

## EVALUACIÓN DE PASTAS CEMENTÍCEAS ECO-EFICIENTES CON VIDRIO MOLIDO PARA LA SOLIDIFICACIÓN/ESTABILIZACIÓN DE CROMO

Agustín Laveglia, Viviana F. Rahhal, Mónica A. Trezza  
CIFICEN (CONICET, UNCPBA, CIC), Facultad de Ingeniería, UNCPBA,  
Av. del Valle 5738 – Olavarría, Pcia. de Bs.As., Argentina, mtrezza@fio.unicen.edu.ar

### RESUMEN

---

En este trabajo se evaluó el comportamiento de pastas cementíceas puras y con incorporación de vidrio molido (MG) como adición, en la solidificación/estabilización de cromo. Las pastas fueron dopadas (incorporación en el momento de la mezcla) con cantidades variables de cromo (0,1, 0,5 y 1 % de  $K_2CrO_4$ ). Se siguió la hidratación temprana por calorimetría isotérmica de conducción y los productos de hidratación por difracción de rayos X. Además, se realizó una determinación cuantitativa de la lixiviación de cromo. Los resultados mostraron que en las primeras 48 horas la incorporación de cromo afecta al desarrollo de las reacciones de hidratación en mayor medida para las pastas puras. Luego, a partir de los 2 días y hasta los 28, la lixiviación de Cr(VI) disminuyó con la presencia de MG observándose la formación de nuevas fases que incorporan cromo.

**Palabras claves:** vidrio molido, residuos sólidos urbanos, inmovilización de cromo, actividad puzolánica.

### INTRODUCCIÓN

Los residuos que contienen cromo se generan en industrias de proceso tales como la fabricación de acero, el curtido de pieles, la fabricación de pinturas, pigmentos, etc. En la naturaleza se encuentra en dos estados de oxidación III y VI, siendo este último el más peligroso debido a su toxicidad, solubilidad, propiedades oxidantes y su predisposición cancerígena. La solidificación/estabilización (S/S) de residuos contaminados con cromo en matrices cementíceas, puede reducir el riesgo potencial de este contaminante al medioambiente y en consecuencia a la salud de los seres humanos.

Estudios previos [1] en concordancia con varios autores [2-4] demuestran que la matriz de cemento pórtland (CP) es adecuada para la S/S de Cr(VI) sin grandes consecuencias en el proceso de hidratación del mismo. La eficiencia de la inmovilidad de metales pesados de la matriz de CP está vinculada con la microestructura de la pasta hidratada, especialmente con la distribución del tamaño de poros y la porosidad total. Por otra parte, muchos autores coinciden en informar que la incorporación de vidrio molido (MG) como reemplazo parcial de CP, genera por la acción puzolánica del vidrio mayores resistencias a compresión a partir de 7 días y matrices menos porosas, que podrían ser adecuadas para el propósito de retener desechos peligrosos. Estos cementos ecoeficientes contribuyen a reducir el impacto ambiental y generan cementos con buenas propiedades ingenieriles [5].

El objetivo de este trabajo es estudiar la hidratación y la capacidad de S/S de Cr(VI) en pastas de cemento pórtland con la incorporación MG. Para ello, se evaluó la retención de Cr(VI) en pastas hidratadas a diferentes edades. Su eficiencia en la retención de cromo se comparar  con la correspondiente al PC y se estudi  por difracción de rayos X (DRX) las fases que estabilizan al contaminante.

