

NOVEDADES EN EL RECICLADO DE MATERIALES EN EL SECTOR DE LA CONSTRUCCIÓN: ADICIONES PUZOLÁNICAS

*Frías, M.(1), Sánchez de Rojas, M.I.(1), Rodríguez, O.(1)**

(1)Instituto Eduardo Torroja (CSIC), Madrid, España

()olgarodriguez@ietcc.csic.es*

1. INTRODUCCIÓN

Debido al endurecimiento de la normativa medioambiental en todo el mundo, y concretamente en la Unión Europea, es necesario que se produzcan cambios, sobre todo en las industrias, que necesitan adaptar sus procesos industriales para poder cumplir dicha normativa. A este endurecimiento de la normativa se suma el aumento del interés social acerca del medioambiente.

La generación de residuos ha aumentado considerablemente en los últimos años, existiendo una clara correlación entre la riqueza de un país y su producción de residuos. Anualmente, se producen en la Unión Europea 2.000 millones de toneladas de residuos, cantidad que aumenta cada año en un porcentaje aproximado del 10%. Sin embargo, existe la posibilidad de incorporar estos residuos, sobre todo los industriales, en los procesos productivos de las industrias, hecho que además de suponer un ahorro económico, supone un beneficio medioambiental, que ayudará a que se cumpla la normativa vigente referente al medioambiente.

Dentro de la amplia gama de industrias presentes en nuestro país, una de las que presenta una mayor capacidad de absorber distintos residuos y subproductos industriales es la industria cementera que, desde hace años, está incorporando estos materiales en las diferentes etapas de su proceso de producción.

Centrándonos en la industria cementera, principalmente incorpora residuos como materias primas, como combustibles o bien como adiciones al clinker Pórtland. Durante el año 2006 (últimos datos estadísticos disponibles) se emplearon aproximadamente 6 millones de toneladas de residuos como materias primas, se utilizaron 296.000 toneladas como combustibles alternativos, y por último, se usaron 3,7 millones de toneladas de residuos como adiciones al clinker (Oficemen).

Las adiciones al clinker se usan para mejorar algunas propiedades del mismo. Dentro de las adiciones más empleadas en la industria cementera, cabe destacar el uso de puzolanas. La normativa vigente (UNE-EN 197-1:2000), las recoge como adiciones, e incluye:

- Puzolana natural (P): materiales de origen volcánico o rocas sedimentarias.
- Puzolana natural calcinada (Q): materiales de origen volcánico, arcillas, esquistos o rocas sedimentarias activadas por tratamiento térmico.
- Cenizas volantes (V y W): las cenizas volantes se obtienen por precipitación electrostática o mecánica de partículas pulverulentas arrastradas por los flujos gaseosos de hornos alimentados por carbón pulverizado. Existen dos tipos aceptados por la normativa:
 - Cenizas volante silíceas (V): poseen un contenido en CaO reactivo menor al 10%.

- Cenizas volantes calcáreas (W): con un contenido en CaO reactivo por encima del 10%.
 - o Humo de sílice (D): se origina por la reducción de cuarzo de alta pureza con carbón en hornos de arco eléctrico empleados para la producción de silicio o aleaciones de ferrosilicio, que consiste en partículas esféricas muy finas que contienen al menos un 85% de SiO₂ amorfo.

Además de todas las adiciones puzolánicas permitidas por la normativa vigente, existe una gran variedad de materiales que presentan estas características, sobre todo, ahora que se pretende buscar propiedades adecuadas a las características de los residuos y subproductos industriales generados.

En este sentido, este trabajo se centra en el estudio de tres residuos industriales, como son el cascote cerámico, material de desecho procedente de productos cerámicos, los catalizadores gastados de craqueo catalítico y los lodos de papel procedentes de la industria papelera. Además se realiza un estudio comparativo con dos de los productos puzolánicos normalizados más empleados en la fabricación de cementos comerciales: humo de sílice (D) y ceniza volante silíceo (V).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. MATERIALES

A continuación se describen los materiales empleados:

2.1.1. Humo de sílice

El humo de sílice (HS) empleado en este trabajo es un producto comercial español no densificado.

