

Impacto ambiental producido por morteros cementicios con polvos de acería

Environmental impact of steel industry dust from cement mortars

L. Señas, P. Maiza*, S. Marfil** y J. Valea
Universidad Nacional del Sur, San Juan 670,
8000 Bahía Blanca, Argentina.

*Investigador Principal CONICET.

**Investigador Adjunto s/d CIC.

smarfil@criba.edu.ar

cuatroplumas@surlan.com.ar

Resumen

La industria del acero desecha gran cantidad de polvos, los que acopiados al aire libre, sobre el suelo y sometidos a la acción de los agentes climáticos, contaminan el medio ambiente. El propósito del presente trabajo es evaluar el impacto ambiental que produce la incorporación de polvos de acería a matrices de cemento portland, sometidas a condiciones de humedad, presión y temperatura. Se caracterizó químicamente el material de desecho de una acería de Argentina, para identificar los elementos presentes. Por difracción de rayos X (XRD) se determinaron las estructuras de las sustancias y su grado de oxidación. Se utilizó SEM-EDAX con el propósito de observar forma, tamaño y composición química de las partículas. Se elaboraron diferentes morteros de cemento Portland y se incorporó este material en diferentes porcentajes. Se moldearon probetas normalizadas para realizar ensayos mecánicos, de lixiviación y estudios petrográficos. Se analizó la composición química del agua de curado de las probetas y del líquido obtenido en ensayos de lixiviación. Los resultados permitieron identificar y cuantificar los elementos peligrosos que pueden ser incorporados al ambiente y sugerir medidas de prevención.

Palabras clave: Polvos de acería, concreto, medio ambiente.

Abstract

Steel industries produce large amount of residual dusts, that freely disposed and submitted to the action of climatic agents generate severe environment contamination. The aim of this investigation is to evaluate the environmental impact of steel industry dusts, included in Portland cement matrixes, exposed to varying conditions of humidity, pressure and temperature. Chemical analysis from an Argentine steel works waste powders, was carried out in order to identify the present elements. The substances structures and its oxidation level were determined by X ray (XRD); in order to observe the particles shape, size and chemical composition SEM-EDX was used. Different Portland cement mortars, including varying percentiles of this dusts, were made, and standardized test specimens were molded in order to carry out the following tests: mechanical properties, lixiviation and petrographic studies. The test specimens curing water and the liquid obtained from the lixiviation, were chemically analyzed. The results allowed the identification and quantification of dangerous elements that can be sent into the environment and to suggest prevention measures.

Key words: Steel dusts, concrete, environment.

1 Introducción

Se analizó un polvo de acería determinándose la composición química, la morfología, el tamaño de grano, y la estructura cristalina de las especies que lo constituyen con el objeto de evaluar su estabilización en una matriz cementicia. Teniendo en cuenta su composición química y la metaestabilidad de los componentes, es claramente un material contaminante, especialmente por la presencia de elementos tales como Cr, V, Zn, Pb, Cd, entre los más concentrados.

Con los antecedentes mencionados se desarrolló un proceso experimental incorporando 5, 10 y 15 % de polvo, con respecto al peso del cemento en morteros de relación agua/cemento 0.4, 0.5 y 0.6. Se moldearon probetas normalizadas con y sin adición a los efectos de poder comparar los resultados.

Se determinaron las propiedades físicas y mecánicas de las barras, se estudió la petrografía, y se analizó la movilidad de distintos elementos químicos mediante ensayos de lixiviación evaluándose el impacto que provocarían al medio ambiente.

El objetivo final es estabilizar un material peligroso incluyéndolo en un mortero, asegurando su calidad, estableciendo condiciones de uso y garantizando la inocuidad en el medio.

Es escasa la información disponible acerca del impacto que provocan estos materiales ya que la mayor parte de la bibliografía disponible se concentra en evaluar la performance y durabilidad de materiales (Klich et al. 1999) y alertan sobre la posibilidad de percolar las capas superiores del suelo y contaminan el agua subterránea (Dominguez et al. 1996).

2 Materiales y métodos

2.1 Polvo de acería

El material particulado se obtuvo de una industria de la Prov. de Bs. As (Argentina). Su composición se determinó por difracción de rayos X, SEM – EDAX. Para ello se utilizó un difractómetro Rigaku D max III-C, computarizado, con radiación de Cu K α y monocromador, con 35 Kv y 15 mA y un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM equipado con EDAX. Los análisis químicos de los elementos mayoritarios, minoritarios y traza se realizaron por ICP.