## **MATERIALES Y MÉTODOS**

Para la realización de este trabajo se utilizó un CP y un MG (proveniente de botellas de diferentes colores mezclados en la proporción presente en los residuos sólidos urbanos). El MG se molio en el laboratorio hasta que el retenido sobre el tamiz de 45  $\mu\text{m}$  fuera menor a 12 %. La distribución de tamaño de partícula se obtuvo utilizando un equipo de Difracción Láser Malvern Mastersizer 2000-E. La densidad fue calculada por el método de volumen metro de Le Chatelier (IRAM 1624). La composición química del CP y del MG fueron obtenidas por fluorescencia de rayos X utilizando un equipo Axios WD-XRF. El cemento mezcla se preparó reemplazando CP por 20 % en peso de MG (MG20). Como dopante se utilizó  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (p.a.), que fue incorporado en sólido en el momento de elaboración de las pastas, en porcentajes de 0,1, 0,5 y 1,0 en peso de material cementicio, equivalentes a 0,36, 1,78 y 3,57 mgCr(VI)/kg material cementicio, respectivamente, resultando 8 muestras (4 CP y 4 MG20).

La liberación del calor de hidratación durante las primeras 48 horas se efectuó sobre las pastas CP y MG20 sin y con 0,5 % de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (a/mc de 0,50), empleando un calorímetro isotérmico de conducción para pastas fabricado en la facultad de ingeniería a una temperatura base de 20  $^\circ\text{C}$ , empleando 20 g de muestra. La determinación del Cr(VI) lixiviado a partir de las pastas (a/mc de 0,50) CP y MG20 con 0,1, 0,5 y 1 % de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  se realizó por colorimetría empleando un colorímetro UV-Vis (IRAM 1514-correctada). La difracción de rayos X se realizó sobre las pastas hidratadas CP y MG20 dopadas con 1 % de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (a/mc de 0,50) a 2, 7 y 28 días. Las mediciones fueron realizadas con un difractómetro de Rayos X con monocromador de grafito, y ánodo de Cu operando a 40 kV y 20 mA con un barrido entre 10 y 60 $^\circ$  2 $\theta$ .

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **Caracterización de los materiales**

La Tabla 1, muestra la composición química y las características físicas de los materiales utilizados. La composición mineralógica del cemento, calculada con las fórmulas de Bogue es 60 %  $\text{C}_3\text{S}$ , 16,4 %  $\text{C}_2\text{S}$ , 3,8 %  $\text{C}_3\text{A}$  y 11,5 %  $\text{C}_4\text{AF}$ . Se destaca que el MG tiene menor densidad y mayor finura que el CP.

En la Tabla 2 se presentan resultados de calor de hidratación (relación agua/material cementicio a/mc de 0,50) y puzolanicidad por Fratini para un CP y un cemento mezcla con 20 % de reemplazo por MG (a/cm de 0,50), así como los resultados porosidad determinados sobre pastas hidratadas (a/mc de 0,50), reportados por Laveglia [5].

El calor liberado a 2 días por la muestra MG20 es superior al de la CP, lo cual se atribuye al efecto filler. El MG mostró actividad puzolánica a los 7 días. La porosidad en ambas muestras, disminuyó con la edad debido al avance de las reacciones de hidratación que rellenan los poros de la estructura. La mayor porosidad de la pasta MG20 a edad temprana respecto a la pasta CP se atribuye al efecto de dilución y a la mayor relación agua/cemento efectiva (0,50 para la CP y 0,55 para la MG20). La posterior contribución puzolánica del MG desde los 7 días, se evidencia con la disminución de porosidad entre 7 y 28 días.

**Tabla 1:** Composición química y características físicas de los materiales.

Composición química (%)		CP	MG
SiO <sub>2</sub>		21,5	71,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		3,8	1,5
CaO		64,3	10,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		3,8	0,4
Na <sub>2</sub> O		0,1	12,0
K <sub>2</sub> O		1,1	0,8
SO <sub>3</sub>		2,6	0,1
MgO		0,8	0,3
Pérdida por calcinación (%)		2,1	0,3
Características físicas		CP	MG
Densidad (m <sup>3</sup> /kg)		3,13	2,54
Distribución de tamaño de partículas	d <sub>10</sub>	2,70	1,90
	d <sub>50</sub>	18,70	8,11
	d <sub>90</sub>	60,70	25,28