2.1.2. Ceniza volante

La ceniza volante (CV) usada en esta ocasión es del tipo silíceo, con un contenido en óxido de calcio reactivo por debajo del 10%.

2.1.3. Cascote cerámico

Este material procede de la fabricación de tejas cerámicas. Este material cerámico de desecho, denominado cascote, es una mezcla de diferentes rechazos. El motivo del rechazo puede tener su origen en:

- Roturas y defectos dimensionales, que no afectan a las características intrínsecas del material cerámico.
- Defectos de cocción, por exceso (quemado) o por defecto (crudo), que se dan especialmente en hornos antiguos, que pueden afectar a sus características fisicoquímicas.

Este producto, para su utilización como adición puzolánica al cemento, es sometido a un proceso de trituración y molienda hasta alcanzar la finura idónea (alrededor de 3.500 cm²/g superficie específica Blaine) (Sánchez de Rojas 2001; 2002; 2003; 2006; 2007; Rivera 2001; Marín 2005).

2.1.4. Catalizadores gastados de craqueo catalítico

Los catalizadores gastados de craqueo catalítico en lecho fluidificado (FCC) se generan en las refinerías de petróleo, en el proceso de ruptura de las cadenas hidrocarbonadas de elevado peso molecular, para obtener una mayor cantidad de gasolinas. Durante el uso de estos catalizadores en las unidades FCC, parte de ellos son retirados por tener baja actividad y son sustituidos por nuevos catalizadores, y otra parte se recogen en los precipitadores electrostáticos de las mismas unidades (García de Lomas 2006).

Los dos catalizadores usados en este trabajo FCC “Finos”, recogido en los precipitadores electrostáticos, y FCC “Gruesos”, que es el catalizador sustituido, son suministrados por Repsol YPF.

2.1.5. Lodo de papel calcinado

El lodo de papel se genera durante el proceso de reciclaje de papel a partir de papel recuperado. Concretamente se genera cuando la pasta de papel recuperado se somete a un destintado mediante el uso de cargas minerales, como talco, caolinita, carbonato cálcico, etc. Este lodo de papel es suministrado por Holmen Paper Madrid, S.L.

En trabajos previos (Frías 2004; 2007; Vigil 2007; Frías 2008) se ha demostrado que mediante un tratamiento térmico el lodo de papel posee propiedades puzolánicas. En este trabajo se empleó el lodo de papel calcinado (LPC) a 700°C durante 2 horas.

2.2. MÉTODOS Y TÉCNICAS INSTRUMENTALES

2.2.1. Ensayo de valoración de la actividad puzolánica

El estudio de la actividad puzolánica se realiza mediante un método acelerado, en el que se estudia la reacción del material con una solución saturada de cal en el tiempo. La cal fijada por la muestra (%) se obtiene por diferencia de la concentración de la solución saturada de cal inicial y el CaO presente en la solución en contacto con la muestra, al final de cada período prefijado.

2.2.2. Fluorescencia de rayos X (FRX)

Esta técnica se empleó para la determinación de la composición química de los materiales estudiados. El equipo utilizado fue un espectrómetro de fluorescencia de rayos X modelo PHILIPS PW-1404 con un tubo de escandio/molibdeno a 30 kV y 80 mA (Figura 3.1). La muestra se prepara en pastillas mediante fusión con tetraborato de litio en crisol de platino/oro, para lo que se usa una perladora PERLEX 2.

2.2.3. Difracción de rayos X (DRX)

Las fases minerales presentes en cada una de las puzolanas estudiadas, se determinaron mediante difracción de rayos X. El difractómetro empleado fue un PHILIPS modelo PW-1730, que consta de un generador de alta tensión de 3 kW, un tubo de rayos X con ánodo de Cu, rendija automática de divergencia y monocromador de grafito.

