



## Polvo de acería Su incorporación en matrices cementicias

Señas, L.<sup>1</sup> - Maiza, P.<sup>1-2</sup> - Marfil, S.<sup>1-3</sup> - Valea, J.<sup>1</sup>

### Resumen

*Decenas de miles de toneladas de polvos de acería son desechados anualmente por la industria, acopiados al aire libre y sobre el suelo perjudicando al medio ambiente.*

*El objeto del presente trabajo es caracterizar un polvo de desecho industrial y evaluar su comportamiento cuando es incluido en una matriz de mortero cementicio para su estabilización.*

*Se analizó la composición química del material a fin de conocer los elementos presentes, en especial la presencia de especies contaminantes. Por difracción de rayos X se identificaron las estructuras de las sustancias y su grado de oxidación.*

*Se utilizó microscopía electrónica de barrido con el propósito de observar las formas y el tamaño de las partículas así como la composición química por EDAX.*

*Este material se incluyó en diferentes morteros de matriz cementicia, de relación agua/cemento 0,40; 0,50; 0,60 en porcentajes de 5, 10 y 15 % respecto al peso del cemento.*

*Se moldearon barras normalizadas y se realizaron cortes delgados de cada una. Se estudiaron las características de la pasta para cada porcentaje de adición, comparándolas con la muestra patrón.*

*Se analizaron los elementos lixiviados del mortero y la implicancia que produce en el medio ambiente.*

### 1. INTRODUCCIÓN

En Argentina se deshechan más de 27.000 toneladas de polvos de acería al año, como resultado de procesos de fusión en hornos eléctricos. Estos polvos contienen una amplia variedad de elementos, incluyendo Zn, Pb, Cd y Cr, que son considerados peligrosos por la EPA (Environmental Protection Agency), por lo que su depositación podría provocar al menos la contaminación del agua. (Dominguez et al. 1996).

Es escasa la bibliografía acerca de los procesos de alteración y degradación de polvos solidificados y estabilizados y su

comportamiento en el tiempo. Los trabajos realizados en general se limitan a verificar la performance y durabilidad de los materiales construidos con ellos (Klich et al. 1999).

El propósito del presente trabajo es caracterizar un polvo de acería y evaluar su comportamiento en matrices cementicias así como determinar el grado de lixiviación y los componentes que serían liberados al medio. Esto permitirá utilizar un material de desecho, asegurando por un lado la calidad del mortero y por otro estableciendo condiciones de uso para garantizar la seguridad del medio ambiente.

### 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se trabajó con un polvo de acería de una industria de la Prov. de Bs. As. El material se caracterizó por difracción de rayos X, SEM - EDAX y análisis químico. Se utilizó un difractor Rigaku D max III-C, computarizado, con radiación de Cu K $\alpha$  y monocromador, con 35 Kv y 15 mA. La composición

Entregado: 06 de Agosto de 2001 ▪ Aceptado: 09 de Octubre de 2001

1. Profesor Universidad Nacional del Sur. San Juan 670. 8000 Bahía Blanca. TE: 0291-4595184. FAX: 0291-4595148. email: smarfil@criba.edu.ar - cuatropiumas@terranel.com.ar

2. Investigador Principal CONICET

3. Investigador Adjunto s/d CIC.

química fue analizada por ICP y EDAX. La morfología y el tamaño de partícula fue observado en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM.

El material se incluyó en morteros de matriz cementicia, con relaciones agua/cemento 0,40; 0,50; 0,60 en porcentajes de 5, 10 y 15 % respecto al peso del cemento. Se moldearon barras normalizadas y se realizaron cortes delgados de cada una, los que fueron estudiados en un microscopio petrográfico Olympus BH-2, con video cámara SONY para captura y digitalización de imágenes a través del IMAGE PRO PLUS. Se estudiaron las características de la pasta para cada porcentaje de adición, comparándolas con la muestra patrón.

Se realizaron ensayos de lixiviación. Las características de las probetas patrón y con diferentes porcentajes de adiciones

fueron evaluadas con esteromicroscopio trinocular Olympus SZ - CTV. El análisis químico de la solución luego de los ensayos de lixiviación se realizó por ICP.