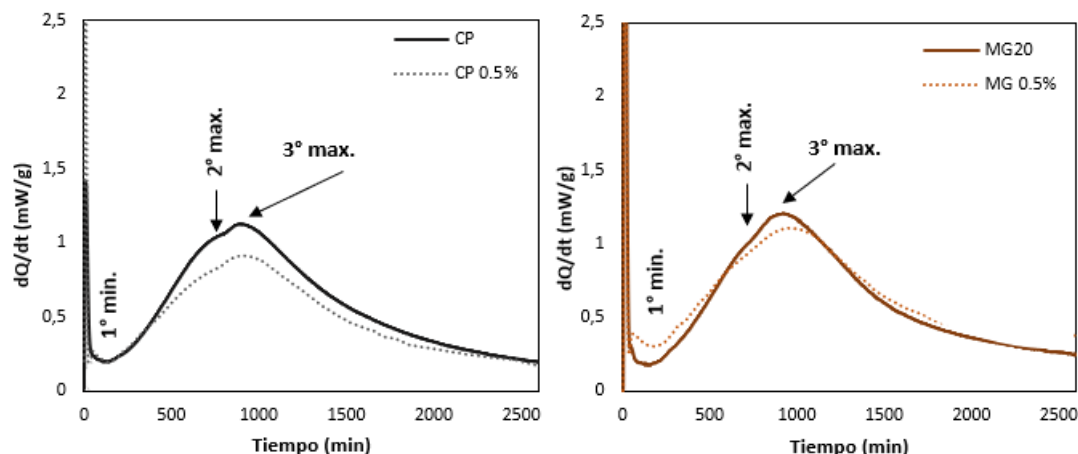
**Tabla 2:** Características de las pastas.

Parámetros \	Pastas	CP	MG20
Calor total liberado (J/g)	2 d	89,75	99,11
Puzolanidad	2d	-	Negativa
	7d	-	Positiva
Porosidad (%)	7d	7,60	7,89
	28d	6,99	6,47

## Calorimetría

La Figura 1 muestra las curvas de liberación de calor de las pastas de los cementos estudiados sin y con 0,5 % de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>; en ellas se señalan tres puntos característicos 1° mínimo, 2° y 3° máximo.

Con respecto a las curvas calorimétricas de la Figura 1, en general se observa que la incorporación de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> afecta negativamente la evolución de la liberación de calor, sobre todo para la pasta CP. El dopado de los cementos con cromo, produce un atraso en el tiempo de todos los parámetros característicos de la curva calorimétrica, con respecto a sus respectivos patrones. Esto pone en evidencia el efecto retardador del Cr(VI) sobre las reacciones de hidratación [1]. En principio, el reemplazo de cemento por vidrio muestra un efecto de estimulación en la formación de silicato de calcio hidratado y calor total (comparar los datos del 2° máx. y del calor total). Considerando estos primeros resultados puede suponerse que la incorporación de MG debió promover mayor formación de compuestos que incorporen cromo que las pastas CP, dado que el calor total se vio menos afectado. Para abonar esta hipótesis también debiera producirse una menor lixiviación de Cr(VI) en las pastas MG20 que en las pastas CP.



**Figura 1:** Curvas calorimétricas para las pastas sin y con 0,5 % de  $K_2CrO_4$

En la Tabla 3 se presentan las edades y las intensidades de velocidad de liberación de calor que se producen en los puntos característicos señalados. También se incorpora la columna de la cantidad de calor total desarrollado durante las primeras 48 horas (J/g material cementíceo) y su relación (%) con la muestra sin dopar.

