

## ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN VIDRIO MOLIDO – METACAOLÍN EN DIFERENTES CEMENTOS

Agustín Laveglia, Mónica A. Trezza, Viviana F. Rahhal  
Facultad de Ingeniería (UNPCBA) y CIFICEN (UNPCBA-CIPCBA-CONICET)  
Av. del Valle 5737, (B7400JWI) Olavarría, Argentina, agustin.laveglia@fio.unicen.edu.ar

### RESUMEN

---

Este trabajo evalúa el uso de vidrio molido (G) como adición activa sobre dos cementos de bajo y alto contenido de  $C_3A$ . Se trabajó con porcentajes variables de G y se reemplazó parte del G por metacaolín (K) para estudiar la interacción KG. La hidratación temprana se siguió por calorimetría isotérmica de conducción. La reactividad de los cementos mezcla se evaluó empleando el método de Frattini. Sobre morteros normalizados se midió la resistencia a compresión a 2, 7 y 28 días. El cemento de bajo  $C_3A$  se encontró más afectado por el reemplazo en cuanto al calor total liberado. Mientras que, con el avance de la reacción puzolánica la resistencia a compresión a los 28 días se vio menos afectada para los morteros de cemento con alto  $C_3A$ . Todos los efectos siempre se vieron potenciados al incorporar K al G, mostrando una sinergia entre las adiciones.

**Palabras claves:** vidrio molido, metacaolín, activación alcalina, calorimetría, alúmina.

### INTRODUCCIÓN

A la luz del impacto ambiental que ha tenido la demanda global de infraestructuras en las últimas décadas, y de acuerdo con la Agenda para el Desarrollo Sustentable (ONU), resulta necesario que la industria cementera comience a evaluar la implementación de diferentes materiales de desecho con propiedades potencialmente hidráulicas. Varios trabajos se han realizado con el objetivo de diseñar cementos ecoeficientes que incorporen materiales de desecho. Uno de ellos podría ser el vidrio residual, ya que anualmente se producen cerca de 200 millones de toneladas, con una muy baja velocidad de reciclado [1]. En 2030, en la Provincia de Buenos Aires se espera una producción de 255 toneladas de vidrio de descarte, proveniente de envases de diferentes colores (51 % verde, 40 % ámbar y 9 % transparente) [2]. Considerando que la fase principal de los vidrios es la sílice amorfa, pueden clasificarse como puzolanas [3]. Por otro lado, debido a su proceso de fabricación, poseen una elevada cantidad de álcalis ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{+2}$ ) que pueden intervenir en las reacciones de hidratación.

Si bien los vidrios de los Residuos Sólidos Urbanos (RSU) se presentan en diferentes colores, estudios previos [4] demostraron que no existen diferencias significativas en cuanto a las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de morteros de cemento generados con cada color. Aunque se han realizado numerosas investigaciones con relación al rol del vidrio molido en los procesos de hidratación, de un cemento portland normal, no se han tenido en cuenta su efecto sobre las distintas fases mineralógicas, ni la interacción con otra adición.

Los objetivos de este trabajo son contribuir a la comprensión de la actividad puzolánica del vidrio molido y la activación alcalina que pueda producir por la liberación de álcalis en cementos binarios de alta y baja alúmina; y evaluar la sinergia producida entre el vidrio y el metacaolín cuando se emplean como adición mineral en cementos ternarios.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Para la realización de este trabajo se utilizaron dos cementos pórtland, uno de alto contenido de  $C_3A$  (CA) y otro de bajo contenido de  $C_3A$  (CB). Como adiciones se emplearon una mezcla de vidrio molido (G) en las proporciones en que se encuentra en los RSU y un metacaolín de origen chino (K). El vidrio fue molido con un molino de bolas de laboratorio con una relación cuerpos moledores/material preestablecida. La distribución de tamaño de partícula se realizó utilizando un equipo de difracción láser con unidad de dispersión en seco.

La composición química de los cementos y las adiciones fueron obtenidas por fluorescencia de rayos X utilizando un equipo Axios WD-XRF. En cuanto a las propiedades físicas, se midieron la densidad mediante la norma IRAM 1624 y la superficie específica Blaine, utilizando un permeabilímetro de aire (IRAM 1623). Las fases cristalinas de los cementos y las adiciones fueron identificadas por difracción de rayos X usando un equipo Philips X'Pert PW 3710 operando a 40 kV y 20 mA.

