

Aprovechamiento de Residuos de la Depuración del Carbón Mineral: Obtención de Adiciones Puzolánicas para el Cemento Portland

Loreley B. **Beltramini**, Mariano L. **Suarez**, Anabela **Guilarducci**, María F. **Carrasco**, Rudy O. **Grether**
CECOVI - Centro de Investigación y Desarrollo para la Construcción y la Vivienda
Facultad Regional Santa Fe - Lavaise 610 (S3004EWB) Santa Fe - Argentina
Tel: +54 342 4601579 - 2390 - Fax: 4690348
mcarrasc@frsf.utn.edu.ar

RESUMEN - Este trabajo resume experiencias realizadas para evaluar la factibilidad de uso de residuos de la depuración del carbón provenientes de la mina de Río Turbio (Argentina) como adición al cemento portland. Este residuo, denominado estéril, constituye entre un 40 y un 60 % del carbón en bruto y se estima que en los próximos 10 años el acopio de residuos se incrementará en 870.000 toneladas.

Se realizó la caracterización del residuo mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica, y se estudió la influencia que tiene la inclusión de este residuo, en estado natural y activado térmicamente, en morteros elaborados con reemplazos parciales de 10 y 20% de cemento.

Los resultados obtenidos indican que, luego de un apropiado tratamiento térmico el residuo desarrolla actividad puzolánica y permitiría obtener cementos mezcla con un aceptable comportamiento en el estado fresco y endurecido.

Palabras claves: carbón mineral, residuos, activación térmica, adiciones puzolánicas, cemento portland.

Utilization of Wastes from Purification of Mineral Coal: Obtaining Pozzolanic Admixtures for Portland Cement

SUMMARY - This paper summarizes experiences intended to evaluate possibilities of re-use for coal wastes from a coal mine in Río Turbio (Argentina) as cement portland admixture. This waste, called "esteril", constitutes approximately 40 to 60 % of bulk coal and it is estimated that, in the next 10 years, the stored waste will be increased in about 870000 tones.

Wastes were characterized by X-Ray Diffraction and Scanning Electron Microscopy and it was studied the influence of incorporation of this waste, both in natural and thermally activated, in mortars elaborated with 10 and 20 % of cement replacement.

Obtained results show that, after specific thermal treatment, wastes under study develop pozzolanic activity permitting to generate blended cements with acceptable behavior in fresh and hardened state

Keywords: mineral coal, remainders, thermal treatment, pozzolanic admixtures, portland cement

INTRODUCCIÓN

Los residuos industriales son aquellas sustancias u objetos generados por una actividad productiva, de los que la industria debe desprenderse y ocuparse de disponer de manera eficiente. En la actualidad, la tasa de generación de residuos pone en crisis, no solamente a los procesos de producción utilizados sino también al hábitat del planeta. En esta situación existen dos caminos posibles y simultáneos: la reducción en la generación, y la mitigación mediante el fomento de la reutilización y del reciclaje. La reutilización consiste en re-dirigir los materiales residuales hacia nuevos procesos de producción, en lugar de destinarlos a la corriente de descartes. Por otra parte, la disposición final de los desechos industriales es una temática de estudio en permanente desarrollo, en particular en aquellos casos en los que estos residuos pueden resultar potencialmente peligrosos pa-

ra el medio ambiente. En este marco, la técnica de estabilización de los residuos en el seno de matrices cementíceas es una de las técnicas más difundidas, con un nivel de efectividad adecuado para la mayoría de los casos (Passerino et al., 2001).

Los estériles son residuos provenientes de las operaciones de extracción y depuración del carbón mineral que se realiza en la provincia de Santa Cruz, que están constituidos por fragmentos de roca que acompañan las capas de carbón compuestas básicamente por sílice y arcillas de naturaleza caolinítica. El carbón tal cual sale de la mina (carbón bruto), llega a la estación depuradora mediante cintas transportadoras y se descarga sobre zarandas vibratorias con tamices de chapa perforada de 150 mm. En la zaranda se separan las partículas mayores de 150 mm que se conducen a trituradoras de mandíbulas. El carbón bruto es llevado por medio de cintas transportadoras a zarandas que separan el material en dos fracciones, la primera constituida

por partículas mayores a 20 mm y la restante por partículas menores. Las partículas mayores a 20 mm caen en un medio denso, formado por magnetita pulverizada y agua, y se separan por gravitación. El material que flota, compuesto de carbón y una pequeña proporción de residuos, es separado mediante una rascadora. El producto que se hunde en el decantador constituye la fracción gruesa de estériles. Las partículas menores a 20 mm se introducen en un decantador ciclónico que funciona también con un medio denso de magnetita y agua, con la diferencia de que el carbón y residuos que flotan son separados por centrifugación. El material más pesado se elimina por las bocas inferiores del ciclón y constituye la fracción fina de estériles. Estas dos fracciones de estériles son conducidas mediante cintas transportadoras a un acopio a cielo abierto.

La producción proyectada de carbón en bruto procesado mensualmente es de aprox. 12.000 toneladas y, teniendo en cuenta que entre un 40 y un 60 % de éste está constituido por estériles, se estima que en los próximos 10 años el acopio se incrementará en 870.000 toneladas.

A fin de dar solución a la problemática de disposición efectiva de los residuos generados por la explotación y depuración del carbón, así como los generados por la combustión de carbón en usinas termoeléctricas en la localidad de Río Turbio, el CECOVI viene trabajando desde el año 2004. Inicialmente se desarrollaron actividades de investigación de la prefactibilidad de aprovechamiento de estériles, lodos y de cenizas de fondo en el marco del proyecto ANR SC 006/2003 "Estudio para la utilización de residuos de la explotación del carbón de Río Turbio en materiales y elementos constructivos" financiado por la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica y cuya entidad beneficiaria fue la Empresa Municipal de Servicios Mineros de Río Turbio. Posteriormente, el CECOVI continuó profundizando estas investigaciones mediante el desarrollo de proyectos de investigación internos tales como PID UTN 25/084 "Obtención de adiciones minerales a partir de residuos del carbón" y PID UTN 25/102 "Optimización de adiciones minerales para el cemento portland provenientes de residuos de carbón", que abordan la posibilidad de incorporar estériles en la fabricación del cemento portland.