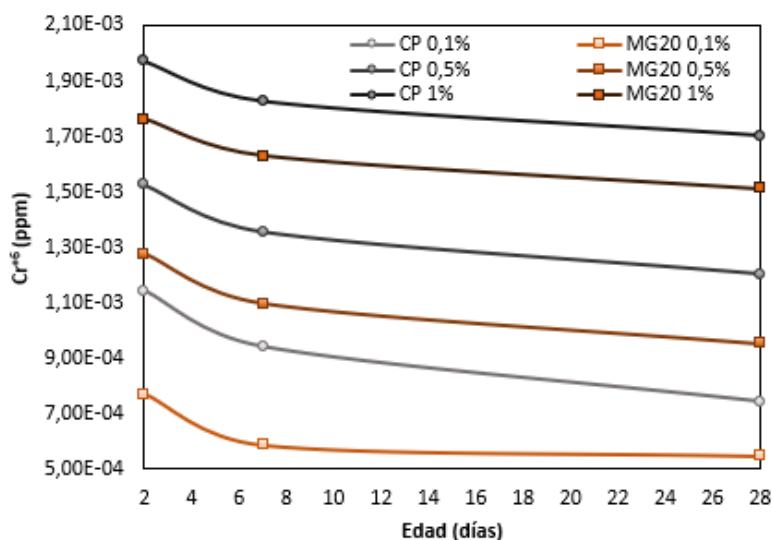
**Tabla 3:** Parámetros característicos de las curvas calorimétricas para muestras sin y con  $K_2CrO_4$ .

Muestra	1 ° mínimo		2° máximo		3° máximo		Calor total (J/g)	Relación al patrón (%)
	Edad (min)	Intensidad (mW/g)	Edad (min)	Intensidad (mW/g)	Edad (min)	Intensidad (mW/g)		
CP	120	0,19	775	1,04	885	1,12	89,7	100
CP 0,5 %	140	0,19	795	0,83	925	0,90	82,0	91
MG20	140	0,17	700	0,97	890	1,19	94,1	100
MG20 0,5 %	175	0,30	745	0,92	930	1,10	93,9	100

### Lixiviación de Cr(VI)

La Figura 2 muestra la concentración de Cr(VI) lixiviado a 2, 7 y 28 días para los diferentes porcentajes de  $K_2CrO_4$  incorporado. Los resultados se expresan en ppm de Cr(VI) lixiviado, esto significa mgCr(VI)/kg de material cementíceo.

En general, se observa que, para todos los casos estudiados, el cromo lixiviado disminuye conforme avanza el tiempo de hidratación de las pastas. Este comportamiento podría encontrarse vinculado con la disminución de la porosidad de las pastas por el avance de la hidratación [6]. Además, para todos los porcentajes de  $K_2CrO_4$  incorporados, las pastas MG20 mostraron siempre mayor eficiencia para la retención del mismo.



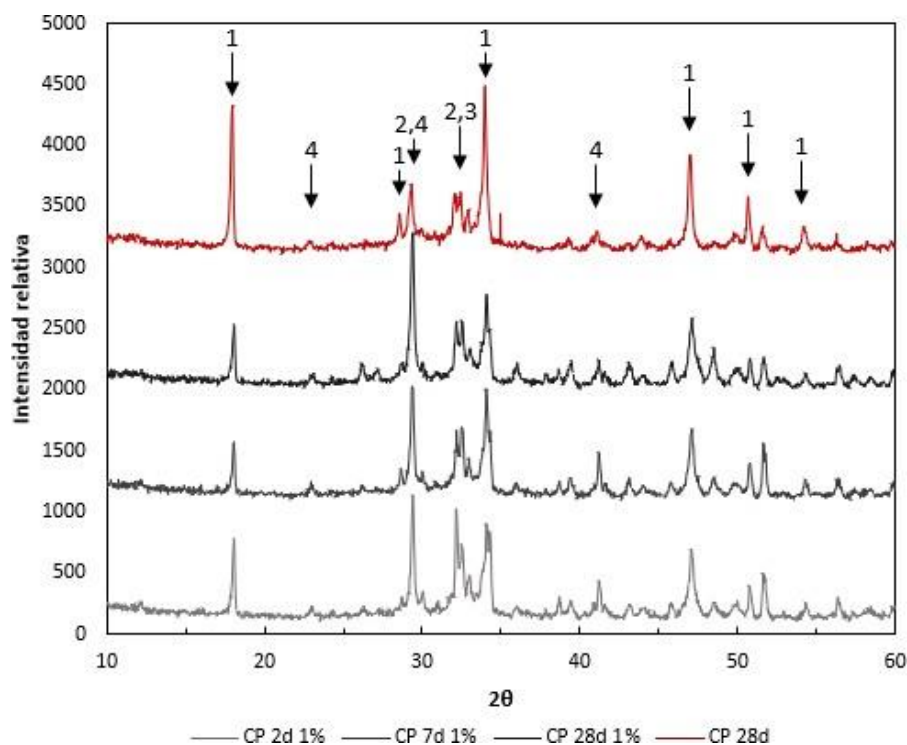
**Figura 2:** Cr(VI) en ppm lixiviado en función del tiempo de hidratación.