Los cementos CA y CB fueron reemplazados parcialmente en 10, 20 y 30 % en peso por las adiciones. La nomenclatura y la composición porcentual de cada muestra se presentan en la Tabla 1.

**Tabla 1:** Nomenclatura y composición porcentual de cada muestra.

Muestra	CA o CB (%)	G (%)	K (%)	Total (%)
CA o CB	100	-	-	100
G10	90	10	-	100
G20	80	20	-	100
G30	70	30	-	100
KG5	90	5	5	100
KG15	80	15	5	100
KG25	70	25	5	100

El progreso de las reacciones de hidratación a edad temprana (primeras 48 horas) de las pastas de cemento con diferentes porcentajes de reemplazo (relación agua/material cementíceo de 0,50) fue seguida mediante calorimetría isotérmica de conducción. La temperatura base de las medidas fue 25 °C.

El estudio de la actividad puzolánica se efectuó mediante el ensayo de Frattini a 2 y 7 días (EN 196-5, 2011). La resistencia a compresión fue medida sobre morteros normalizados (relación material cementíceo:arena:agua de 1:3:0,5). La evaluación de la fluidez de los morteros se efectuó mediante el método del cono truncado (ASTM C1437, 2015). La resistencia a compresión se midió utilizando un equipo Instron 33R4485 sobre probetas prismáticas normalizadas (EN 196-1, 2016). Las probetas permanecieron en cámara húmeda hasta las edades de ensayo (2, 7 y 28 días). Posteriormente se calculó el valor RC como la relación entre la Resistencia a compresión de cada mortero de cemento mezcla ( $RC_i$ ) y la referencia ( $RC_{ref}$ ).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización de los materiales

En la Tabla 2 se muestran la composición química y las propiedades físicas de los cementos y las adiciones utilizadas.

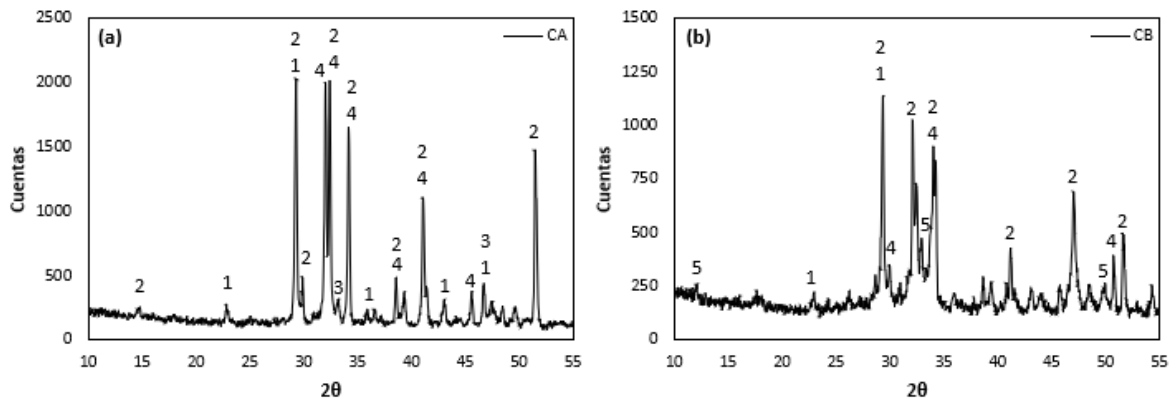
**Tabla 2:** Composición química y propiedades físicas

Composición química (%)	Cementos		Adiciones		
	CA	CB	G	K	
CaO	60	64,3	11,5	0,01	
SiO <sub>2</sub>	19,7	23,5	70,1	57,5	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,35	3,68	0,95	41,6	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,26	3,80	0,5	0,5	
SO <sub>3</sub>	2,85	2,60	-	-	
K <sub>2</sub> O	0,63	0,85	0,80	0,26	
Na <sub>2</sub> O	0,13	0,10	12,0	0,18	
PPC	6,26	3,26	0,46	0,40	
Propiedades físicas					
Densidad (m <sup>3</sup> /kg)	3,02	3,13	2,54	2,71	
Granulometría (µm)	d <sub>10</sub>	2,56	2,70	1,90	1,30
	d <sub>50</sub>	12,57	18,70	8,11	6,90
	d <sub>90</sub>	32,77	60,70	25,28	19,80
Blaine (m <sup>2</sup> /kg)	416	354	551	755	