2.2 Agua, cemento y arena

Se trabajó con agua destilada, cemento Portland normal (clasificado por la fábrica como CPN40), de una misma procedencia y de una misma partida. Se realizaron ensayos físicos normalizados según las normas IRAM 1612, 1619, 1621, 1622 y 1623.

Se utilizó arena cuarzosa natural, cuya granulometría cumple con la norma IRAM 1627.

2.3 Elaboración de las barras

Se elaboraron tres tipos de morteros, manteniendo constante el tipo de cemento, agua de mezclado, de curado y la arena, sólo se varió la relación agua/cemento. Se tomaron tres valores 0,4, 0,5 y 0,6 para tener matrices cementicias diferentes. Se moldearon barras y se determinaron sus características mecánicas y petrográficas, con lo cual se obtuvieron los patrones de referencias.

Luego se adicionó polvo contaminante en cantidades de 5, 10 y 15 % respecto al peso del cemento. La elección de la cantidad fue empírica ya que no se encontró bibliografía que hiciera referencia a cantidades ideales máximas para estabilizar.

Se moldearon barras de 40x40x160 mm para la determinación de la resistencia a la compresión y módulo de rotura, según lo indicado en la norma IRAM 1622. Se hicieron juegos de nueve barras para ensayos de resistencia a siete y a veintiocho días; y las necesarias para estudios petrográficos.

Una vez desmoldadas las muestras se sumergieron en agua a 20 °C hasta la fecha de ensayo. Se muestreo dicha agua de curado y se hizo una evaluación de los compuestos presentes. Se curaron en forma independiente cada grupo de probetas.

Las muestras para realización de ensayos de lixiviación se hicieron en moldes de vidrio cilíndricos de 160 mm 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 las burbuja de aire atrapado se puede observar y eliminar durante el moldeo.

2.4 Ensayos realizados sobre las barras

- Fragüe
- Ensayos mecánicos
- Análisis químicos de las aguas de curado
- Petrografía del mortero.
- Ensayos de lixiviación

3 Resultados

3.1 Polvo de acería

3.1.1 Características físicas

Material pulverulento de color pardo oscuro, de tamaño nominal de partícula menor de 10 μ con una distribución de tamaños variables. Son de partículas muy

finas, que presentan una gran tendencia a aglomerarse (debido a su comportamiento como material ferromagnético).

La granulometría se determinó sobre una muestra secada a 105 °C hasta peso constante. Se tamizó mecánicamente durante treinta minutos. Los porcentajes retenidos se expresan en la tabla 1.

Tabla 1: Granulometría del polvo

Tamiz (μ)	Ret. (%)
840	0.34
297	5.81
125	26.48
88	9.22
74	14.05
44	20.34
<44	23.76

Por vía húmeda se obtuvo un resultado muy similar, lo que indica que se pudo lograr la dispersión a la que hacía referencia. Es de hacer notar que casi un 24 % de las partículas son menores de 44 μ .

Se determinó la densidad absoluta, empleando la misma norma que para cemento (IRAM 1624), dando un valor en todas las muestras evaluadas de 3623 g/cm³.

3.1.2 Análisis químico

Los resultados se muestran en la tabla 2. donde es posible observar que el material está constituido en forma predominante por Fe₂O₃, con abundante CaO y ZnO. La pérdida de peso por ignición (LOI) fue de 9.1 %. Se analizaron 48 elementos minoritarios y traza. En la tabla sólo se incluyen los principales ya que del resto no hay antecedentes para su comparación.

3.1.3 Componentes químicos

Difractometría de Rayos X: El estudio de los compuestos químicos se realizó por difractometría de rayos X. Se identificó Fe₃O₄ (magnetita), predominante y/o MgFe₂O₄ (magnesioferrita), con cantidades subordinadas de

ZnO (cincita) y Fe₂O₃ (hematita). Si bien el Fe₃O₄ y el MgFe₂O₄ son espinelas isomorfas, se concluyó que la mayor parte del material analizado es Fe₃O₄ debido a los valores de los análisis químicos y a sus propiedades ferromagnéticas. En la fig. 1 se muestra el difractograma obtenido.