### 3. RESULTADOS

#### Caracterización del polvo

##### *Análisis químico:*

Los resultados del análisis químico se muestran en la tabla 1 donde es posible observar que el material está constituido en forma predominante por  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , con abundante CaO y ZnO. La pérdida de peso por ignición (LOI) fue de 9.1 %.

Se analizaron 48 elementos complementarios y las tierras raras. No se incluyen en este informe ya que no hay antecedentes para su comparación.

TABLA 1. ANÁLISIS QUÍMICO DEL POLVO DE ACERÍA

Composición (%)												
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	MnO	MgO	CaO	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	ZnO	LOI	
54.77	5.85	1.58	2.70	4.33	9.10	0.38	1.02	0.10	0.34	10.50	9.10	
ppm												
Cr	Ni	Cu	As	Ba	V	Mo	Sn					
1720	164	948	22	210	137	44	310					

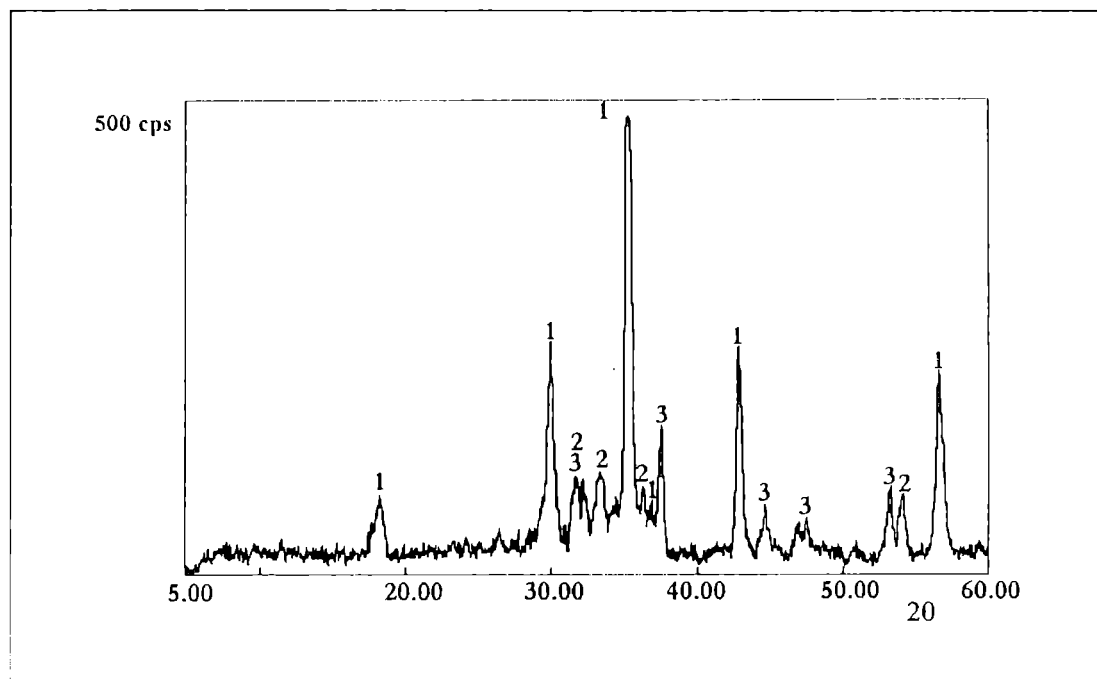
#### *Difractometría de rayos X*

El análisis por rayos X permitió determinar que el polvo de acería analizado está constituido en forma predominante por un compuesto que por su estructura cristalina se podría adjudicar a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (19-629) y/o magnesioferrita ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ) (ICDD 36-398), con cantidades subordinadas

de cincita (ZnO) (36-1451) y hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (33-664). En la figura 1 se muestra el difractograma obtenido.

Si bien la magnetita y la magnesioferrita son espinelas isomorfas, se concluyó que la mayor parte del material analizado es magnetita debido a sus características químicas y ferromagnéticas.

