



INCORPORACIÓN DE UN RESIDUO DE LA INDUSTRIA GRÁFICA EN SISTEMAS CEMENTICIOS: ESTUDIO DE CASO

**Maximiliano I. Delletesse^(1, 2*), Mónica A. Trezza⁽¹⁾,
Gastón P. Barreto⁽¹⁾ y Gladys N. Eylar⁽¹⁾**

(1) Dpto. Ingeniería Química y Tecnología de los Alimentos, Facultad de Ingeniería, CIFICEN (UNCPBA-CONICET-CICPBA), Avda. del Valle 5737, Olavarría, Buenos Aires, Argentina.

(2) Becario CICPBA.

** Correo Electrónico: mdelletesse@fio.unicen.edu.ar*

La Industria Gráfica genera barros residuales de baja biodegradabilidad y con presencia de caolinita (K). La K al ser tratada térmicamente se transforma en metacaolinita (MK) quien se comporta como puzolana cuando reacciona con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ generado durante la hidratación del cemento Pórtland (CP). En este trabajo se analiza el comportamiento de barros activados (550°C), incorporados en porcentajes variables al CP, evaluando su actividad puzolánica. Los resultados muestran que si bien la MK presente en el barro es activa, no puede ser considerada un material puzolánico para el CP. No obstante, su adición en pastas no genera fases indeseadas.

La industria gráfica genera efluentes provenientes del lavado de equipos. Los mismos se caracterizan por su alto contenido de carga orgánica y sólidos en suspensión debido a la presencia de tintas y aditivos. Por decantación de los efluentes se separan una fase líquida y una fase sólida, denominada barros. La baja biodegradabilidad de estos barros, dificulta su tratamiento biológico, por lo que se deben buscar otras alternativas que sean amigables con el medio ambiente. Un componente presente en los barros es la caolinita (K) la cual al ser tratada térmicamente se transforma en metacaolinita (MK). La MK se comporta como puzolana cuando reacciona con el hidróxido de calcio generado durante la hidratación del cemento Pórtland (CP).

El objetivo del presente trabajo es analizar el comportamiento de barros provenientes de una industria gráfica calcinados a 550°C , cuando se incorporan en porcentajes variables al CP, evaluando principalmente su capacidad puzolánica, buscando dar una disposición final al residuo tratado.

El lodo utilizado en este estudio se obtuvo por decantación de un efluente de la industria gráfica. Se tomaron 3 muestras semanales durante un mes, se homogeneizaron y se resguardaron refrigeradas hasta el momento de su uso. La muestra se secó a 100°C (M100), y posteriormente, se calcinó a 550°C (M550). La caracterización de las muestras se realizó por FRX (Fluorescencia de Rayos X, Espectrómetro Dispersivo en Energía Shimadzu EDX- 800HS), DRX (Difracción de Rayos X, Philips analytical x-ray PW3710) y FTIR (Nicolet Magna 550, muestras dispersas en KBr). Los cementos mezcla se obtuvieron reemplazando 5, 10 y 20 % en peso de CP por el lodo calcinado las que se denominaron CM5, CM10 y CM20, respectivamente. La actividad puzolánica de M550 se determinó mediante el ensayo de Frattini (Norma IRAM 1651, parte 2) a la edad de 2, 7, 14 y 28 días y con los diferentes porcentajes de reemplazo. El seguimiento de la hidratación temprana (primeras 48 h) se realizó por calorimetría isotérmica de conducción. Posteriormente, se prepararon pastas usando una relación agua/cemento de 0,5 y se detuvo la hidratación por molienda con acetona a las edades establecidas (2, 8,

14, 21 y 28 días). Las fases hidratadas de las pastas, se determinaron por FTIR. Paralelamente se confeccionaron probetas con los cementos mezclas, las que se expusieron a diferentes ambientes (intemperie, agua marina y corriente) con el fin de evaluar cómo afecta el residuo al aspecto exterior de las pastas.

En la Tabla 1, se presenta el análisis químico de los materiales utilizados en este ensayo, observándose que desde el punto de vista químico el residuo M550 es compatible con el CP. La temperatura de calcinación se seleccionó en base a datos de otros autores [1,2] que han reportado mayor actividad a temperaturas próximas a 600 °C y evitando así la descarbonatación de la Calcita (C) presente en el lodo. Sin embargo, el alto valor de L.O.I. obtenido para M550, señala la presencia de materia orgánica remanente y/o la incipiente descarbonatación de la C.