Entre 2 y 7 días, para todas las muestras estudiadas, se observa una significativa disminución de la lixiviación del dopante, que podría vincularse con el período inicial de crecimiento de los hidratos (control químico). Posteriormente, entre 7 y 28 días las curvas comienzan a aplanarse y no se registran variaciones significativas en la lixiviación del mismo. En esta etapa, podría considerarse un mecanismo de control físico-químico de la lixiviación, donde el dopante difunde a través de los poros de la matriz cementícea. Considerando la cantidad de Cr incorporado (0,36, 1,78 y 3,57 mgCr(VI)/kg material cementícea para 0,1, 0,5 y 1,0 %  $K_2CrO_4$ , respectivamente), la retención a los 28 días fue de 99,8, 99,9 y 99,9 % para las pastas CP y de 99,9, 99,9 y 100 % para las pastas MG20, con 0,1, 0,5 y 1 % de  $K_2CrO_4$ , respectivamente. La elevada retención de las pastas de cemento se encuentra en concordancia con lo reportado por [6]. Finalmente, cuando se comparan las lixiviaciones en el tiempo para el CP y el MG20, se observa que la diferencia entre ellas disminuye conforme aumenta la incorporación de dopante (de 0,1 a 1 %); sin embargo, al aumentar la incorporación de dopante, se pone de manifiesto la misma tendencia en el comportamiento.

### Seguimiento de la hidratación

La Figura 3 muestra los difractogramas de la pasta CP a 28 días de hidratación (CP 28d) y los correspondientes con la incorporación de 1 % de  $K_2CrO_4$  a 2, 7 y 28 días de hidratación (CP 2d 1 %, CP 7d 1 % y CP 28d 1 % respectivamente).

En CP 28d se pueden identificar los picos correspondientes a los principales productos de hidratación: portlandita (CH), tobermorita (C-S-H) como así también, silicatos sin hidratar y Calcita (C), dadas las características del CP usado. Al analizar CP 1 % Cr a edades tempranas, se identifican CH, C-S-H y silicatos de calcio sin hidratar de ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ). La principal diferencia entre las pastas de CP sin y con  $K_2CrO_4$ , corresponden a una disminución de los principales picos de CH ( $2\theta = 18,0$ ;  $28,6^\circ$  y  $34,1^\circ$ ) con la edad de hidratación y respecto a CP a igual edad, lo que se atribuye al efecto retardador del Cr(VI). Estos picos además se corren a mayores valores de  $2\theta$ , lo que se atribuye a la incorporación de cromo [7, 8]. El pico ancho ubicado en  $2\theta = 29,37^\circ$  se asocia al C-S-H, conjuntamente a  $2\theta = 32,08$  y  $50,12^\circ$ . El pico principal, se intensifica en la muestra con Cr(VI) y en la bibliografía se asocia a la posible incorporación de los iones cromo al gel de tobermorita [6], obsérvese que el mismo crece con la edad de hidratación.