FIGURA 1: DRX DEL POLVO DE ACERÍA. 1: Magnesioferrita - magnetita; 2: hematita; 3: cincita

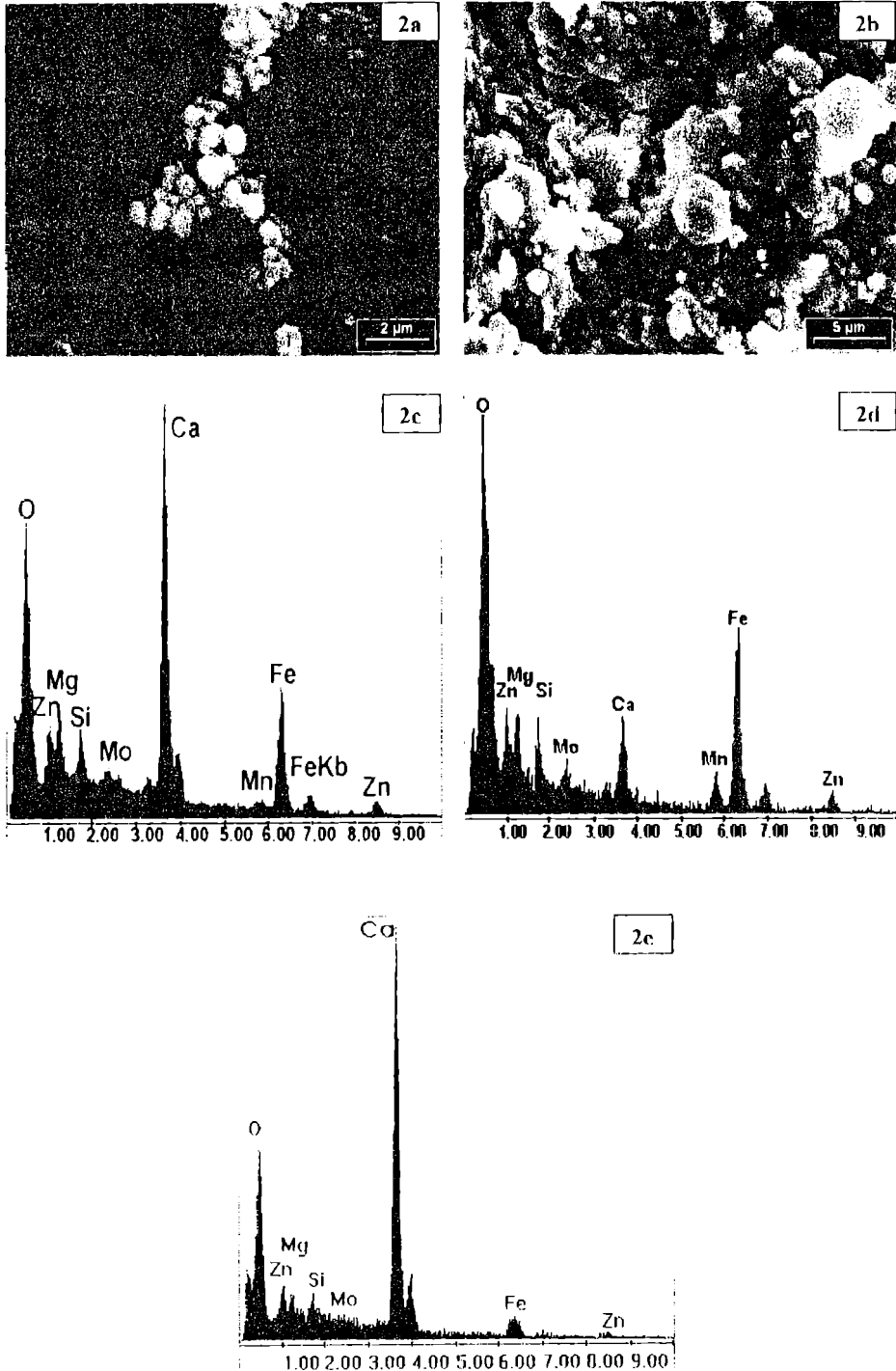


*Microscopía electrónica de barrido - EDAX*

El material fue dispersado a fin de poder determinar el tamaño de las partículas. En la figura 2a se observa que las partículas del polvo son en general esféricas, si bien aparece un material de hábito planar. El tamaño es muy pequeño (predomina el menor de 1  $\mu$ ). Los resultados obtenidos del análisis del tamaño de grano varían mucho dependiendo del método de dispersión y del contenido de humedad. En la figura 2b se muestra

una imagen del polvo natural (sin dispersar), en la que puede observarse partículas esféricas y placas. Se analizó su composición química global por EDAX identificándose Ca predominante con cantidades menores de Fe, O, Si, Mg, Zn, Mn y escasa cantidad de Mo. (Figura 2c). El análisis de la composición de las partículas esféricas indica un predominio de Fe, asociado con Ca, Si, Mg, Zn y escaso Mo, como se observa en la figura 2d. Las formas planares están constituidas principalmente por Ca y O, adjudicados a portlandita (figura 2e).