La elaboración del clinker portland produce un elevado consumo de materia prima y de energía y emite entre 730 a 990 kg de CO₂ a la atmósfera por tonelada de material procesado. Es por ello que el hormigón con alto contenido de adiciones se pre-

senta como una solución a los problemas económicos y ecológicos ligados a la producción de cemento y, a la vez, al aumento de desechos provenientes de otras industrias (Bonavetti, 2004).

Los beneficios de contar con adiciones minerales radican en la posibilidad de reducir la cantidad de clinker efectivo en la fabricación del cemento y, como consecuencia, menor cantidad de cemento en un hormigón, pero sin que ello constituya una reducción en la calidad del producto final. Por este motivo, la Norma IRAM 50000 que establece los tipos de cemento para usos generales, permite la incorporación de hasta 20 % de filler calcáreo, 50% de puzolanas y 75% de escoria granulada de alto horno o hasta un 35 % de estas adiciones en forma combinada para obtener un cemento compuesto.

En general, las adiciones que se incorporan al cemento portland, se pueden clasificar en naturales y artificiales según su origen. Las adiciones naturales pueden requerir diversos procesos para ser utilizadas, tales como trituración, clasificación y separación en distintos tamaños de partículas y, en algunos casos, activación térmica. Por su parte, las adiciones artificiales provienen de desechos de otras industrias y pueden o no requerir un proceso posterior para ser utilizadas como adiciones minerales al cemento (Metha and Monteiro, 1993).

Entre otros materiales, las arcillas caoliníticas han sido utilizadas como material puzolánico desde hace varios años y a pesar de la gran competencia con subproductos de otras industrias, continúan siendo muy buenas alternativas como adiciones minerales para la elaboración de cementos compuestos en muchos países del mundo (He et al., 1995). La obtención de algunas adiciones tales como los metacaolines se realiza por medio del tratamiento térmico de arcillas del tipo de las caolinitas, durante el cual se produce la dehidroxilación y amorfización de éstas (Ambroise et al., 1986). Por otra parte, el uso de estériles, como reemplazo de la fracción de arcilla en la fabricación del cemento, es una alternativa probada. Contribuye con los requerimientos energéticos de los procesos (ya que es posible una reducción en el consumo energético en la fabricación de una misma cantidad total de cemento) y además, proveen la alúmina, sílice y hierro necesarios para la formación de compuestos cementíceos (Gutt and Nixon, 1979); ante lo cual se plantea la posibilidad de emplear los estériles como adición mineral para el cemento Portland.

Para ello, en el presente trabajo, en primera instancia, se lo utilizó en estado natural sometiéndolo sólo a un proceso de molienda y posteriormente, a partir de los resultados obtenidos, se evaluó este residuo activado térmicamente.

MATERIALES Y METODOLOGÍA

Características de los materiales

Los materiales utilizados fueron un cemento portland sin adiciones (CPN, IRAM 50000), con categoría resistente CP40 ($f'c > 40$ MPa a 28 días ensayados sobre prismas de morteros ISO-RILEM) identificado como CP0 y residuos de la depuración del carbón mineral en estado natural (EN) y tratados térmicamente (EC) molidos a diferentes finuras. En una primera instancia se trabajaron muestras de estéril en estado natural EN (secado previamente en estufa a 100 °C) molidas manualmente en mortero hasta obtener un tamaño máximo de partículas de 150 μm . Luego, en base a lo expresado en la bibliografía consultada (Ambroise et al., 1986) (Gutt and Nixon, 1979) (Mejía de Gutierrez et al.), se prepararon muestras EC1 y EC2 de estéril tratado térmicamente a 600 y 800 °C, respectivamente, durante una hora y enfriados rápidamente al aire en un ambiente a 20 ± 2 °C. El material así obtenido fue sometido a molienda manual hasta un tamaño máximo nominal de 150 μm (tamiz N° 100). Finalmente, se prepararon muestras EC3 a partir de estériles tratados a 600 °C durante 3 horas, enfriados rápidamente al aire en un ambiente a 20 ± 2 °C, y llevados hasta un tamaño máximo nominal de 75 μm con un molino de anillos Pulverisette 9 (shatter box) Fritsch. Las muestras de EC3 sufrieron una notoria variación de color desde gris oscuro en crudo, a marrón claro en el material tratado térmicamente, que puede estar relacionada con la pérdida del contenido de carbón de las muestras naturales que es del 21,2 %. Si bien es sabido que con procesos de molienda que lleven a las partículas a tamaños por debajo de 5 μm permiten obtener materiales altamente reactivos (Lima Souza and Dal Molin, 2005), en este caso restricciones de equipamiento impidieron generar fracciones menores de 75 μm . Las características de estos materiales se resumen en las Tablas 1 y 2.

Se llevaron a cabo análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) sobre los estériles en estado natural. Las partículas presentan, en general, morfologías no uniformes con presencia de planos cristalinos de corte, aristas y ángulos. Las partículas más grandes resultan de la unión de otras más pequeñas, constituyendo aglomerados (Figura 1). En las Figuras 2 y 3 se presentan los diagramas de difracción de rayos X (DRX) correspondientes a los materiales utilizados en la investigación.

Composición Química	Material				
	CPO	EN	EC1	EC2	EC3
SiO ₂	21.66	62.43	59.96	59.47	59.42
Al ₂ O ₃	4.47	27.21	26.99	27.58	26.44
FeO	5.76	1.99	3.55	3.79	3.98
CaO	65.90	0.90	1.97	1.40	1.66
MgO	1.61	3.32	3.29	3.44	3.53
SO ₃	1.71	0.34	0.67	0.41	0.52
K ₂ O	1.69	0.85	1.03	1.10	1.27
Na ₂ O	0.15	2.23	1.66	1.82	2.18
C	---	19.67	12.4	7.71	5.41
P x C	2.69	21.17	11.72	7.04	5.02

Tabla 1. Composición química de los materiales

Propiedades Físicas	Material				
	CPO	EN	EC1	EC2	EC3
Densidad [g/cm^3]	3.33	2.38	2.46	2.51	2.59
Finura Blaine [m^2/kg]	356	N/D	N/D	N/D	711
Retenido sobre #75 m [%]	0.22	25	37	45	1.95
Retenido sobre #45 m [%]	1.00	N/D	N/D	N/D	12.32