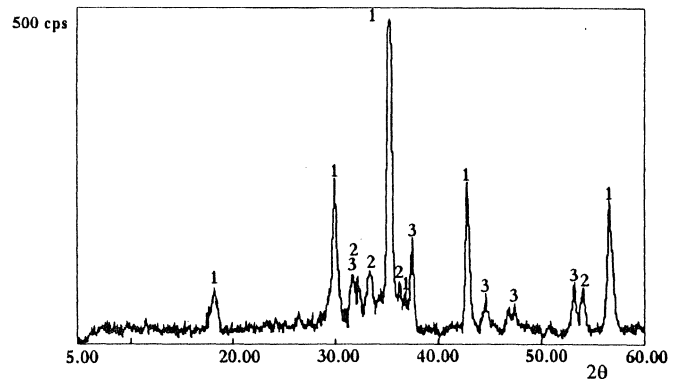


Fig. 1. DRX del polvo de acería. 1) magnesioferrita – magnetita 2) hematita 3) cincita

Microscopía Electrónica de Barrido (EDAX): El material fue dispersado a fin de poder determinar el tamaño de las partículas. En la fig. 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 μ). Los resultados obtenidos del análisis del tamaño de grano varían mucho dependiendo del método de dispersión y del contenido de humedad. En la fig. 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. (fig. 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 fig. 2d. Las formas planares están constituidas principalmente por Ca y O, adjudicados a portlandita.

Tabla 2. Análisis químico del polvo de acería

Composición (%)											
Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ 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

Elementos traza (ppm)							
V	Cr	Co	Ni	Cu	Pb	As	Bi
137	1720	18	164	948	445	25	5

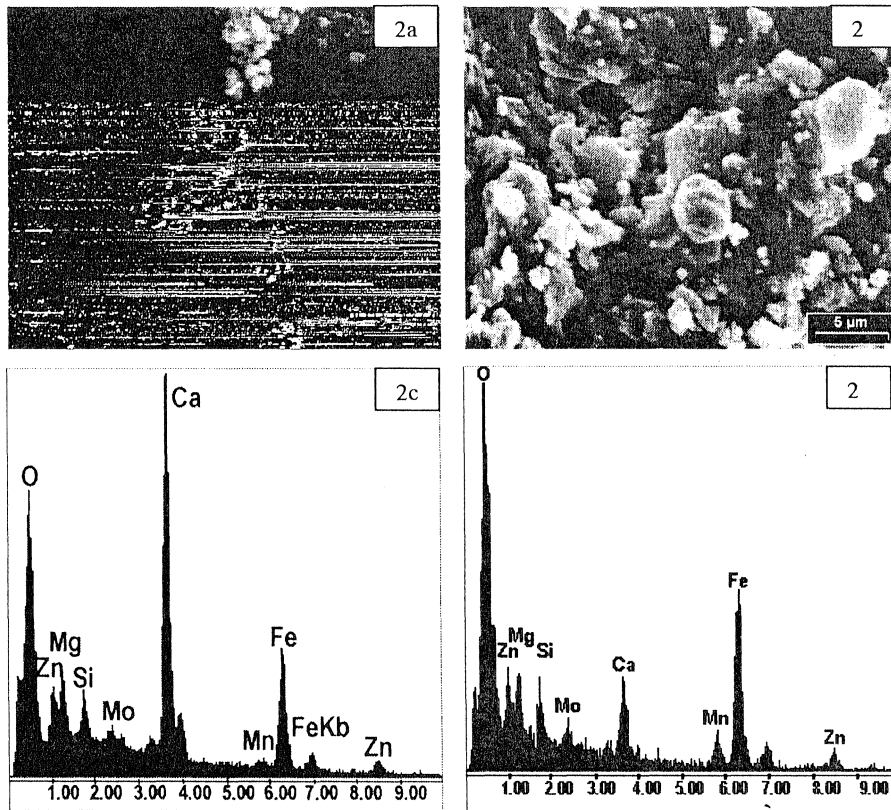


Fig. 2. 2a) partículas del polvo dispersadas 2b) polvo natural (partículas esféricas y placas) 2c). EDAX de 2b. 2d. Composición de las partículas.