2.2.4. Microscopía electrónica de barrido acoplada a análisis por energías dispersivas de rayos X (SEM/EDX)

Para el estudio de la morfología de las muestras se empleó la microscopía electrónica de barrido acoplada a análisis por energías dispersivas de rayos X. El microscopio utilizado

fue un JROL 5400. Las muestras de polvo se fijaron al portamuestras mediante una lámina biadhesiva de grafito, y posteriormente se metalizaron con grafito.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS DISTINTAS PUZOLANAS

3.1.1. Caracterización química

La composición química de las distintas puzolanas objeto de estudio se realizó mediante fluorescencia de rayos X, además también se acompaña de la pérdida por calcinación (PPC) de estos materiales determinada según la normativa vigente (UNE-EN 196-2). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 1.

A la vista de los resultados obtenidos, se observa como los óxidos mayoritarios en todos los casos son: óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de hierro y óxido de calcio. La puzolana que presenta un mayor contenido de sílice, como cabía esperar, es el humo de sílice. Sin embargo el cascote cerámico también muestra una gran cantidad de este óxido. En los dos catalizadores FCC usados cabe destacar su alto contenido de alúmina, mientras que para el caso del lodo de papel calcinado destaca el óxido de calcio.

Generalmente, los óxidos que más contribuyen a la reactividad de las puzolanas son sílice y alúmina, por lo que a priori cabría esperar que los materiales que presenten una mayor actividad puzolánica sean el humo de sílice y los dos catalizadores FCC, en los que la suma de estos dos óxidos se encuentra por encima del 90%.

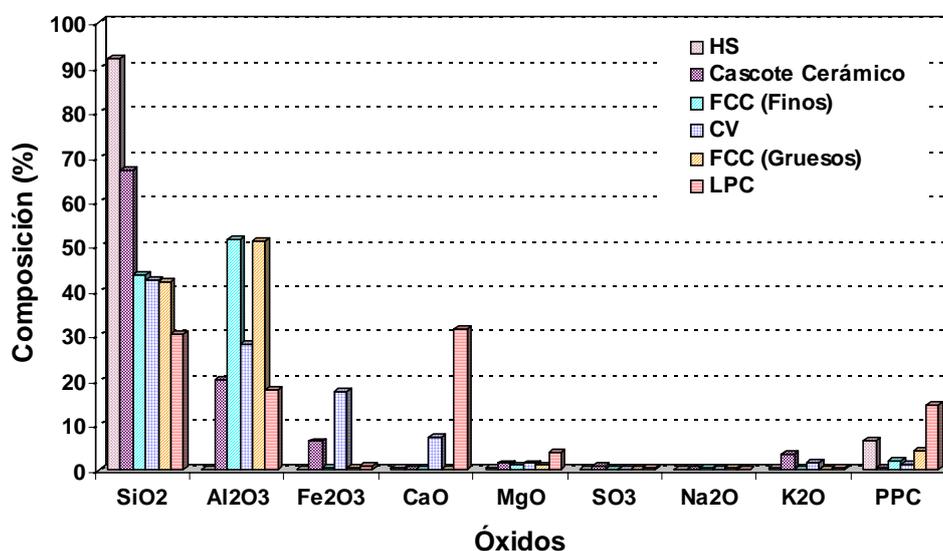


Figura 1.- Composición química de las puzolanas.

Respecto a la pérdida por calcinación, el material que da lugar a una mayor pérdida es el lodo de papel calcinado, debido a su contenido en calcita, como se comprobará posteriormente.

3.1.2. Caracterización mineralógica

En la Figura 2 se presentan los difractogramas de rayos X de todos los materiales analizados: cascote cerámico, lodo de papel calcinado, ceniza volante, FCC "Gruesos", FCC "Finos" y humo de sílice.

La composición mineralógica del cascote cerámico es de cuarzo (Q), moscovita (Mo), microclina (M) y hematite (H), como compuestos cristalinos principales.

Respecto al lodo de papel calcinado, está compuesto por clorita (Cl), talco (T), calcita (Ca), como se indicaba en la pérdida por calcinación, y portlandita (CH), que se forma como consecuencia de la exposición del lodo a la humedad ambiental.