Tabla 2. Propiedades físicas de los materiales

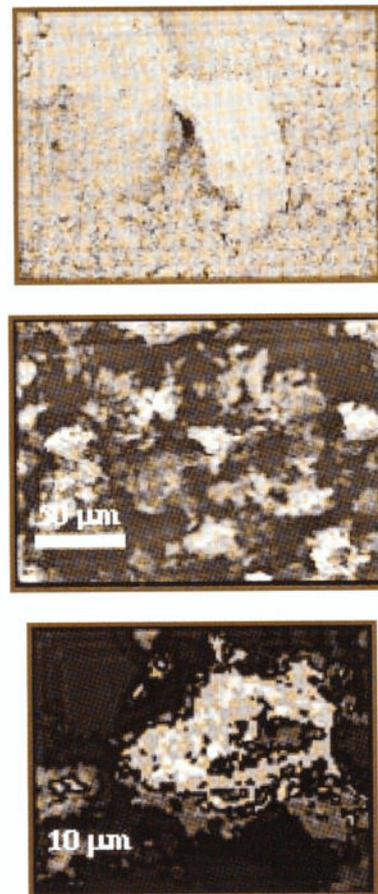


Fig. 1. Micrografías SEM de los estériles

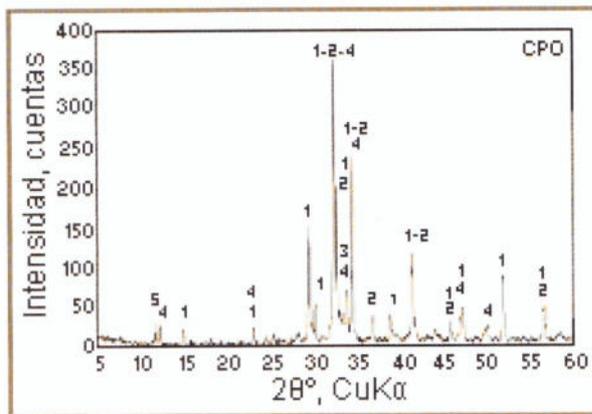


Fig. 2. Diffractograma del CP0: 1) silicato tricálcico [C₃S]; 2) silicato bicálcico [C₂S]; 3) aluminato tricálcico [C₃A]; 4) ferroaluminato tetracálcico [C₄AF]; 5) yeso [CSH₂]

Estudios sobre pastas de cemento

Se elaboraron pastas con reemplazos parciales de cemento portland por estériles molidos en porcentajes variables. Sobre estas pastas se evaluó la cantidad de agua necesaria para obtener pasta de consistencia normal (IRAM 1612) y las modificaciones en el tiempo de fraguado ocasionadas por la incorporación de la adición (IRAM 1619). Se evaluó la actividad puzolánica del material activado térmicamente por vía química. Este ensayo consiste en la comparación de la cantidad de hidróxido de calcio que contiene una disolución acuosa en contacto con una pasta hidratada, con la isoterma de solubilidad de hidróxido de calcio en una disolución alcalina.

Estudios sobre morteros de cemento

La resistencia a compresión se evaluó sobre morteros elaborados con CP0 y reemplazos parciales de EC3 (0; 10 y 20 %), con una relación agregado (arena silícea, IRAM 1633): material cementante de 3. La relación agua/material cementante (a/mc) se mantuvo constante e igual a 0.50. Sobre estos morteros se realizó el ensayo de fluidez (IRAM 1570). Para esta evaluación se utilizaron probetas de 40 x 40 x 160 mm de acuerdo a la norma IRAM 1622 a edades de 2, 7, 28 y 90 días y la cantidad de agua no evaporable se determinó de acuerdo al procedimiento propuesto por Powers (Powers, 1949). Este valor se utilizó para estimar el progreso de la reacción de hidratación, asumiendo que la totalidad del estéril EC3 incorporado es capaz de reaccionar para producir silicato de calcio hidratado (CSH).

La puzolanicidad por vía mecánica se evaluó sobre morteros de igual relación agregado: material y relación agua/material cementante (a/mc). El material cementante se preparó incorporando 29 % de EC3 y 71 % de CP0, de acuerdo a las indicaciones

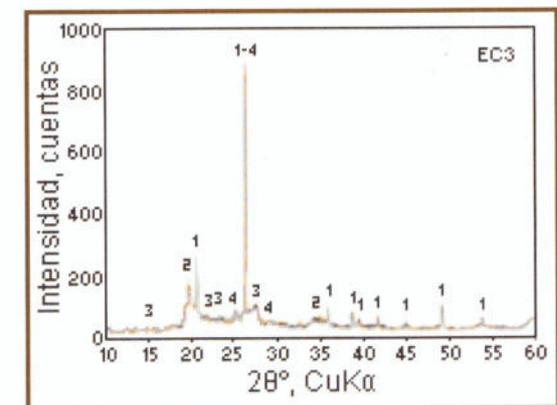
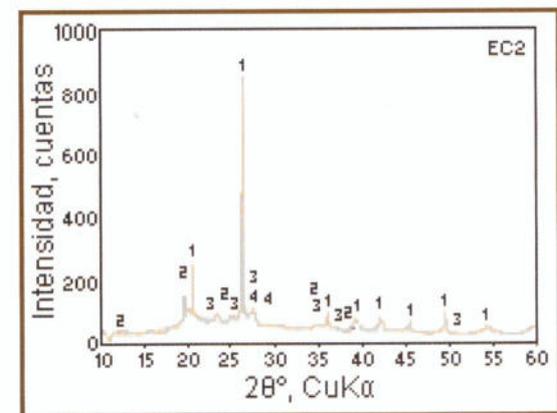
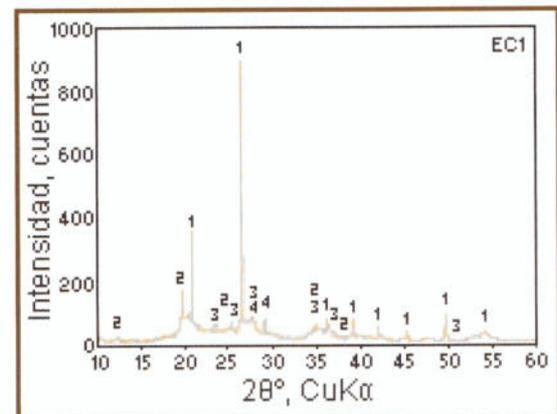
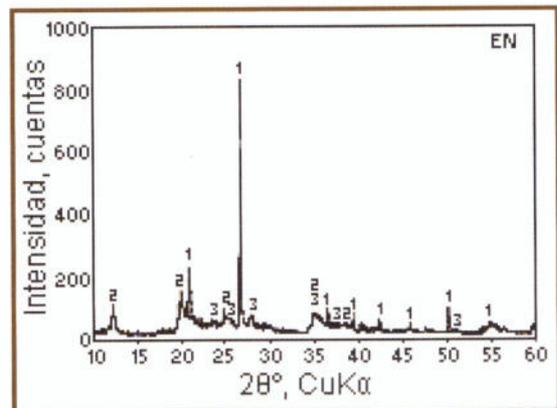