FIGURA 2: SEM - EDAX. a: partículas de polvo dispersado. b: polvo natural. c: EDAX del material de la figura 2b. d: EDAX de las partículas esféricas. e: EDAX del material planar



### *Incorporación del polvo en morteros*

El mortero (mezcla de agua, arena y cemento) es un material plástico en estado fresco y que endurece en presencia de agua, dada la reacción del aglutinante que es hidráulico (Papadakis, 1988)

Para su elaboración se utilizó agua destilada, arena natural del río Paraná, y cemento Portland normal CP40 proveniente de la provincia de Buenos Aires.

La arena cumple con la norma IRAM 1633 "Arena normal" en cuanto a las características mineralógicas y de granulometría.

Se moldearon muestras prismáticas de sección cuadrada de 40x40x160 mm siguiendo la metodología dada por la norma IRAM 1622.

La elaboración del mortero se hizo mecánicamente como así también el moldeo y compactación de las probetas. Las muestras así obtenidas se desencofraron y se curaron, sumergiéndolas hasta el momento del ensayo en agua a 20° C. Estas probetas se utilizaron para ensayos de flexión y compresión.

Se hicieron juegos de tres barras para ensayos a siete días, tres para veintiocho días de edad y tres para ensayos petrográficos. Resumiendo, de cada tipo de mortero se moldeaban nueve probetas prismáticas.

Las muestras para realización de ensayos de lixiviación se hicieron en moldes de vidrio cilíndricos de 160mm de largo x 14 mm de diámetro. Se compactó el mortero en tres capas con una varilla de vidrio. Las probetas se retiraron del molde en el momento en que se iba a comenzar el ensayo. De cada pastón se obtuvieron tres muestras.

Al trabajar con moldes de vidrio se logran probetas con buena terminación superficial y sin defectos visibles de llenado, ya que a priori se pueden observar discontinuidades o burbujas y corregir dichos defectos durante el moldeo.

### *Morteros empleados*

Se dosificaron tres morteros diferentes, manteniendo siempre constante la clase de cemento, calidad del agua de mezcla y curado, y tipo de arena. Solo se varió la relación agua/cemento. Es de hacer notar que según lo enunciado por Abrams (6), la resistencia de un mortero u hormigón es función del cociente entre la cantidad de agua y de cemento (a mayor relación menor resistencia mecánica). Para este trabajo se tomaron tres valores de agua/cemento 0,40; 0,50 y 0,60, con ello se lograron matrices cementicias de distinto comportamiento mecánico.

Se dosificaron otros morteros tomando los proyectados y adicionándole los polvos contaminantes en diferentes proporciones (5; 10 y 15 % del peso del cemento). Es así que a los tres morteros patrones se agregaron nueve morteros con adición.

La elección de la cantidad de adición fue empírica ya que la bibliografía no hace referencia a porcentajes ideales máximos para estabilizar.

Con las barras normalizadas se realizaron ensayos mecánicos, petrográficos y de lixiviación. Se confeccionaron cortes delgados de cada una y se estudiaron las características de la pasta para cada porcentaje de adición, comparándolas con la muestra patrón.

### *Estudio de fragüe*

Es sabido que un aglomerante hidráulico cuando se mezcla con agua para obtener una pasta de consistencia normal

(IRAM 1612), presenta sucesivamente dos fenómenos distintos que se desarrollan en el tiempo (Klich et al., 1999).

- Aumento relativamente brusco de viscosidad acompañada de elevación de la temperatura de las pasta: comienzo de fragüe.
- Transformación progresiva y regular de la pasta en un bloque rígido: fin de fragüe y comienzo de endurecimiento.