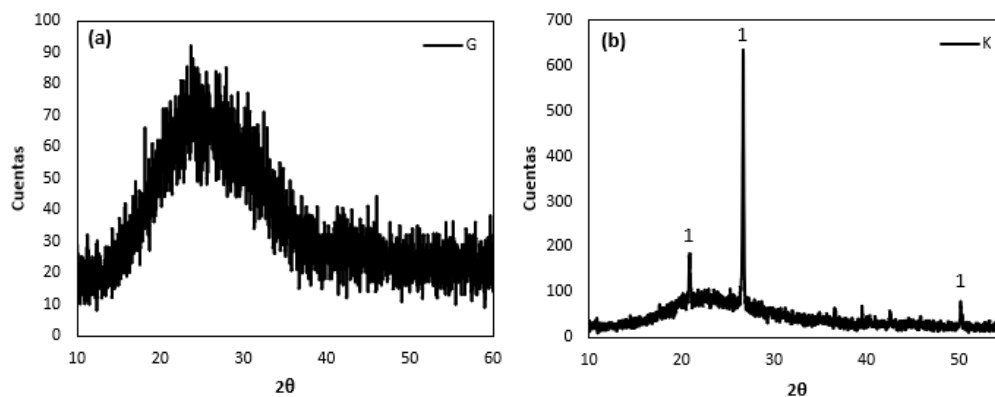
Con respecto a la composición química de los cementos se puede observar que el CA posee muy poca cantidad de óxido de hierro, lo que determina su mayor cuantía en aluminato tricálcico (13,7 % para CA y 3,6 % para el CB) y su color blanco. Además, posee cerca de un 12 % de filler calcáreo mientras que el CB alrededor de un 6 %, que se manifiesta por sus pérdidas por calcinación.

El contenido de álcalis totales de G expresados como Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub> es de 12,5 % (valor que excede el requisito de 1,5 % que establece la norma ASTM C 618). La lixiviación de iones del G luego de 3 horas de agitación en agua destilada es de 58,2 ppm de Na<sup>+</sup> y 0,6 ppm de K<sup>+</sup>. En cuanto a las propiedades físicas, el CA posee menor densidad que el CB, lo cual se justifica por la diferencia en el contenido Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y mayor contenido de filler. A su vez, el CA posee una finura significativamente mayor que CB, lo que puede contribuir a una mayor velocidad de hidratación, sobre todo durante las primeras edades. Así mismo, las adiciones G y K, poseen una densidad menor y una finura mayor a la de los cementos que reemplazarán.

Las fases mineralógicas de los cementos fueron identificadas por DRX y se muestran en las Figuras 1a y 1b. También se muestran en las Figuras 2a y 2b los DRX correspondientes a las adiciones G y K.



**Figura 1:** DRX de los cementos utilizados (1:  $\text{CaCO}_3$ ; 2:  $\text{C}_3\text{S}$ ; 3:  $\text{C}_3\text{A}$ ; 4:  $\text{C}_2\text{S}$ ; 5:  $\text{C}_4\text{AF}$ ).



**Figura 2:** DRX de las adiciones utilizadas (1: Cuarzo).

La Figura 2a muestra el DRX del G, donde no se observan picos que puedan ser atribuidos a fases cristalinas. Una banda ancha se registra entre  $15\text{-}35^\circ 2\theta$ , lo cual indica la presencia de fases amorfas de  $\text{SiO}_2$ . Para G, la posición del domo en  $25^\circ 2\theta$  se relaciona con el contenido de  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{CaO}$  [5] (Tabla 2). Con respecto a K, se identificó una fase cristalina correspondiente al cuarzo, aunque la muestra posee una gran proporción de fase amorfa (Figura 2b)

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

Los parámetros característicos de las curvas calorimétricas y el calor total liberado de cada muestra se registran en la Tabla 3. En todas se registró el  $1^\circ$  mín., en el CA el  $2^\circ$  y  $3^\circ$  máx. se fundieron en un solo pico y en el CB se diferenciaron.

Para cada cemento con porcentajes variables de G y de KG, se observa que en general, al aumentar el porcentaje de reemplazo se requiere más tiempo para alcanzar el primer mínimo. Este comportamiento puede deberse al efecto de dilución. En cuanto a las intensidades, son menores que las de la referencia cuando las pastas tienen solo el G, sin embargo, cuando parte del G es reemplazado por el K, las intensidades aumentan con respecto a las que tienen el mismo porcentaje de reemplazo, pudiendo atribuirse este comportamiento a una estimulación interna de la hidratación provocada fundamentalmente por el K.