Fig. 3. Diffractogramas de las muestras de estéril: 1) cuarzo [SiO₂]; 2) caolinita [Al₂Si₂O₅(OH)₄]; 3) sanidina [(K, Na)(AlSi₃)O₈]; 4) davanita [K₂TiSi₆O₁₅]

de la norma IRAM 1654. Se utilizaron probetas de 40 x 40 x 160 mm y se ensayaron a la edad de 28 días.

La contracción por secado de los morteros elaborados con CP0 y reemplazos parciales de EC3 (0; 10 y 20 %), con una relación agregado: material cementante de 2.75; se evaluó sobre probetas prismáticas de 25 x 25 x 285 mm de acuerdo a la norma IRAM 1651-II. La fluidez de los morteros se mantuvo en 110 ± 5 % (IRAM 1570); la relación agua/material cementante resultó variable entre 0.50 y 0.52. Durante las primeras 24 horas las probetas permanecieron en los moldes protegidas por un film plástico para evitar la pérdida de humedad, y luego de desmoldadas, se sumergieron 6 días en agua saturada con cal a 20 ± 2 °C. Transcurrido este período, se estacionaron en cámara seca a 20 ± 2 °C y con una humedad relativa de 50 ± 5 %. Las determinaciones de contracción se realizaron cada dos días durante la primera semana de secado, y posteriormente con una frecuencia semanal hasta alcanzar la estabilización de las lecturas. A edades coincidentes con las determinaciones de contracción, las probetas fueron pesadas con una precisión de 0,01 g. A partir de la pérdida de peso experimentada por las probetas se obtuvo la pérdida de agua como consecuencia del secado de las mismas.

La susceptibilidad de los morteros a la fisuración por efecto de la contracción por secado restringida, se evaluó empleando probetas anulares (Shah et al., 1998) (Whiting et al., 2000). Si bien no existen ensayos normalizados, algunos investigadores (Whiting et al., 2000) (Carrasco, 2003) han utilizado probetas anulares como las que se muestran en la Figura 4 para evaluar este comportamiento. En ella, el anillo de acero central, entorno al cual se moldean, restringe las contracciones del mortero y provoca el desarrollo de tensiones de tracción. Los anillos fueron sometidos al mismo tipo de curado que las probetas elaboradas para la evaluación de la contracción por secado. Sobre estos, se determinó el tiempo de la aparición de las fisuras y el ancho de las mismas, con igual frecuencia que la determinación de contracción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las investigaciones se realizaron utilizando los residuos (estériles) en estado natural, por una parte, y tratados térmicamente, por otra. La decisión de evaluar el efecto del tratamiento térmico sobre el comportamiento de estos residuos, se basó en los resultados de la caracterización mineralógica, que indica que se componen principalmente de caolinita, sanidina y cuarzo y de la composición química, que

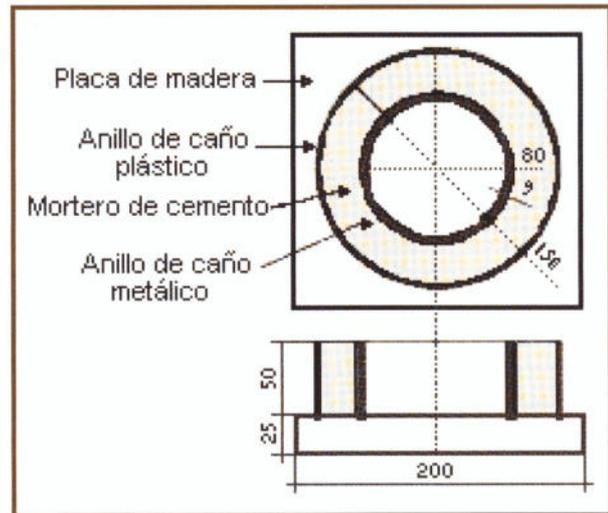


Fig. 4. Esquema de probetas anulares para la medición de contracción restringida.

corresponde aproximadamente con la indicada para metacaolines por otros autores (Rahhal and Talero, 2001)^[1] (Sabir et al., 2001)^[2] (Cabrera and Frías Rojas, 2001)^[3] (Tabla 3). Del análisis químico del estéril natural se observa, en función de los porcentajes de sílice y alúmina, que se trata de un material con predominio de arcilla mineral del tipo de las caolinitas. Ahora bien, la menor relación Al_2O_3 / SiO_2 respecto del valor teórico para las caolinitas puras, condice con un cierto grado de impurificación con cuarzo, que es comparable a valores observados para metacaolines impurificados (Rahhal and Talero, 2001) (Sabir et al., 2001) (Cabrera and Frías Rojas, 2001) (Badogiannis et al., 2005). En el DRX, los picos elevados de cuarzo en relación a los de caolinita confirman esta situación.

Composición Química	Metacaolines			
	M1 ⁽¹⁾	M2 ⁽¹⁾	M3 ⁽¹⁾	M4 ⁽¹⁾
SiO ₂	57.48	73.55	52.10	51.60
Al ₂ O ₃	41.55	23.11	41.00	41.30
Fe ₂ O ₃	0.50	1.19	4.32	4.64
CaO	0.01	0.63	0.07	0.09
MgO	0.00	0.03	0.19	0.16
K ₂ O	---	0.70	---	0.62
Na ₂ O	---	0.07	0.89	0.01

Tabla 3. Composición química de diferentes metacaolines.