%	CaO	TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₃	ClO _x	P ₂ O ₅	Na ₂ O	L.O.I.	Comp. Min.
CP	63,30	--	20,41	4,50	3,86	2,28	--	--	0,16	3,26	2,23
M550	21,82	16,4	12,23	0,53	12,03	0,55	1,99	2,00	0,59	30,16	1,89

Tabla 1: Composición química del Cemento Portland y el barro calcinado (M550)

La caracterización mineralógica, se realizó sobre las muestras M100 y M550 y es comparable a la obtenida en trabajos anteriores [3]. Por FTIR en M550, se observa la desaparición de los picos característicos del K, presentes en M100, por transformación en MK como consecuencia del tratamiento térmico. Esta transformación se pudo observar por DRX por la significativa disminución de los picos característicos del K. Esta técnica permite identificar la presencia de fases cristalinas como Rutilo (R), C y cuarzo (Q) presentes en ambas muestras.

Las reacciones de hidratación de las mezclas cementiceas, son estudiadas a partir del análisis calorimétrico de la hidratación temprana. Las curvas calorimétricas posibilitan, a partir de mediciones de la evolución del calor de hidratación, describir la secuencia de reacciones químicas [4]. Se diferencian cinco períodos definidos: iniciación de la hidrólisis, período durmiente, aceleración, desaceleración y período estable.

Del análisis de las curvas surge que la incorporación de M550 al cemento retrasa y alarga el *período durmiente* para todas las concentraciones. Esto puede atribuirse a que las partículas incorporadas que reemplazan las de CP requieren mayor tiempo para su humedecimiento y disolución.

En cuanto al *período de aceleración*, los cementos CM5 y CM10 reaccionan con velocidad semejante a CM y alcanzan mayor intensidad y esta aumenta con el porcentaje de reemplazo. Esto puede relacionarse al hecho de que aumenta la cantidad de reacciones de hidratación, estimuladas por la adición como se vio en el ensayo de Frattini. Sin embargo para reemplazos mayores (CM20), el efecto se revierte. La curva calorimétrica muestra un desdoblamiento de las reacciones de hidratación, lo que implicaría un diferente mecanismo de reacción.

Analizando la velocidad de reacción de este período (Figura 1, a) y la altura del pico alcanzado, se puede deducir que la mezcla CM5 y especialmente CM10, efectivamente contribuyen a generar mayores productos de hidratación. En consecuencia al analizar el calor total liberado por estas reacciones se observa que el calor acumulado por CM10 supera al blanco y los otros reemplazos, confirmando una mayor estimulación al cemento. Por todo lo anterior, podemos considerar que el porcentaje óptimo de reemplazo es 10%.

El ensayo de Frattini evalúa la actividad puzolánica a partir de la reacción entre el lodo adicionado y el Ca(OH)₂ generado por la hidratación del CP; el resultado se considera positivo si los puntos caen por debajo de la curva de solubilidad. Las mediciones se realizaron a las edades de 2, 7, 14 y 27 días para todas las mezclas estudiadas y el CP como referencia. La Figura 1 b) muestra los resultados de las primeras edades del ensayo expresados como [CaO] vs [OH] en mmol/l.