**Tabla 3:** Parámetros característicos de las curvas de hidratación.

Muestra	1° mín.		2° máx.		3° máx.		Calor total (J/g)	Relación al patrón (%)
	Edad (min)	Intensidad (mW/g)	Edad (min)	Intensidad (mW/g)	Edad (min)	Intensidad (mW/g)		
CA	110	0,69	-	-	440	3,78	160	100
CAG10	115	0,67	-	-	430	3,78	135	84,5
CAG20	115	0,42	-	-	425	3,89	125	78,4
CAG30	120	0,31	-	-	420	3,69	111	69,3
CAKG5	110	0,69	-	-	420	3,81	139	86,8
CAKG15	115	0,45	-	-	410	3,92	130	81,4
CAKG25	115	0,32	-	-	400	3,71	118	73,9
CB	120	0,19	775	1,04	885	1,12	90	100
CBG10	130	0,17	710	0,92	865	1,08	89	98,8
CBG20	140	0,17	700	0,97	890	1,19	94	104,9
CBG30	165	0,17	690	0,83	900	1,09	84	93,6
CBKG5	120	0,34	700	1,22	865	1,34	99	109,9
CBKG15	130	0,25	680	1,11	840	1,27	97	107,9
CBKG25	145	0,19	620	0,91	820	1,09	83	92,2

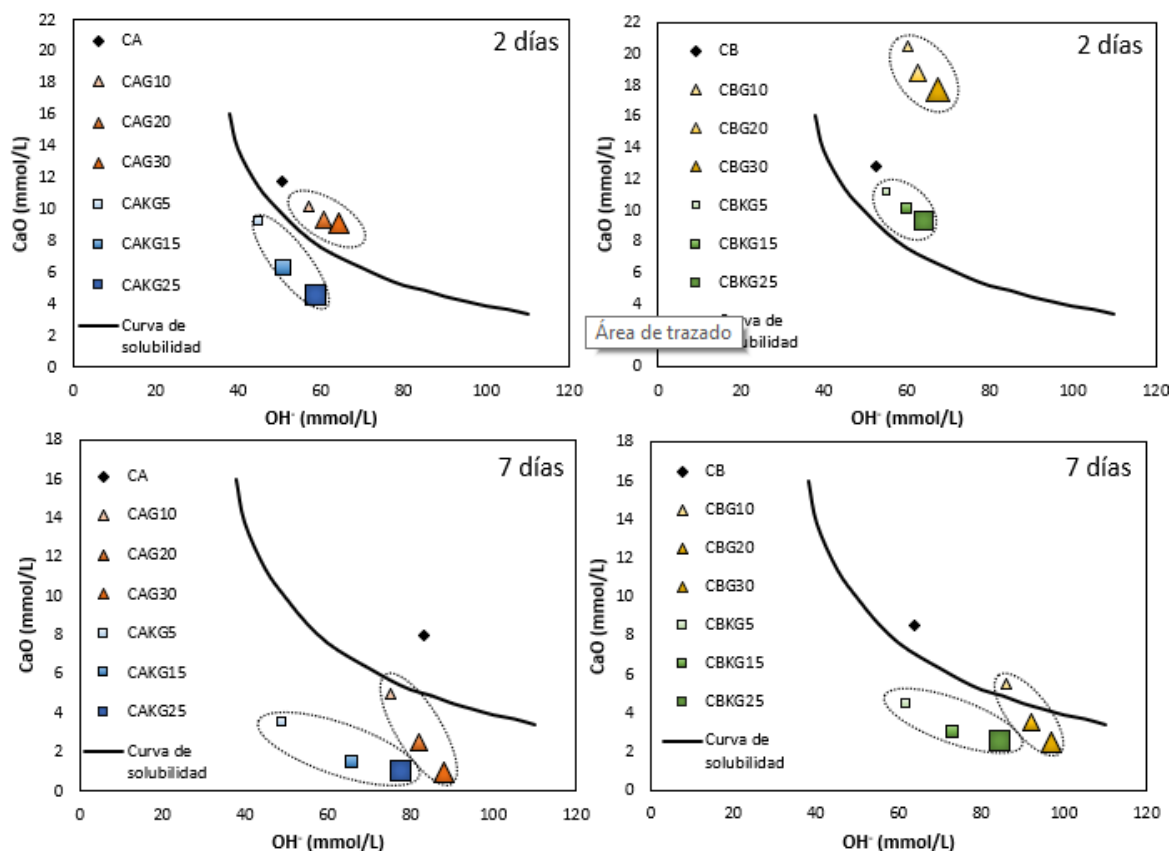
Con respecto a las mezclas con el CA, el tercer máximo aparece a menores edades que en el CA mostrando una estimulación en la intensidad del pico, pues sus intensidades son similares o superiores (excepto para 30 % de reemplazo), no obstante, siempre que se halla presente el K las intensidades son mayores a igual porcentaje de reemplazo. Con respecto a las mezclas con el CB, el segundo máximo aparece antes mostrando estimulación de las reacciones de hidratación. Si bien sus intensidades son menores cuando se halla presente solo el G, los valores aumentan cuando se incorpora K; incluso para 10 y 20 % de reemplazo superan al patrón. En cuanto al tercer máximo, la tendencia es al retraso cuando se reemplaza solo por el G, con intensidades en general menores y al adelanto cuando se incorpora el K con intensidades en general mayores.