La obtención de metacaolines se realiza por medio de un tratamiento térmico de arcillas del tipo de las caolinitas, colocándolas en su estado más reactivo cuando la temperatura de calcinación produce la pérdida de los hidroxilos (dehidroxilación), así como el colapso y la transformación de la estructura cristalina. Las temperaturas para las cuales se verifica este proceso varían entre los 600 y 800 °C, según lo informado por Ambroise et al (Ambroise et al., 1986). Otros autores (Mejía de Gutierrez et al.), indican que

para caolines tratados térmicamente entre 600 y 800 °C se obtienen los valores más elevados de cal fijada cuando se analiza por termogravimetría diferencial.

Para los estériles, mediante análisis por difracción de rayos X, se pudo confirmar que se produjeron cambios en la estructura, revelados por el incremento de la fase amorfa y la aparición, además de los compuestos indicados en la caracterización, de davanita ($K_2TiSi_6O_{15}$). Este efecto puede observarse a partir de la comparación de las gráficas obtenidas para el material en estado natural y tratado térmicamente a diferentes temperaturas (Figura 2). Por otra parte, puede observarse en la Figura 5, la similitud existente entre los difractogramas de EC3 y de un metacaolín puro y otro impurificado con cuarzo (Rahhal and Talero, 2001), lo cual indica una estructura mineralógica similar.

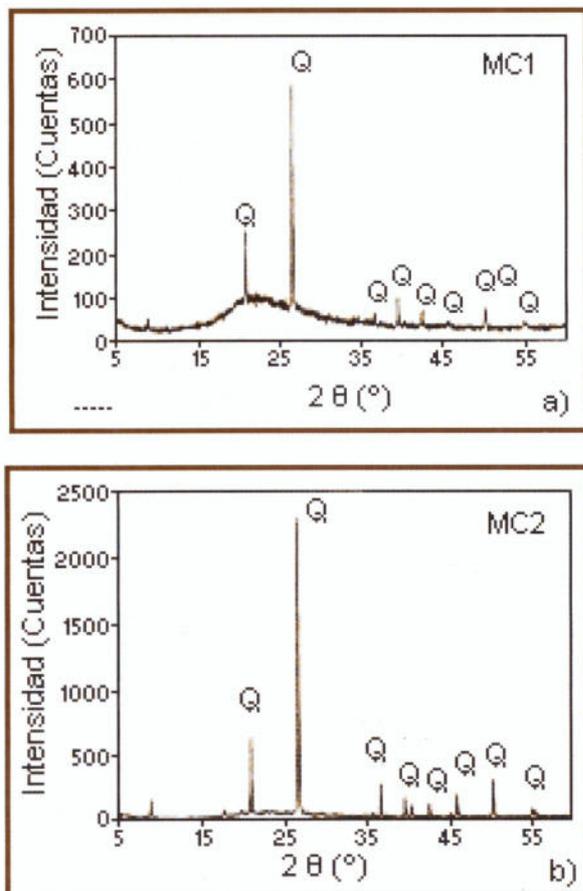


Fig. 5. Difractogramas de otros metacaolines;
 a) metacaolín puro;
 b) metacaolín impurificado con cuarzo ($\approx 50\%$);
 Q = Cuarzo (SiO_2) Extraído de Rahhal and Talero, 2001.

En la Tabla 4 se resumen los resultados obtenidos en los ensayos físicos realizados sobre pastas y morteros con reemplazos parciales de CP0 por estériles en sus diferentes condiciones de tratamiento.

Se realizaron pastas con reemplazos parciales de 10 y 20 % de cemento por estériles, para determinar la cantidad de agua necesaria para alcanzar la consistencia normal (Tabla 4). Se observó un incremento en la demanda de agua a medida que crece el porcentaje de reemplazo, debido al carácter arcilloso del material. Estos resultados son menores que los indicados por Badogiannis et al. (Badogiannis et al., 2005), para pastas con contenidos de metacaolines de 10 y 20 % que resultan de 32.5 y 41 g/100g, respectivamente. Esta diferencia puede explicarse a partir de la menor finura de los estériles EN, EC1 y EC2. Por otra parte, el menor contenido de carbono en los estériles calcinados provoca menores demandas de agua en las pastas, que sólo se ven compensadas por el incremento de finura de los estériles EC3.

Se advierte, a partir de los resultados del ensayo de tiempo de fraguado que el mayor contenido de carbono presente en los estériles EN, tiende a provocar retrasos respecto de los valores registrados para el CP0. Contrariamente, al incorporar 10 % y 20 % de EC3, se reducen los tiempos de fraguado inicial y final, debido al menor contenido de carbono presente en este material y a su mayor finura. No obstante, ninguna de las mezclas superó los límites establecidos por la norma IRAM 50000:2000, de 45 minutos para el inicio del fragüe y de 10 horas para el fin de fraguado.

Posteriormente, se elaboraron morteros y se realizaron ensayos para la determinación de la fluidez de los mismos. Para las muestras EN, no pudieron llevarse a cabo las determinaciones debido a que los morteros sufrieron reducciones drásticas de fluidez que no pudieron ser resueltas aún mediante incrementos en la relación agua/(cemento + estéril). La consistencia de estos morteros resultó poco cohesiva y de fácil granulado, indicando la inconveniencia de su incorporación al cemento. A diferencia de EN, en el caso de los estériles con reemplazos parciales de CP0:EC3 90:10 y 80:20, pudieron obtenerse pastas adecuadas, observándose que a medida que se incrementa el contenido de estériles, la fluidez de los morteros se ve reducida, debido a la mayor demanda de agua de estas mezclas.

La actividad puzolánica del material activado térmicamente se evaluó por vía química. Los resultados obtenidos indican que para reemplazos del 20 % de estériles EC1 y EC2 estudiados se produce actividad puzolánica, dada por la evolución de los puntos representativos desde la zona de sobresaturación a los 7 días, hacia la zona de subsaturación a los 28 días (Figura 6).

Para el estéril EC3, se advierte que para reemplazos

Material	Reemplazo parcial [%]	Demanda de agua [g/100g]	Tiempo de fraguado		Fluidez del mortero [%]
			Inicial [h:m]	Final [h:m]	
CPO	----	25.0	2:40	5:15	114.7
CPO:EN	90:10	27.6	3:14	6:01	----
	80:20	31.0	3:07	5:27	----
CPO:EC1	90:10	26.8	No medido	No medido	No medido
	80:20	27.0	No medido	No medido	No medido
CPO:EC2	90:10	26.2	3:47	6:04	No medido
	80:20	26.4	4:08	6:30	No medido
CPO:EC3	90:10	27.6	2:30	5:30	109.1
	80:20	30.8	1:53	5:15	108.8

Tabla 4. Ensayos sobre los cementos mezclas en estado fresco.