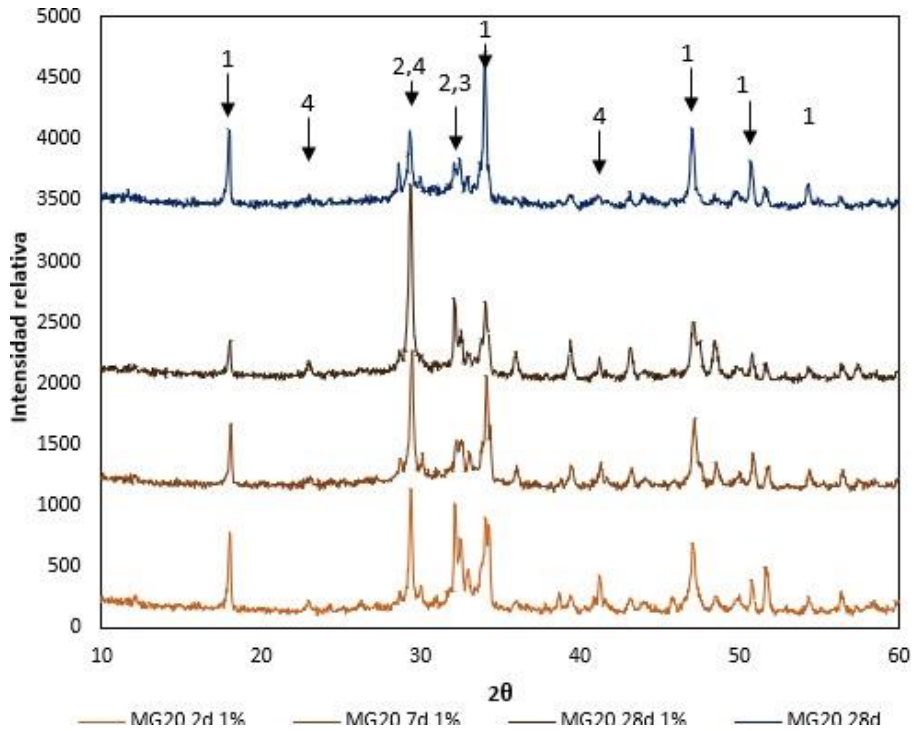


**Figura 3:** Pastas de CP-Cr y la referencia hidratadas a 2, 7 y 28 días de edad.  
(1: CH, 2: C-S-H, 3: C<sub>3</sub>S-C<sub>2</sub>S, 4: C)

El mecanismo de S/S propuesto por varios autores [8-10] indica que el cromo se incorpora a los hidratos especialmente al C-S-H a diferencias de otros metales. Halin et al. [9] sostiene que el  $\text{SO}_4^{4-}$  en la matriz de C-S-H es sustituido por  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Sin embargo y dada la forma del pico, en estas muestras se asigna principalmente a la calcita ya que todos los picos correspondientes crecen en presencia de cromo ( $2\theta = 23,0, 29,4, 35,9, 39,4, 47,5$  y  $48,5^\circ$ ) y con el porcentaje del mismo, como se observa en la Figura 3. Este hecho ya fue reportado por Tantawy [2], quién observó una mayor velocidad de carbonatación en pastas de cemento que incluían residuos de Cr(VI). La mayor porosidad observada en la Tabla 1 a edades tempranas pudo ser la causante de la mayor velocidad de carbonatación observada por DRX.

