio anhidros (C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S) y carbonato de calcio (CC) [14]. A edad temprana se observa que los picos de CH son intensos, corroborando la estimulación observada por calorimetría. La etringita aparece a 2 días y se mantiene, el CC no evidencia participación en la reacción y los silicatos de calcio anhidros disminuyen su intensidad mostrando el avance de la hidratación. Luego, a mayores edades, la intensidad de los picos de CH disminuye mostrando su consumo por la reacción puzolánica. Estos datos confirman los resultados del ensayo de Frattini.

### Ensayos sobre morteros

La fluidez de los morteros fue de 140 137,5 115 y 110 % para CP, CV10, CV20 y CV30, respectivamente. En la Figura 7 se muestran los resultados de la resistencia a compresión a cada edad (a) y la resistencia a compresión en función de la porosidad de los morteros a 7 y 28 días (b).



**Figura 7:** Resistencia a compresión a cada edad (a) y resistencia a compresión en función de la porosidad de los morteros a 7 y 28 días (b)

La fluidez de los morteros disminuyó a medida que aumenta el porcentaje de reemplazo. Esto se puede atribuir a la finura de la adición (Tabla 1), que al ser mayor que la de la referencia, se requiere más agua para mojar la superficie. Este efecto también se encuentra influenciado por la densidad del VA que es menor a la del CP, así como por la morfología de la adición que al ser irregular impide el rodamiento (Figura 3).

Con respecto al comportamiento mecánico (Figura 7a), en general a 2 días tiene lugar una disminución progresiva de la resistencia a compresión con el aumento del porcentaje de reemplazo, que se puede atribuir al efecto de dilución sumado al aumento de la relación agua/cemento efectiva de 0,50 a 0,55 0,62 y 0,71 para 10, 20 y 30 % de reemplazo, respectivamente. Ambos efectos no pudieron ser compensados por la estimulación de la adición que se observó por calorimetría (Tabla 2). Luego, a 7 días relación entre la resistencia a compresión de los morteros de cemento mezcla y la referencia fue de 0,94 0,88 y 0,77 para CV10, CV20 y CV30, respectivamente, evidenciando la estimulación de la hidratación del CP por parte del VA, pues todos los morteros superaron la dilución; esto es atribuido en parte al consumo/fijación del CH por efecto puzolánico como se observa en la Figura 6. A 28 días, los morteros no sólo superaron la dilución, sino que también superaron a la referencia, lo cual puede asignarse además de a la actividad puzolánica de la adición, a una potencial activación alcalina por parte del vidrio hacia el cemento y hacia el propio vidrio.

Con respecto a la evolución de la porosidad (Figura 7b), la disminución de la misma se encuentra acompañada por el aumento de la resistencia; esto puede atribuirse a que, por la reacción puzolánica, se segmentan los poros capilares por la reducción del tamaño de poro y de granos, característicos de esta reacción. A pesar de que el comportamiento de los morteros de cemento mezcla respecto de la referencia fue opuesto entre los 7 y 28 días, todos se agrupan bajo una misma tendencia respondiendo al comportamiento general de las variables estudiadas.

## CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió el comportamiento del vidrio molido en las proporciones y colores en que se encuentra en los RSU cuando es usado como adición en cementos mezcla, obteniéndose las siguientes conclusiones:

La calorimetría isotérmica de conducción y el calor total liberado evidencian un efecto de estimulación de las reacciones de hidratación del cemento por las partículas de vidrio molido. A 7 días se registró un aceptable comportamiento puzolánico de las pastas de cemento con vidrio molido. El seguimiento de los productos de hidratación por FTIR y DRX mostró una estimulación a 2 días en la generación de hidróxido de calcio y posteriormente una disminución del mismo a 7 y 28 días atribuido a la reacción puzolánica del vidrio molido.

El aumento del porcentaje de reemplazo provocó una disminución de la fluidez y la resistencia a compresión de los morteros de cementos mezcla evidencia una superación del efecto de dilución para todos los porcentajes de reemplazo a 7 días y a 28 días todos los morteros superan a la referencia; mostrando la reacción puzolánica del vidrio molido y una potencial activación alcalina. Los resultados de la porosidad de los morteros corroboran el desarrollo de la resistencia.

## REFERENCIAS

- [1] Ekins P, Global C, Outlook E, Gupta J, Global C, Outlook E, "GEO-6: Healthy Planet, Healthy People", Edited by UN Environment, (2019), <https://doi.org/10.1017/9781108627146>.
- [2] Muhammad A, Usman N, Gambo N, "Effect of binary blended pozzolanic materials on properties of self-compacting concrete", *Int. J. Constr. Manag.*, (2020), 1-10,

- doi: 10.1080/15623599.2019.1707500.
- [3] Zito SV, Irassar EF, Rahhal VF, "Management of sanitary ware wastes as supplementary cementing materials in concretes", *J. Sustain. Cem. Mater.*, Vol. 9, N° 1, (2020), 35-49, doi: 10.1080/21650373.2019.1673258.
- [4] Tamanna K, Raman SN, Jamil M, Hamid R, "Utilization of wood waste ash in construction technology: A review", *Constr. Build. Mater.*, Vol. 237, (2020), p117654, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117654.
- [5] Mirzahosseini M, Riding KA, "Influence of different particle sizes on reactivity of finely ground glass as supplementary cementitious material (SCM)", *Cem. Concr. Compos.*, Vol. 56, (2015), 95-105, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2014.10.004.
- [6] FIUBA, "Estudio de calidad de los Residuos Sólidos Urbanos de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires - Año 2015", (2016), p118.
- [7] Torres-Carrasco M, Puertas F, "Waste glass as a precursor in alkaline activation: Chemical process and hydration products", *Constr. Build. Mater.*, Vol. 139, (2017), 342-354, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.02.071.
- [8] Topçu IB, Canbaz M, "Properties of concrete containing waste glass", *Cem. Concr. Res.*, Vol. 34, N° 2, (2004), 267-274, doi: 10.1016/j.cemconres.2003.07.003.
- [9] Pereira-De-Oliveira LA, Castro-Gomes JP, Santos PMS, "The potential pozzolanic activity of glass and red-clay ceramic waste as cement mortars components", *Constr. Build. Mater.*, Vol. 31, (2012), 197-203, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.12.110.
- [10] Chen G, et al., "Glass recycling in cement production-an innovative approach", *Waste Manag.*, Vol. 22, N° 7, (2002), 747-753, doi: 10.1016/S0956-053X(02)00047-8.
- [11] Laveglia A, Trezza MA, Rahhal VF, "Valorization of glasses waste as eco-efficient cementitious materials", *International Congress in Chemistry of Cement*, Praga, (2019).
- [12] Shi C, Zheng K, "A review on the use of waste glasses in the production of cement and concrete", *Resour. Conserv. Recycl.*, Vol. 52, N° 2, (2007), 234-247, doi: 10.1016/j.resconrec.2007.01.013.
- [13] Maraghechi H, Maraghechi M, Rajabipour F, Pantano CG, "Pozzolanic reactivity of recycled glass powder at elevated temperatures: Reaction stoichiometry, reaction products and effect of alkali activation", *Cem. Concr. Compos.*, Vol. 53, (2014), 105-114.
- [14] Carsana M, Frassoni M, Bertolini L, "Comparison of ground waste glass with other supplementary cementitious materials" *Cem. Concr. Compos.*, Vol. 45, (2014), 39-45, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2013.09.005.