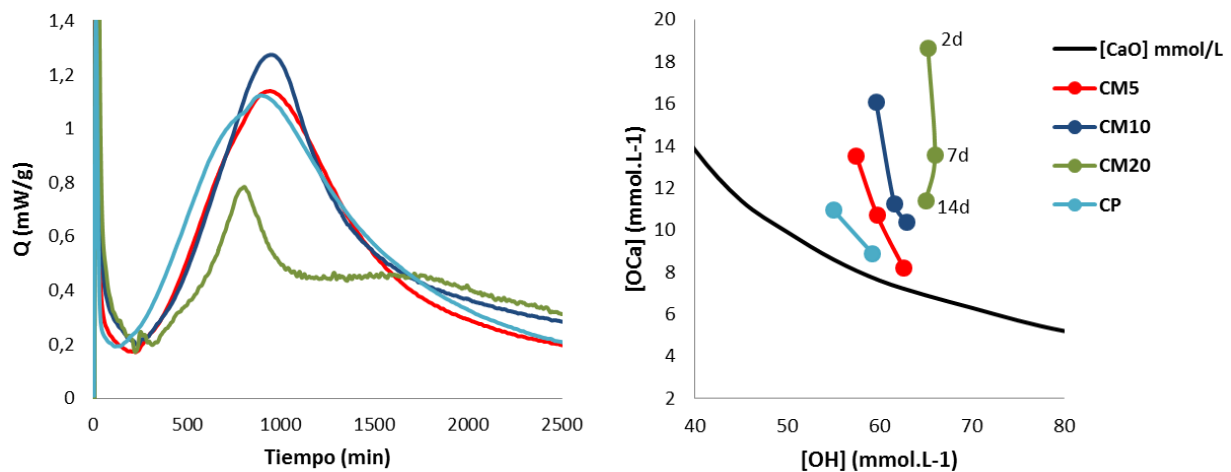


Figura 1: Gráficas curva calorimétrica (a) y del ensayo de Frattini en cementos mezcla (b).

A todas las edades, la concentración de óxido de calcio $[CaO]$ de las muestra CM5, CM10 y CM20, crece significativamente respecto al CP a pesar de la dilución de las mezclas (5, 10 y 20% menos de cemento). Crece también la concentración inicial de $[OH]$, y ambas lo hacen con el porcentaje de reemplazo. Esto se atribuye a diferentes factores:

- ✓ la estimulación que genera a temprana edad la sílice activa proveniente de la transformación $K \rightarrow MK$.
- ✓ la incipiente descarbonatación de la C que puede liberar CaO en disolución [5,6].
- ✓ el aporte de la adición.

Los dos primeros factores no pudieron ser diferenciados por este ensayo. Para cuantificar el aporte de la adición se repitió el ensayo en idénticas condiciones pero poniendo en contacto M550 en solución saturada de $Ca(OH)_2$. A la edad de 7 días las concentraciones en solución fueron 15.4 mmol/L de CaO y 17 mmol/L de OH^- . Este significativo aporte esconde la posible estimulación que generaría el MK. Sin embargo todos los factores contribuyen en igual sentido (estimular la hidratación temprana). Por otro lado, la actividad puzolánica de M550 se puede visualizar por la gran velocidad de consumo de CaO con la edad, como se observa por las pendientes de las curvas. Todo lo anterior permite inferir que la adición estimula la hidratación temprana del CP.

Los resultados permiten concluir que si bien la MK presente en el barro es activa, esa actividad no es suficiente como para ser considerada un material puzolánico para el CP. La leve actividad puzolánica de M550 fue corroborada a partir de los 14 días por el seguimiento de fases $Ca(OH)_2$ de pastas hidratadas por FTIR.

El seguimiento de probetas sometidas a distintos ambientes durante el período de un año, no mostraron cambios en la coloración o manchas que afecten el aspecto general de las muestras.

Agradecimientos: Este trabajo ha sido subsidiado por la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICBA), el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), y la Secretaría de Ciencia, Arte y Tecnología (SECAT – UNCPBA).

Referencias

- [1] R. Fernandez, B. Nebreda, R. Vigil de la Villa, R. García, M. Frías, Mineralogical and chemical evolution of hydrated phases in the pozzolanic reaction of calcined paper sludge. *Cement and Concrete Composites* 32, 210,775-782.
- [2] M. Frías, R. García, R. Vigil, S. Ferreiro, Calcination of art paper sludge waste for the use as a supplementary, *Applied Clay Science* 42, 2008, 189-193.
- [3] M. I. Dellestese, Caracterización de barros industriales proveniente de la industria gráfica, con potencial aplicación en materiales de construcción, *Anales de Jornadas de jóvenes Investigadores* 2015, 606 P1-4.
- [4] S. Mindess, J. F. Young, *Concrete*, 1981, Ed. Prentice Hall.
- [5] M. Frías, I. Vegas, *Integrated Waste Management*, 2011, InTech.
- [6] E. Sabador, M. Frías, M. I. Sánchez de Rojas, R. Vigil, R. García, J. T. San José, Caracterización y transformación de un residuo industrial (lodo de papel estucado) en un material con propiedades puzolánicas, *Materiales de Construcción* 285,2007, 45-59.