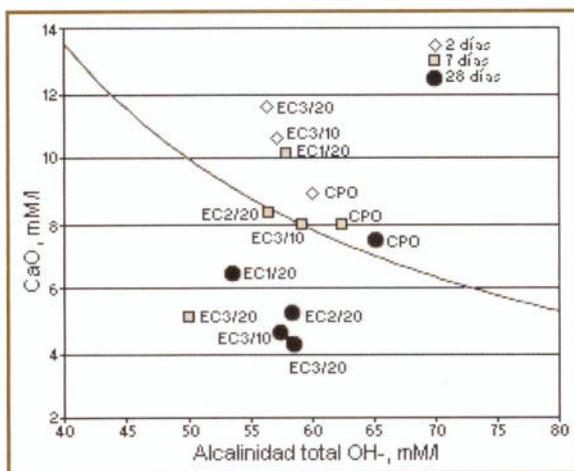


Fig. 6. Evaluación de la puzolanicidad por vía química

del 10 % y 20 % a los 2 días se produce un efecto de estimulación de la hidratación dado por la ubicación de los puntos en zonas muy superiores a la isoterma de solubilidad. Estas mismas mezclas evidencian, a partir de los 7 días un creciente efecto puzolánico a medida que se incrementa el porcentaje de reemplazo, posicionándose los puntos dentro de la zona de subsaturación. Para el CPO, todos los puntos se encuentran por encima de la isoterma de solubilidad para 2, 7 y 28 días.

Se comprobó también mediante ensayos mecánicos indicados por la norma IRAM 1668:1968 la actividad puzolánica del material EC3, resultando mayor que los requisitos establecidos para puzolanas con un valor de 87 %. Estos valores resultan comparables con los obtenidos por otros autores (Fernandez et al., 2003) para puzolanas naturales procedentes de la región sur de nuestro país.

La Figura 7 y la Tabla 5 muestran la evolución de la resistencia a compresión de los morteros. Para el 10 % de reemplazo (CPO:EC3 90:10), los morteros exhibieron una resistencia similar o superior a la del

mortero patrón (CPO) para todas las edades. En lo que respecta al 20 % de reemplazo (CPO:EC3 80:20), hasta los 28 días la resistencia resultó levemente inferior a la del mortero elaborado con CPO, pero esta tendencia se revirtió a los 90 días.

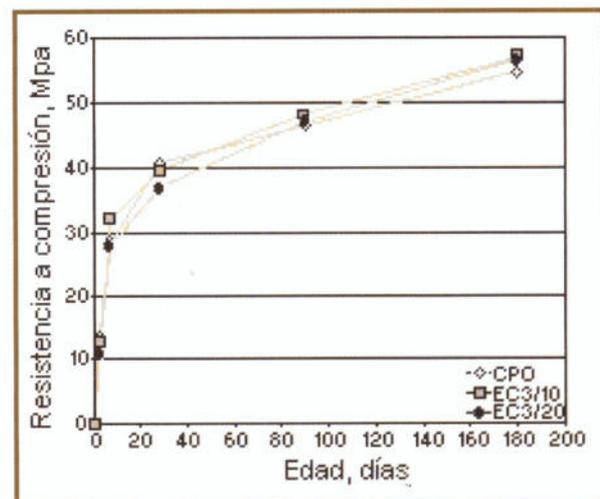


Fig. 7. Evolución de la resistencia a compresión de los morteros

Debido a la menor velocidad de hidratación de los residuos (Segovia et al., 2005), los cementos con esta adición presentan una disminución inicial de la resistencia para los porcentajes de reemplazos más elevados, pues a pesar de que la puzolana ya ha comenzado a reaccionar a los 7 días (Figura 6), el efecto de dilución resulta más importante, tal como lo demuestran los menores valores obtenidos de agua no evaporable (Tabla 5) y de volumen de productos de hidratación estimado para morteros elaborados con reemplazos parciales de cemento por EC3. Este efecto de dilución se da a causa del aumento de la relación (a/c) efectiva o relación (agua/material capaz de generar CSH) originada por el reemplazo parcial de CPO por EC3 (Bonavetti et al., 2003).

Con el avance de la hidratación y la mayor reacción de la puzolana se produce una microestructura más densa por el consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y la generación de silicato de calcio hidratado (refinamiento de granos y poros). Este efecto permite que, a pesar de que se incremente el contenido de residuo, no se verifiquen disminuciones significativas del agua químicamente combinada y de la resistencia a compresión (Tabla 5) (Badogiannis et al., 2005). No obstante, no se han observado diferencias significativas en los valores obtenidos de absorción de agua para los morteros elaborados con CP0, 10 % y 20 % de EC3, respectivamente.

Material	CPO	CPO:EC3 90:10	CPO:EC3 80:20
Resistencia a la compresión [Mpa]			
2 días	29.50	28.60	25.30
7 días	42.80	40.30	36.00
28 días	47.10	48.10	47.80
90 días	53.70	54.70	52.10
180 días	54.70	56.90	56.60
Absorción de agua [%]			
2 días	8.90	9.46	9.90
7 días	9.20	9.30	9.50
28 días	7.40	7.60	8.00
90 días	8.60	8.30	9.00
180 días	8.36	8.65	8.81
Contenido de agua no evaporable [%]			
2 días	13.80	13.40	13.20
7 días	17.30	17.10	16.90
28 días	17.60	17.10	17.10
90 días	19.60	19.50	19.10
180 días	19.50	19.80	20.00
Estimación de productos de hidratación [cm ³]			
2 días	155.10	135.50	118.70
7 días	193.30	171.90	151.00
28 días	197.80	196.20	197.00
90 días	220.30	223.60	220.10
180 días	218.00	225.90	231.70
Contracción por secado [m ³ /m]			
7 días	311	355	544
28 días	627	722	984
150 días	965	1026	1236
Pérdida de agua [%]			
7 días	2.70	2.80	3.90
28 días	4.30	4.50	5.40
150 días	6.10	6.40	6.70

Tabla 5. Propiedades de los morteros

En la Figura 8 se observa la evolución de la contracción por secado hasta la edad de 300 días. En las tres curvas, la estabilización de la contracción se produce a edades cercanas a los 150 días de secado, incrementándose los valores de contracción final de los morteros con el porcentaje de reemplazo. La Tabla 5 muestra que para los morteros confeccionados con 10 % de reemplazo de cemento se registran valores, a 7 y 28 días, 15 % mayores a los

del patrón. Ese defasaje se reduce hasta un 6 % para los 150 días de secado. En los morteros con 20 % de reemplazo de cemento, los valores resultan muy superiores a los del patrón, con un defasaje inicial a 7 días de 75 %, que se reduce a un 57 % a 28 días y hasta un 28 % para la estabilización (150 días).