En la ceniza volante se observa la presencia de cuarzo (Q), mullita (Mu), hematite (H) y magnetita (Mg), además de presentar un halo amorfo entre 19 y 35°, que indica la presencia de material amorfo.

En cuanto a los catalizadores, se observa como ambos (Finos y Gruesos) no muestran diferencias significativas. Ambas muestras presentan un alto contenido de material amorfo o poco cristalino, siendo los únicos picos de difracción observados coincidentes con un hidrógeno silicato de aluminio (HAS) y otro compuesto que no ha sido posible identificar cercano a 45° de 2θ.

Por último el humo de sílice, presenta un gran halo amorfo centrado en 22°, debido a su contenido en material amorfo, que es característico de la cristobalita. Únicamente se encuentran como compuestos cristalinos cuarzo (Q) y carburo de silicio (CSi).

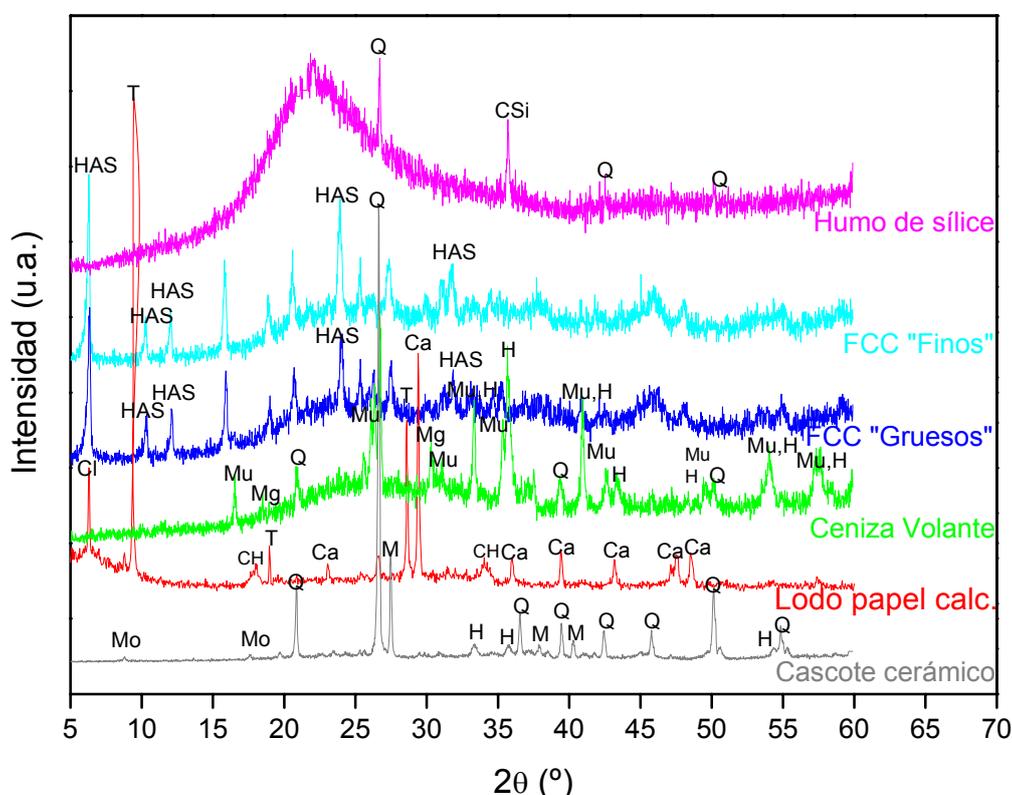


Figura 2.- Difractogramas de rayos X de las puzolanas estudiadas.

3.1.3. Caracterización morfológica

El cascote cerámico (Figuras 5.a y 5.b), procedente de tejas de arcilla cocida, está formado por partículas con bordes angulosos, debido a la procedencia y tratamiento del material, molido hasta obtener el tamaño de partícula deseado.