Los fenómenos indicados se vieron alterados en las pastas debido a la presencia de los polvos que contenían cinc, que aun en débiles concentraciones como 1/10000 retardan el principio de fragüe (Papadakis *op cit.*).

Los compuestos de cinc, solubles en agua, actúan por reacción química, retardando la hidratación de los granos de cemento. Se hicieron ensayos comparativos de los tiempos de fragüe de pastas elaboradas con distintos porcentajes de adición, con respecto a los obtenidos para la pasta normal correspondiente al aglomerante. Los resultados obtenidos indicaron un gran retraso en el principio de fragüe de las pastas que contenían adiciones.

Lógicamente el fenómeno descrito para pastas se pudo de manifiesto en los morteros. Estos comenzaban a fraguar, luego de haber transcurrido aproximadamente veinte horas de su amasado. Debido a este retraso, las probetas podían ser desmoldadas a las cuarenta y ocho horas, respetando el hecho de que el mortero permanecía en estado fresco aproximadamente un día, y se contaban los días para su ensayo a partir de la fecha en que la probeta comenzaba a estar en estado sólido.

Durante el período en que el mortero permaneció en estado fresco no se manifestó fenómeno de exudación alguno.

El tiempo de comienzo de fragüe se vio retardado en todas las probetas que contenían polvo pero este retraso aumentaba levemente con la relación agua/cemento y el porcentaje de adición. Resumiendo: las muestras que tuvieron comienzos de fragües más retardados son las correspondientes a relación a/c: 0,60 y cantidad de polvo 15%.

### *Estudio de las resistencias mecánicas*

Las probetas prismáticas se ensayaron a flexión (IRAM 1622) simplemente apoyadas en los extremos y cargándolas en el centro. El ensayo se realizó en muestras de siete y veintiocho días de edad conservadas según lo indicado anteriormente.

Luego del ensayo de flexión las dos mitades del prisma se conservan húmedas, se colocan placas metálicas de apoyo sobre las caras laterales de moldeo para hacer un perfecto contacto con la prensa, y se comprimen hasta la rotura.

Cada valor obtenido en ensayos de flexión, a una determinada edad, se llama módulo de rotura y en este trabajo es el promedio de tres determinaciones, y cada resultado de compresión es el promedio de seis determinaciones. Ningún valor individual puede tener diferencia, en más o menos 10% del promedio, de ser así se descarta el ensayo.

En todos los ensayos de flexión se vio que los morteros con polvo tienen un módulo de rotura algo superior (10%) con referencia a los patrones. En cambio los ensayos de compresión de morteros con adición arrojaron resultados semejantes respecto a los sin adición. Esto se debe, a que en general todas las variaciones que se producen en la estructura de poros se ponen rápida y claramente de manifiesto en los ensayos donde existen fibras traccionadas, no haciéndose notar de igual forma cuando toda las fibras están comprimidas

### Petrografía del mortero

Se estudiaron con microscopio de polarización las probetas patrón con relación a/c 0.4, 0.5 y 0.6 y se las comparó con las que contenían diferentes porcentajes de polvo.

Debido a que no se observaron diferencias entre las probetas elaboradas con diferentes relaciones agua cemento, la descripción se hará en forma genérica haciendo énfasis en los diferentes porcentajes de adiciones.

En todos los casos estudiados el mortero presenta muy buena compacidad y adherencia con los clastos del agregado. Se observaron escasas microfisuras, delgadas y vacías, consideradas normales por contracción durante el frague. En la figura 3 se muestran las imágenes de los morteros con relación a/c 0.50. 3a corresponde a la muestra patrón donde es posible observar el buen estado de la pasta, los contactos con la arena son netos, no se observan bordes de reacción.

De la comparación de las muestras patrón con las que contienen polvo de acería se observó un aumento en la carbonatación de la pasta y mayor porosidad aunque los poros son en general de menor tamaño. En las barras con 15 % de adición los poros se presentan parciales o totalmente rellenos de carbonato de calcio. Este fenómeno también se observó en los contactos con los agregados y en el mortero, aunque en este último caso el carbonato se distribuye homogéneamente sellando los interespacios vacíos.