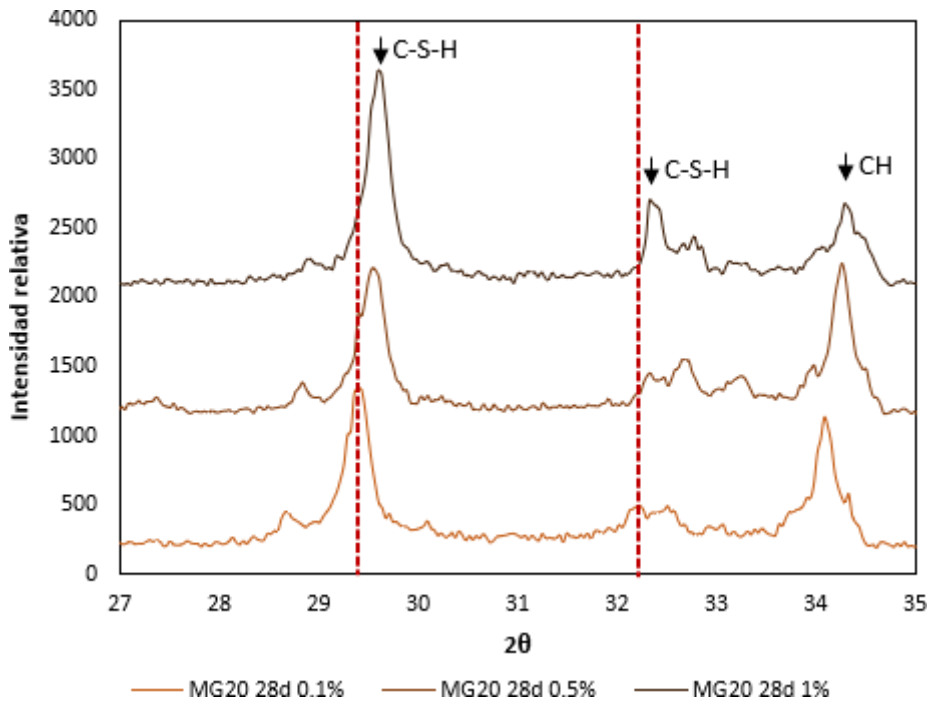
La Figura 4, presenta los difractogramas correspondientes a MG20 a 28 días y MG20 con 1 % de Cr(VI) a 2, 7 y 28 días de hidratación. Al igual que lo observado para CP, las muestras con  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  presentan las mismas fases, con variaciones en la intensidad y ligeros corrimientos.

La presencia de  $\text{CaCrO}_4$  fue detectada al inicio de la hidratación (2 días) en MG20 1 %, por sus tres principales picos ( $2\theta = 24,57, 33,4$  y  $49,18$ ), esta muestra posee 3213 ppm de Cr (3213 mgCr(VI)/1000 g de CP). Con la edad de hidratación, se observa una disminución de intensidad de los principales picos de CH, lo que se atribuye al efecto puzolánico del vidrio el cual se observa claramente inhibido a 28 días de edad por la presencia de cromo. Con respecto al pico en  $2\theta = 29,37^\circ$  C-S-H, se observa la misma situación ya discutida para CP, crecimiento con la edad de hidratación y desplazamiento por incorporación de cromo. Para analizar este efecto, la Figura 5 muestra ampliada la zona  $2\theta = 27 - 35^\circ$  para las muestra MG20 con 0, 0,1, 0,5 y 1,0 % de Cr(VI) a 28 días. Allí se observa que, a mayor contenido de Cr(VI), menor cantidad de CH y mayor incorporación de cromo a la tobermorita/calcita.



**Figura 4:** Pastas de MG20-Cr y la referencia hidratadas a 2, 7 y 28 días de edad. (1: CH, 2: C-S-H, 3: C<sub>3</sub>S-C<sub>2</sub>S, 4: C, 5: CaCrO<sub>4</sub>)

Laforest [7] informa que el C-S-H precipitado en el CP tiene una relación Ca/Si aproximadamente 1,8. El reemplazo de 20 % en peso de CP por MG disminuye esta relación. Esto implicaría que los iones cromo pueden ser atraídos más fácilmente por el C-S-H en MG20 que el CP.