En lo que refiere al calor total desarrollado durante las primeras 48 horas de hidratación, el CA resultó más afectado por los reemplazos que el CB. Este comportamiento puede atribuirse a la composición mineralógica de cada cemento. El CA posee una elevada proporción de  $C_3A$  y al reemplazarlo, perdió hasta un 30 % de la fase más reactiva. Si bien el CB también fue reemplazado en la misma proporción, al tener menor cantidad de  $C_3A$ , los reemplazos no lo afectaron en la misma medida que al CA. Tal es así que para prácticamente toda la serie CB (excepto CBG10, CBG30 y CBKG25, que superan el 90 %) se supera la dilución porque el efecto de estimulación de la adición resulta suficiente para compensar el reemplazo. No obstante, el reemplazo del G por K provocó una estimulación adicional independientemente de la composición mineralógica de cada cemento.

### Actividad puzolánica

Los resultados del ensayo de Frattini para los cementos estudiados se muestran en la Figura 3. En todas las muestras con adiciones, tanto para el CA como para el CB a 2 y a 7 días se registró una disminución de la  $[CaO]$  y un aumento de la  $[OH^-]$  con el aumento el porcentaje de reemplazo. Con respecto a las diferencias en cuanto al tipo de adición: la disminución de la  $[CaO]$  a igual porcentaje de reemplazo siempre fue mayor cuando se incorporó KG y el aumento de la  $[OH^-]$  a igual porcentaje de reemplazo siempre fue mayor cuando se incorporó G. Con respecto a la mineralogía del cemento las mayores diferencias se evidenciaron a los 2 días ya que a los 7 días prácticamente todas las muestras con adiciones mostraron actividad puzolánica. La serie con el cemento de alto  $C_3A$  (CA)

presentó los mayores consumos/fijaciones de óxido de calcio (evidencia de reacción puzolánica) que la serie con el cemento de bajo C<sub>3</sub>A (CB) en la cual se puso de manifiesto la gran estimulación del G cuyas [CaO] fueron superiores al patrón a pesar de la dilución.



**Figura 3:** Resultados del ensayo de Frattini para los cementos mezcla a 2 y 7 días.

Merece una especial atención el hecho del aumento de la [OH<sup>-</sup>]. Si bien los iones oxidrilos deberían haber disminuido por la reacción puzolánica, estos se incrementan para ambas series con el porcentaje de reemplazo, manifestando la disolución de los álcalis del G [6]. A 7 días puede observarse que, al aumentar el porcentaje de reemplazo por el G, se registran mayores consumos de calcio y mayor liberación de álcalis. Este comportamiento pone de manifiesto no sólo la reacción puzolánica del G sino también una potencial activación alcalina hacia el cemento y también hacia el propio G contribuyendo a la mayor liberación de álcalis. A esta edad, en general las muestras pueden considerarse puzolánicas.