La figura 3b corresponde al mortero a/c 0.50 con 5 % de adición donde se observan características similares a la muestra patrón. En la figura 3c (con 10 % de polvo) es posible notar un incremento en la porosidad así como carbonatación, principalmente en la pasta. En la figura 3d se observa la probeta con

15 % de adición, donde es abundante la carbonatación (c), tanto en la pasta como en los contactos agregado - mortero y en las paredes de las cavidades de aire. Es notable el incremento en la porosidad (p).

### Ensayos de lixiviación

Las probetas con relación a/c 0.4 y 0.6 y las que contenían 15 % de polvo de acería respecto del cemento, fueron sometidas a un tratamiento en autoclave a 150 °C, 150 atmósferas de presión en agua destilada durante 24 horas. Los porcentajes de pérdida de peso en las probetas con relación a/c 0.4 se incrementaron de 3.84 % en la muestra patrón a 6.72 % en la muestra con 15 % de adición. Los resultados cuando se trabajó con relación a/c 0.6 fueron similares (3.86 % y 6.07 % respectivamente).

Con estereomicroscopio pudo observarse que la superficie externa de las probetas con adición presentaban depositación de sales principalmente de calcio y cinc. Muestran un claro proceso de decoloración. Sobre cortes transversales, pueden observarse las texturas y los efectos que provocó el tratamiento, especialmente sobre el sector cementicio. Las figuras 4a y b corresponden a las probetas patrón con relación a/c 0.4 y 0.6 y las 4c y d muestran las características que presentan luego de ser tratadas en los ensayos de lixiviación. Sólo se observa una leve degradación el material de la interfase. En las figura 4e y f pueden reconocerse las texturas de las probetas con 15 % de adición de polvo de acería y en las figuras 4g y h el estado final luego del tratamiento. El cemento y la adición han sido movilizados con intensidad.

El líquido residual luego de realizados los ensayos de lixiviación se analizó por ICP. Los resultados se muestran en la tabla 2.

TABLA 2: ANÁLISIS QUÍMICO DEL LÍQUIDO RESIDUAL, DE LOS ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN (PPB)

Probeta	Ca	V	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
<i>a/c 0.4</i>								
Patrón	7150	55	0.8	150	0.112	68.3	68.6	11.5
15 % polvo	122000	278	230	880	0.800	-	860	200
<i>a/c 0.6</i>								
Patrón	2970	478	6010	152	0.165	22.0	28.0	13.2
15 % polvo	340000	82.8	41600	1240	1.700	40	1210	330

De los resultados obtenidos puede observarse un notable incremento en el contenido de Ca, Cu, Zn, Fe, V y Cr. Se registró una pequeña variación en el contenido de Co y un comportamiento errático en el Ni.

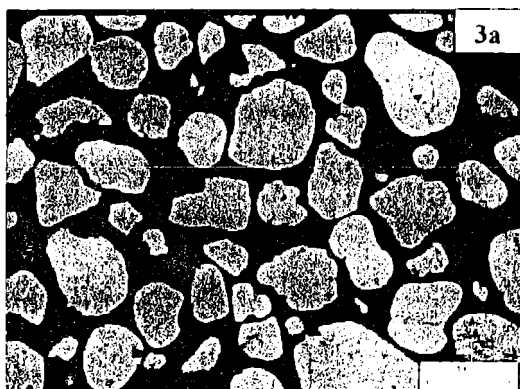
## 4. CONCLUSIONES

- La incorporación de polvos contaminantes en matrices cementicias sería altamente beneficioso desde el punto de vista de la conservación del medio ambiente ya que se lograría su estabilización, aunque debe considerarse que su degradación en el tiempo puede provocar la migración de elementos contaminantes.
- De los resultados de los ensayos mecánicos puede concluirse que las propiedades mecánicas no se ven alteradas aunque se produjo un incremento en la resistencia a la flexión en las probetas con polvos, fenómeno que no se

manifestó en los ensayos de compresión. No se evaluaron las modificaciones que provocarían en la trabajabilidad del mortero.