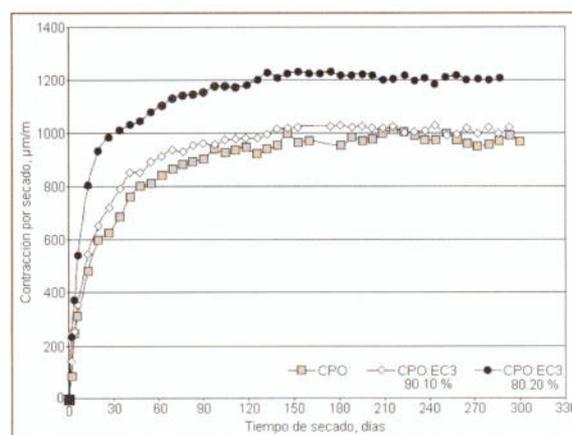


Fig. 8. Evolución de la contracción por secado de los morteros

Además, puede apreciarse que, en todos los casos, durante los primeros 28 días de secado se producen las mayores deformaciones, superándose el 50 % de la contracción final. En el mortero patrón, la contracción a 28 días toma valores cercanos al 65 % de la contracción final, mientras que para los morteros con reemplazos parciales de 10 y 20 % de CP0 por EC3, se registran valores del 70 y 80 %, respectivamente. Estos valores evidencian una velocidad de contracción a edades tempranas del mismo orden que para el patrón para los morteros elaborados con reemplazos del 10 % y superiores al patrón para los elaborados con reemplazos del 20 %. Las velocidades de contracción de las mezclas hasta los 28 días de secado resultan de 215, 230 y 305 $\mu\text{m}/\text{m}$ por día; para el mortero patrón; el cemento con 10 % de reemplazo y el cemento con 20 % de reemplazo, respectivamente.

La mayor demanda de agua de los cementos mezcla y la menor velocidad de reacción de EC3, que provocan incrementos en las relaciones a/mc y a/c efectiva de los morteros confeccionados con cementos mezcla se relacionan con una mayor deformabilidad de los morteros y con la estructura más abierta de la pasta por lo que resulta lógico que se produzca una mayor y más rápida contracción por secado a edades tempranas (Carrasco et al., 2006). Por otra parte, a partir de los resultados de los ensayos de agua combinada, puede advertirse que los cementos mezcla empleados alcanzaron, para edades avanzadas, un grado de hidratación mayor que el cemento patrón (0.97; 0.99 y 1.00 para 0, 10 y 20 %, respectivamente). Consecuentemente, y a sabiendas

que las mayores deformaciones son provocadas por la pérdida del agua contenida en los poros del CSH, se observa, para estos cementos, mayores valores para la pérdida de agua y contracción final (Bonavetti and Rahhal, 1997) (Ding and Li, 2002). No obstante, aunque la evaluación del efecto de la adición incorporada al cemento sobre el desarrollo de la contracción por secado resulta importante, estos ensayos no brindan información suficiente para determinar si los morteros elaborados pueden fisurarse por efecto de la restricción impuesta a estas deformaciones, aspecto relevante para la durabilidad de las estructuras civiles. La fisuración por contracción restringida es un proceso muy complejo y no depende sólo del valor y de la velocidad de desarrollo de la contracción por secado, sino también de la resistencia a tracción del material, de la relajación de tensiones y el grado de restricción impuesto a las deformaciones (Shah et al., 1998). En este sentido, los resultados indican que a medida que se incrementa el contenido de EC3 por encima del 10 %, se reduce el tiempo de secado necesario para la aparición de la primera fisura. Así es que, tanto para el mortero patrón como para el confeccionado en base a los cementos con 10 % de reemplazo por adición, las primeras fisuras se produjeron a los 28 días de secado en cámara seca, mientras que para los morteros elaborados con cementos con reemplazos del 20 % de EC3, éstas se observaron a los 13 días. Los tiempos de fisuración registrados para estos cementos resultan comparables con lo informado por otros autores (Carrasco, 2003) para morteros con 0, 6, 15 y 37 % de reemplazo de cemento por escoria, en que la fisuración se produjo a partir de los 63, 63, 23 y 13 días de secado, respectivamente. Esta similitud puede explicarse a partir del comportamiento de las adiciones hidráulicamente activas, que tiende a incrementar la magnitud de las deformaciones debido a un mayor volumen de CSH y una mayor relación a/c efectiva (Mindess and Young, 1981).

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos con incorporaciones de hasta 20 % de estériles en reemplazo de cemento portland, puede concluirse que:

- La incorporación al cemento del residuo en estado natural, posee un efecto perjudicial ya que el incremento en la demanda de agua resulta excesivo y, por lo tanto, se descarta esta alternativa de aplicación.

El residuo térmicamente activado muestra un consumo de agua que se mantiene dentro de límites tolerables y no presenta signos de aceleración o retar-

do del fragüe significativos, lo que constituye un comportamiento físico aceptable. Los ensayos de puzolanidad informan que el material calcinado presenta este tipo de actividad, es decir, podría utilizarse como una adición hidráulicamente activa.