3.2 Cemento: ensayos físicos

Tiempo de fragüe inicial (IRAM 1619)2h 40m
 Tiempo de fragüe final (IRAM 1619).....3h 45m
 Pasta normal (IRAM 1612).....24.7 %
 Superficie específica Blaine (IRAM 1623).....3185 cm²/g
 Material retenido sobre tamiz 74u (IRAM 1621).....0.95 %
 Resistencia a la comp. 28d (IRAM 1622).....46.9 MPa

3.3 Arena

Las muestras se elaboraron con una arena natural, constituida predominantemente por cuarzo (80%) y cantidades menores de rocas graníticas y areniscas silíceas. En muy escasa proporción, y concentrado principalmente en las fracciones de menor tamaño se identificaron fragmentos de vulcanitas básicas y minerales opacos. Son escasos los clastos de calcedonia. La arena responde a una curva granulométrica continua, comprendida entre los límites A y B de la norma IRAM 1627, y su módulo de finura es 2,35.

3.4 Elaboración de las barras

Se realizaron tres clases de morteros patrones (A, E, I) y nueve clases con adición de polvos, (B, C, D, F, G, H, J, K, L), como se indica en la tabla 2.

Tipo	Relación a/c	Relación en peso	% de polvo respecto al cemento
A	0,40	1:2,23	-
B	0,40	1:2,23	5
C	0,40	1:2,23	10
D	0,40	1: 2,23	15
E	0,50	1:3,00	-
F	0,50	1:3,00	5
G	0,50	1:3,00	10
H	0,50	1:3,00	15
I	0,60	1:3,76	-
J	0,60	1:3,76	5
K	0,60	1:3,76	10
L	0,60	1:3,76	15

3.5 Ensayos realizados sobre las barras

5.1 Fragüe

Un aglomerante hidráulico cuando se mezcla con agua para obtener una pasta de consistencia normal (Papadakis, M., 1988), presenta sucesivamente dos fenómenos distintos que se desarrollan en el tiempo.

- Aumento relativamente brusco de viscosidad acompañada de la elevación de la temperatura de la 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 que los polvos contenían óxido de cinc, el que aún en bajas concentraciones (menores a 0.01 %), retardan el principio de fragüe (Neville y Brooks, 1998).

Este compuesto soluble en agua actúa retardando la hidratación de los granos de cemento. Se realizaron 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 y se observó un marcado retardo en el comienzo y fin de fragüe.

El fenómeno descripto para pastas se puso de manifiesto en los morteros realizados. Estos comenzaron 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, considerándose que el mortero permanecía en estado fresco aproximadamente un día, contándose 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 alguna.

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. Las muestras que tuvieron comienzos de fragües más retardados son las correspondientes a relación a/c: 0,60 y cantidad de polvo 15%.

3.5.2 Ensayos mecánicos de flexión y compresión

En la tabla 3 se muestran los resultados obtenidos donde es posible observar que los morteros con adición de polvo tienen un módulo de rotura superior con respecto a los patrones. En cambio en los ensayos de compresión los resultados son similares entre las muestras patrón y con adiciones. Esto es debido a que las variaciones que se producen en la estructura de poros se ponen rápida y claramente de manifiesto en los ensayos donde existen zonas traccionadas, no haciéndose notar de igual forma cuando las fibras están comprimidas.

3.5.3 Análisis químico del agua de curado

Luego de cumplido el tiempo de curado se analizó la composición del material precipitado en el agua, a fin de identificar la presencia de materiales que pudieran ser contaminantes. Por DRX se identificó la presencia de carbonato de calcio (calcita).

Por ICP se determinó la composición del agua de curado. Se analizaron 48 elementos. En la tabla 4 se muestran los valores de los principales contaminantes.

Tabla 4. Análisis químico del agua de curado (ppb)

V	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	As	Cd
22.9	10.6	43	0.302	32.8	14.5	3.1	0.6	3.5	0.03

3.5.4 Petrografía del mortero

Se realizaron cortes delgados de todas las probetas, a fin de evaluar las características del mortero, textura, grado de compacidad y establecer diferencias con las barras patrón.

Del estudio petrográfico se concluyó que no hay diferencias entre las probetas patrón elaboradas con diferentes relaciones agua cemento. En los tres casos el mortero presenta muy buena compacidad y adherencia con los clastos del agregado. No se observaron bordes difusos, ni coronas de reacción. Hay escasas microfisuras, delgadas y en todos los casos vacías, consideradas normales debidas a la contracción durante el fragüe.

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

5.5 Ensayos de Lixiviación

Las probetas enteras, moldeadas con mortero de relación agua/cemento 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. Las pérdidas 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 depósitos de sales principalmente de calcio y cinc y muestran un claro proceso de decoloración. El cemento y la adición han sido movilizadas con intensidad.