### Comportamiento mecánico

La fluidez de los morteros y la evolución de la resistencia a compresión (a través del coeficiente RC) a 2, 7 y 28 días se presentan en la Tabla 4. El valor de la fluidez del mortero CA fue de 132 % y del mortero CB fue de 140 %. Los valores de la resistencia a compresión del CA fueron de 25,2, 35,5 y 48,5 MPa y del CB fueron de 17,2, 28,7 y 34,2 MPa, a 2, 7 y 28 días, respectivamente.

**Tabla 4:** Resultados de fluidez y el coeficiente RC para los morteros estudiados.

Muestra	Fluidez (%)	RC		
		2 días	7 días	28 días
CAG10	125	0,73	0,81	0,91
CAG20	108	0,65	0,70	0,82
CAG30	100	0,61	0,67	0,78
CAKG5	120	0,85	0,89	1,02
CAKG15	100	0,69	0,80	0,94
CAKG25	97	0,65	0,71	0,88
CBG10	138	0,70	0,74	0,85
CBG20	115	0,65	0,66	0,77
CBG30	110	0,51	0,61	0,74
CBKG5	129	0,74	0,77	0,90
CBKG15	110	0,70	0,71	0,86
CBKG25	104	0,58	0,65	0,77

En general, tanto para los morteros de CA como para los de CB, la fluidez decrece al aumentar el porcentaje de reemplazo (Tabla 4). También se registró que, para iguales porcentajes de reemplazo, los morteros con la adición KG poseen una menor fluidez que los que poseen solo la adición G. Este comportamiento puede atribuirse a la finura de las adiciones (ver Tabla 2). Por un lado, la finura de G es mayor a la del cemento que reemplaza y a su vez la de K es mayor que la de G. Por este motivo, se requiere más agua para mojar la superficie cuando se incorpora G como adición y, aún más cuando se emplea KG como reemplazo de cemento. Este efecto a su vez se ve influenciado por la menor densidad de las adiciones con respecto al cemento.

Con respecto a la resistencia a compresión, el efecto de dilución se observa para todos los morteros de cementos mezcla a 2 días. Este comportamiento se atribuye en principio a la dilución del cemento y también al incremento de la relación agua/cemento efectiva de 0,50 a 0,55, 0,62 y 0,71. Por otro lado, el RC con la adición KG siempre fue mayor que la de los morteros con solo G. A 7 días, todos los morteros mejoran el RC pero la mejor performance se observa para la serie de morteros CA. El comportamiento de esta serie puede atribuirse en parte a la presencia de actividad puzolánica más temprana (Figura 3). A 28 días se registra una mayor estimulación producida por las adiciones sobre la serie CA comparado con la serie CB. Toda la serie de morteros CA y CBKG superaron la dilución, si bien la única muestra que la compensó completamente fue la CAKG5. El incremento del RC se atribuye a la actividad puzolánica producida por las adiciones, la cual pudo verse potenciada por la activación alcalina producida por la liberación de álcalis de los vidrios que pudieron estimular la reacción puzolánica y potencialmente al propio vidrio.

## CONCLUSIONES

De este trabajo se pueden expresar las siguientes conclusiones:

En cuanto a la calorimetría isotérmica de conducción, las reacciones se vieron adelantadas y con un comportamiento variable de la intensidad. En definitiva, el calor liberado a las 48 horas para el cemento de alto  $C_3A$  en general no superó la dilución mientras que para la serie de bajo  $C_3A$  no solo superó la dilución, sino que también superó a la referencia.

En referencia al ensayo de Frattini, tanto la adición G como la mezcla KG resultaron puzolánicos a los 7 días. La evolución en la  $[OH^-]$  se incrementó con el contenido de vidrio

y con la edad. El cemento de alto  $C_3A$  reveló puzolanicidad positiva más temprano que el de bajo  $C_3A$ .

La dilución presentada a los 2 días por los morteros de ambas series se fue compensando por la reacción puzolánica hasta llegar a los 28 días a una gran compensación en la serie CA y en el grupo CBKG; y compensación total en la muestra CAKG5.

## REFERENCIAS

- [1] 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.
- [2] FIUBA, "Estudio de calidad de los residuos sólidos urbanos de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires - Año 2015", (2016), p118.
- [3] 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.
- [4] Laveglia A, Trezza MA, Rahhal VF, "Valorization of glasses waste as eco-efficient cementitious materials", (2019).
- [5] 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.
- [6] Strachan D, "Glass dissolution as a function of pH and its implications for understanding mechanisms and future experiments", *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 219, (2017), 111-123, doi: 10.1016/j.gca.2017.09.008.