- La evolución de la resistencia a compresión evaluada en morteros y del contenido de agua combinada confirman el carácter puzolánico de EC3; la resistencia a compresión alcanzando valores del orden de las muestras patrón o incluso mayores, y el agua combinada, indicando que el Ca(OH)_2 está siendo consumido para generar CSH.
- La incorporación de EC3 produce un aumento en el desarrollo de la contracción durante los primeros días de secado a medida que se incrementa el porcentaje de adición incorporado, pudiendo justificarse por la aceleración de las reacciones de hidratación y la mayor relación a/c efectiva. El empleo de adiciones en forma conjunta o aislada incrementa la contracción inicial del hormigón debido fundamentalmente al efecto filler y al aumento de la relación a/c efectiva.
- Los valores de contracción por secado de los morteros se encuentran muy por debajo del límite establecido en la norma IRAM 50000:2000, de 0.15 % (1500 $\mu\text{m/m}$) a los 28 días de secado.
- Los morteros elaborados con distintos contenidos de EC3 se han fisurado debido a la restricción de la contracción por secado, mostrando una influencia negativa para contenidos de adición a partir del 20%.

Estos resultados demuestran la factibilidad técnica de aprovechamiento de los estériles de la depuración del carbón mineral como adiciones puzolánicas para el cemento portland, permitiendo efectuar la disposición eficiente de grandes volúmenes de residuos, con el consiguiente beneficio para la comunidad de Río Turbio. No obstante, es necesario profundizar las investigaciones en relación a las características óptimas del proceso de fabricación de esta adición como ser los requerimientos de energía necesaria (en la calcinación y molienda) para su activación y sus implicancias económicas.

AGRADECIMIENTOS

La concreción de este trabajo fue posible gracias a la financiación de la Agencia Nacional para la Promoción Científica y Tecnológica y de la Empresa Municipal de Servicios Mineros de Río Turbio, así como a la desinteresada colaboración del Centro de Desarrollo y Tecnología de Materiales (DEYTEMA) de la Facultad Regional San Nicolás y del Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica (LEMIT).

BIBLIOGRAFÍA

- Passerino C., Grether R., Ulibarrie N., Puga R., Marucci N., "Experiencias de empleo de residuos de una industria metalmeccánica en mezclas cementíceas", Memorias de 14^o Reunión Técnica de la Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón, Olavarría, Argentina, 24 al 26 de Octubre de 2001, Tomo II, 61-69, (2001).
- V. Bonavetti, "Hormigones con alto contenido de adiciones" "Hormigones especiales", Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón, Argentina, 97-141, (2004).
- P. Metha, P.J. Monteiro, "Concrete structure, properties and materials", Prentice Hall, USA, 271-289, (1993).
- He C., Osbaeck B., Makovicky E., "Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: activation, reactivity assessments and technological effects", Cement and Concrete Research 25, 8, 1691-1702, (1995).
- [5] Ambroise J., Murat M., Pera J., "Investigations on synthetic binders obtained by middle-temperature thermal dissociation of clay minerals", Silicates industries, 99-107, (1986).
- Gutt W., Nixon P. J., "Use of waste materials in the construction industry" en Analysis of RILEM Symposium by Correspondence, Matériaux et Constructions 12, 70, 265-306, (1979).
- Mejía de Gutierrez R., Torres J., Silva J., Delvasto S., "Desempeño de morteros y concretos adicionados con metacaolín", Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas, Universidad Politécnica de Madrid.
http://www.minas.upm.es/catedra-anefa/Consultas/MEJIARuby_IVIBERMAC.pdf
- Lima Souza P., Dal Molin D., "Viability of using calcined clays, from industrial by-products, as pozzolans of high reactivity", Cement and Concrete 10, 35, 1993-1998, (2005).
- T.C. Powers, "The non evaporable water content of hardened portland – cement paste. Its significance for concrete research and its method of determination", ASTM Bulletin, 68 -75, (1949).
- Shah S., Weiss W. J., Yang W., "Shrinkage cracking – Can it be prevented?", Concrete International 4, 20, 51-55, (1998).
- Whiting D. A., Detwiler R.J., Lagergren E. S., "Cracking tendency and drying shrinkage of silica fume concrete for bridge deck applications", ACI Materials Journal 97, 1, 71-77, (2000).
- Carrasco, M.F., "Contracción por secado en cementos con adición de filler calcáreo y escoria granulada de alto horno", Revista Hormigón, 39, 7-16, (2003).
- Rahhal V., Talero R., "Estudio de la influencia de las adiciones silíceas y alumináceas al cemento Pórtland", en Memorias de 14^o Reunión Técnica de la Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón, Olavarría, Argentina, 24 al 26 de Octubre de 2001, Tomo I, 115-112, (2001).
- Sabir B.B., Wild S., Bai J., "Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review", Cement and Concrete Composites, 23, 6, 441-454, (2001).
- Cabrera J., Frías Rojas M., "Mechanism of hydration of the metakaolin-lime-water system", Cement and Concrete Research 31, 2, 177-182, (2001).
- Badogiannis E., Kakali G., Dimopoulou G., Chaniotakis E., Tsvivilis S., "Metakaolin as a main cement constituent. Exploitation of poor Greek kaolins", Cement and concrete composites, 27, 2, 197-203, (2005)
- Fernández J., Knop M., Brown S., Batic O., "Un estudio alternativo para determinar la reactividad de puzolanas de la zona de la provincia de Neuquén", Memorias de 15^o Reunión Técnica de la Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón, Santa Fe - Argentina, 21 al 24 de Octubre 2003, publicado en CD, (2003).
- Segovia M., Hillar P., Zocco C., Carrasco M.F., Viozzi J., Fernández D., "Estudio para el aprovechamiento de residuos de la explotación de carbón de Río Turbio en el ámbito de la ingeniería vial", Memorias de Tercer Encuentro PROCQMA, Córdoba – Argentina, 21 y 22 de abril de 2005: publicado en CD ISBN 950-42-0055-9, (2005).
- Bonavetti V.L. , Menéndez G., Donza H., Cabrera O., Irassar E.F., "Limestone filler cement in low w/c concrete: A rational use of energy", Cement and Concrete Research, 33, 6, 865-871, (2003).
- Carrasco M.F., Bonavetti L.V., Irassar E.F., "Evolución de la contracción por secado en morteros elaborados con cementos multicomponentes", Revista Hormigón 42, 31-47, (2006).
- Bonavetti V.L., Rahhal V., "Morteros de cemento portland con adición de filler calizo", Revista Hormigón, 30, 37-48, (1997).
- Ding J., Li Z., "Effects of metakaolin and silica fume on properties of concrete", ACI Materials Journal, 99, 4, (2002).
- S. Mindess, J. Young, "Concrete", Prentice. Hall, Inc., USA, 194-197, (1981).