El líquido residual luego de realizados los ensayos de lixiviación, se analizó por ICP. Los resultados se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Análisis químico del líquido residual, de los ensayos de lixiviación (ppb).

Probeta	V	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd
a/c 0.4									
Patrón	28	23	88	0.1	0	86	20	50	0.4
15 % polvo	48	1	150	0.1	68	69	12	76	0.3
a/c 0.6									
Patrón	48	4160	124	0.2	4	121	33	43	0.6
15 % polvo	83	6010	152	0.2	22	29	13	89	0.3

De los resultados obtenidos puede observarse un incremento en el contenido de Br, V, Ni, Fe y As. El Cr se incrementó notablemente en la muestra con relación a/c 0.6, aunque el contenido de este elemento en la a/c 0.4 fue prácticamente nulo. No hay lixiviación de Co ni Cd. El contenido de Cu ha disminuido respecto a las muestras patrón.

3.6 Comparación de la movilidad de los elementos químicos

En las condiciones de lixiviación mencionadas se determinó que algunos elementos presentan gran movilidad aunque un porcentaje importante queda retenido en las probetas. Este fenómeno se atribuyó a que la superficie específica de las probetas es muy baja y sólo está expuesta al proceso químico, el polvo próximo a la superficie. Los elementos que presentaron mayor movilidad son Cr, As, V, Zn y Cu.

4 Conclusiones

La incorporación de polvos contaminantes en matrices cementicias es una solución para su estabilización, durante un período de tiempo prudencial. La degradación del mortero provocará la migración de elementos contaminantes al medio ambiente a medida que los procesos exógenos afecten a las partículas encapsuladas.

De los resultados de los ensayos puede concluirse que las propiedades mecánicas de las probetas adicionadas con polvos no se alteran, aunque se produjo un leve incremento en la resistencia a la flexión, fenómeno que no se manifestó en los ensayos de compresión. Esto se atribuye a que los

fenómenos "de poro", por pequeños que sean, se ponen de manifiesto en las zonas traccionadas.

Se produjo un retardo en el comienzo de fragüe en todas las probetas que contenían polvo y este retraso aumentaba levemente con el incremento de la relación agua/cemento y el porcentaje de adición. Esto se atribuyó a la presencia de ZnO en el polvo.

El estudio petrográfico revela un incremento en la carbonatación y en la porosidad del mortero a medida que aumenta el contenido de polvo de acería.

Los ensayos de lixiviación permitieron identificar elementos liberados al medio tales como V, Ni, Cr, Cu, Zn, Fe, As y Cd. El aumento de la cantidad de elementos lixiviados de las probetas con adición de polvo se debe, a su movilidad intrínseca y al incremento de la permeabilidad a medida que progresa el proceso químico.

Es necesario realizar mayor cantidad de ensayos a fin de evaluar la movilidad de los elementos involucrados para poder predecir el comportamiento que tendrán concretos con polvos en el tiempo. Este ensayo permitirá evaluar el período de degradación de los morteros y/o concretos con el transcurso del tiempo.

Si bien en este trabajo se analizó el comportamiento de las probetas enteras, deberán realizarse ensayos con las mismas, trituradas a diferentes granulometrías ya que la lixiviación dependerá de la superficie expuesta a la acción de los fluidos involucrados.

Es importante destacar que los morteros o concretos elaborados con estos polvos deberían estar identificados, para evitar que al ser reciclados y expuestos a condiciones de lixiviación, puedan liberar los elementos contaminantes que encierran.

5 Agradecimientos

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

Referencias

- Domínguez E y Ullmann R, 1996, Ecological bricks made with clays and steel dust pollutants, Applied clay science, vol 11, pp. 237-249.
- ICDD, 1993, International centre for diffraction data, Mineral powder diffraction file, Databook.
- IRAM 1612, 1982, Instituto de racionalización argentino de materiales, Cemento Portland, Determinación de consistencia de pasta normal.
- IRAM 1622, 1973, Cemento Portland, Método de determinación de la resistencia a la compresión y flexión.
- IRAM 1633, 1965, Arena natural.
- Klich I, Batchelor B, Wilding L y Drees L, 1999, Mineralogical alterations that affect the durability and

metals containment of aged solidified and stabilized wastes. Cement and Concrete Research, vol 29, pp. 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.