**Figura 5:** DRX de pastas de MG20-Cr a 28 días de edad.

## CONCLUSIONES

En este trabajo se evaluó el comportamiento de una matriz de cemento generada por la incorporación de vidrio molido como adición, en la solidificación/estabilización de cromo, obteniéndose las siguientes conclusiones:

Con respecto a los ensayos de lixiviación, se observó que la matriz de cemento con vidrio molido lixivió siempre menor cantidad de Cr(VI) que el patrón.

La velocidad de liberación de calor y el calor total liberado evidencian un efecto retardador de las reacciones de hidratación, que se manifestó con mayor intensidad para la matriz de cemento patrón.

El análisis de los productos de hidratación por DRX muestran el efecto retardador del cromo por la disminución en la intensidad del pico del hidróxido de calcio que se vio más afectado para el cemento patrón. El corrimiento y ensanchamiento del pico asignado al silicato de calcio hidratado con el aumento de incorporación de cromo, se atribuye a la incorporación de Cr(VI) en la estructura del CSH.

## REFERENCIAS

- [1] Trezza MA, Ferraiuelo MF, “Hydration study of limestone blended cement in the presence of hazardous wastes containing Cr(VI)”, *Cem. Concr. Res.*, Vol. 33, Nº 7, 1039-1045, (2003). doi: 10.1016/S0008-8846(03)00008-5.
- [2] Tantawy MA, El-Roudi AM, Salem AA, “Immobilization of Cr(VI) in bagasse ash blended cement pastes”, *Constr. Build. Mater.*, Vol. 30, 218–223, (2012). doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.12.016.
- [3] Duchesne J, Laforest G, “Evaluation of the degree of Cr ions immobilization by different binders”, *Cem. Concr. Res.*, Vol. 34, Nº 7, 1173-1177, (2004). doi: 10.1016/j.cemconres.2003.12.006.
- [4] Omotoso OE, Ivey DG, Mikulab R, “Quantitative X-ray diffraction analysis of chromium(III) doped tricalcium silicate pastes”, *Cem. Concr. Res.*, Vol. 26, Nº 4, (1996), 1369-1379.
- [5] Laveglia A, Trezza MA, Rahhal VF, “Valorization of glasses waste as eco-efficient cementitious materials”, 15th International Congress on the Chemistry of Cement, (2019).
- [6] Wang S, Vipulanandan C, “Solidification/stabilization of Cr(VI) with cement leachability and XRD analyses”, *Cem. Concr. Res.*, Vol. 30, Nº 3, (2000), 385-389. doi: 10.1016/S0008-8846(99)00265-3.
- [7] Laforest G, Duchesne J, “Immobilization of chromium (VI) evaluated by binding isotherms for ground granulated blast furnace slag and ordinary Portland cement”, *Cem. Concr. Res.*, Vol. 35, Nº 12, (2005), 2322–2332. doi: 10.1016/j.cemconres.2004.12.011.
- [8] Park CK, “Hydration and solidification of hazardous wastes containing heavy metals using modified cementitious materials”, *Cem. Concr. Res.*, Vol. 30, Nº 3, (2000), 429-435. doi: 10.1016/S0008-8846(99)00272-0.
- [9] Pera J, Thevenin G, Chabannet M, “Design of a novel system allowing the selection of an adequate binder for solidification/stabilization of wastes”, *Cem. Concr. Res.*, Vol. 27, Nº 10, (1997), 1533-1542. doi: 10.1016/S0008-8846(97)00164-6.
- [10] Halim CE, Amal R, Beydoun D, Scott JA, Low G, “Implications of the structure of cementitious wastes containing Pb(II), Cd(II), As(V), and Cr(VI) on the leaching of metals”, *Cem. Concr. Res.*, Vol. 34, Nº 7, (2004), 1093-1102. doi: 10.1016/j.cemconres.2003.11.025.