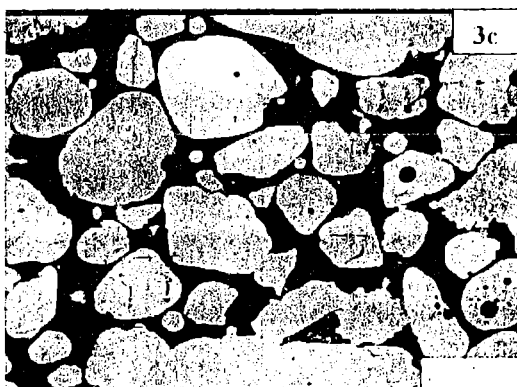
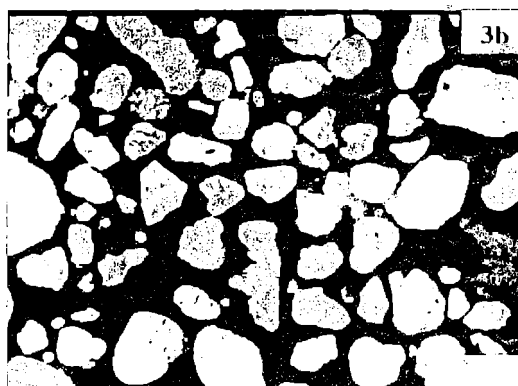
- Se produjo un retardo en el comienzo de fragüe en todas las probetas que contenían polvo y este retraso aumentaba levemente con la relación agua/cemento y el porcentaje de adición. Esto es debido a la presencia de ZnO en el polvo.
- En el estudio petrográfico se observó un incremento en la carbonatación y en la porosidad del mortero al aumentar el contenido de polvo.
- Los ensayos de lixiviación permitieron identificar elementos liberados al medio tales como Ca, Cu, Zn, Fe, V y Cr. El aumento del contenido de elementos lixiviables de las probetas analizadas se debe, a que éstos forman parte de los polvos y al incremento de la permeabilidad del mortero como consecuencia de la mayor porosidad.

FIGURA 3: PETROGRAFÍA DEL MORTERO.  
MICROSCOPIA DE POLARIZACIÓN SOBRE LAS PROBETAS CON RELACIÓN AGUA/CEMENTO 0.50



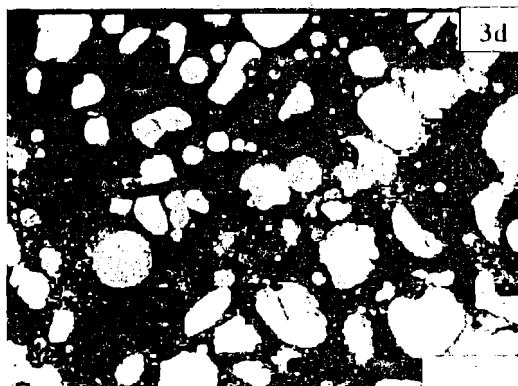
a. Mortero patrón.

b. Imagen de la muestra del mortero con 5 % de adición de polvo de acería.

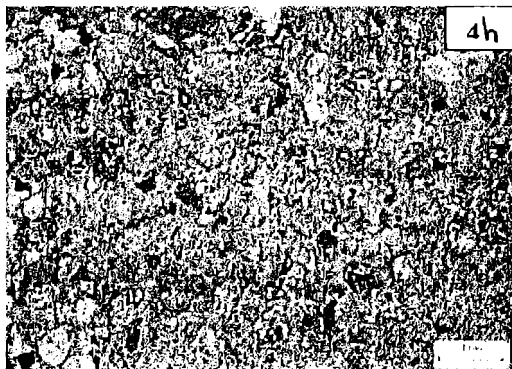
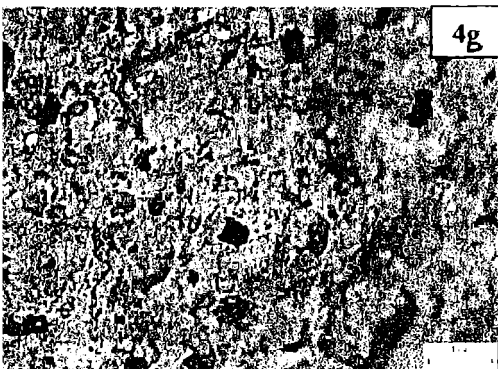
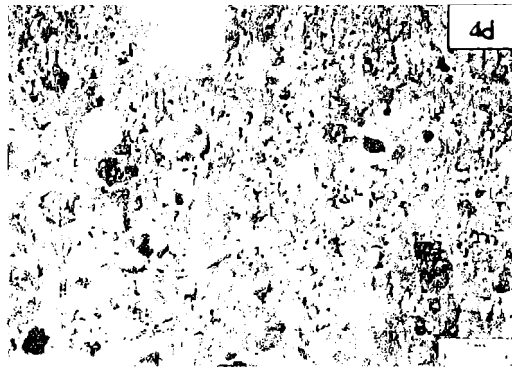
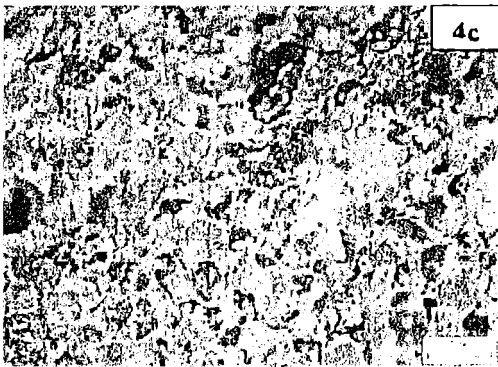
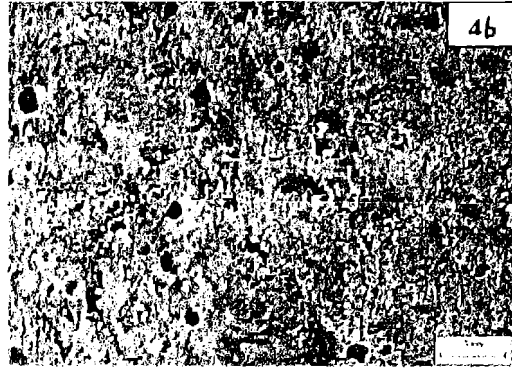


c. Mortero con 10 % de adición de polvo

d. Probeta con 15 % de polvo de acería. Se observa un incremento en la porosidad y carbonatación de la pasta.



## SERVACIÓN CON ESTEREOMICROSCOPIO DE LA SUPERFICIE DE LAS PROBETAS S ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN



- Se considera necesario incrementar los ensayos a fin de evaluar la movilidad de los elementos involucrados para poder predecir el comportamiento que tendrán hormigones estabilizados con este tipo de polvos en el tiempo. Este ensayo permitirá evaluar el período de degradación de los morteros y/u hormigones con el transcurso del tiempo.
- Es importante destacar que los morteros u hormigones elaborados con estos polvos deberían estar identificados, por ejemplo con un colorante, para evitar que al ser reciclados

liberen elementos contaminantes, que en una primera etapa estuvieron estabilizados, al ser expuestos a condiciones de lixiviación.

## 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional del Sur y a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Prov. de Bs. As. y al CONICET por el apoyo brindado y al Sr. Rodolfo Salomón por la colaboración en la compaginación de las fotomicrografías.

## 6. TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

- DOMÍNGUEZ E. A. AND R. ULLMANN. (1996).  
Ecological bricks made with clays and steel dust pollutants.  
*Applied Clay Science*. 11. 237-249.
- ICDD (1993).  
International Centre for Diffraction Data.  
*Mineral powder diffraction file. Databook*.
- IRAM 1612 (1982).  
Cemento Portland. Determinación de consistencia de pasta normal  
*Instituto de Racionalización argentino de Materiales*.
- IRAM 1622. (1975).  
Cemento Portland.  
*Método de determinación de la resistencia a la compresión y flexión*.
- IRAM 1633. (1965).  
Arena natural.
- KLICH I; B. BATCHELOR; L. P. WILDING AND L. R. DREES. (1999).  
Mineralogical alterations that affect the durability and metals containment of aged solidified and stabilized wastes.  
*Cement and Concrete Research*. 29. 1433-1440.
- NEVILLE Y BROOKS. (1998).  
Tecnología del concreto.  
*Ed. Trillas*.
- PAPADAKIS, M. (1988).  
Fabricación, características y aplicaciones de los diversos tipos de cemento.  
*Editores Técnicos S.A.*