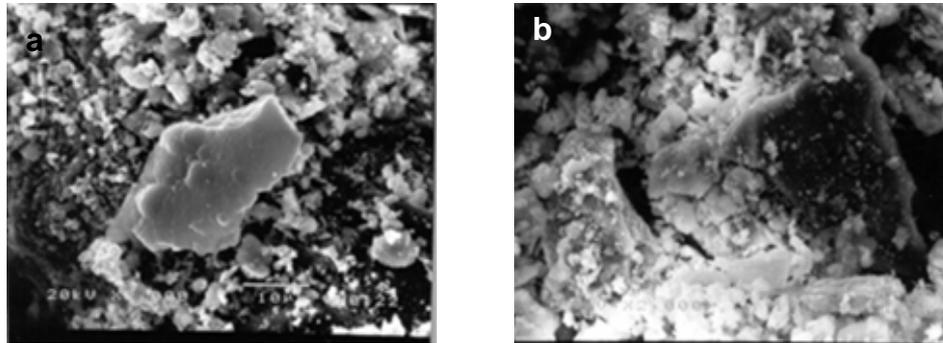


Figura 5.- a) Aspecto del cascote cerámico. b) Partícula de cuarzo.

El lodo de papel presenta el aspecto recogido en la Figura 7.a antes de ser calcinado, que está formado por fibras de celulosa embebidas en agregados cristalinos de diferentes tamaños (entre 200 y 50 μm). Una vez calcinado (Figura 7.b) el lodo de papel presenta una morfología consistente en agregados cristalinos con tamaño variable, filiformes, agrupados, que coexisten con grandes formas hexagonales de apariencia cristalina.

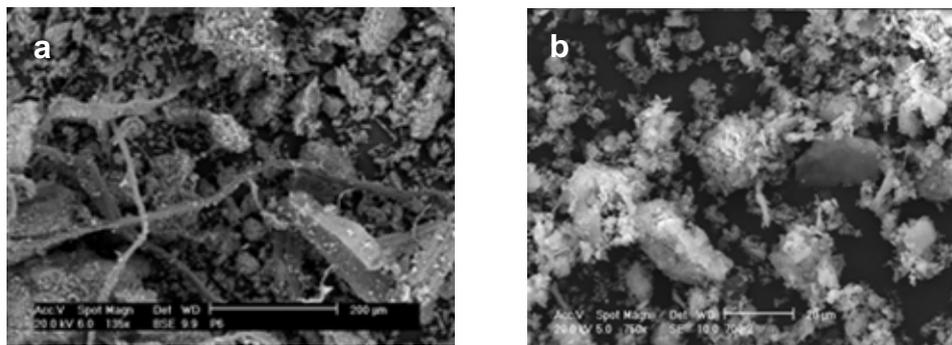


Figura 7.- a) Aspecto del lodo de papel. b) Aspecto del lodo de papel calcinado.

El estudio realizado por SEM en la ceniza volante indica que está formada por numerosas cenosferas y partículas irregulares (Figura 4). Estas cenosferas presentan en su mayoría una superficie lisa, característica de cenizas volantes de bajo contenido en cal. También existen partículas, de gran porosidad, que corresponden a carbón inquemado.

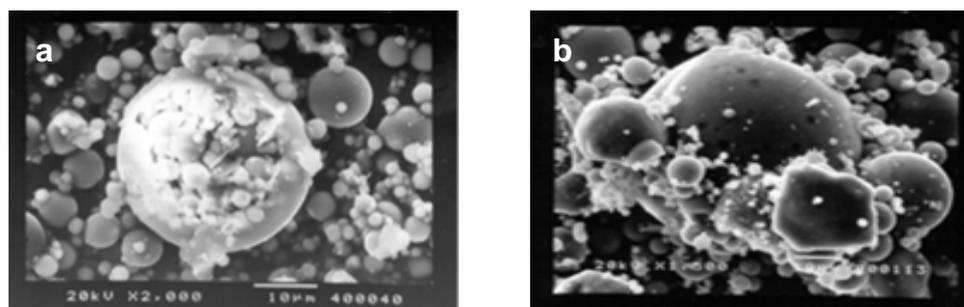


Figura 4.- a y b) Aspecto de la ceniza volante.

Respecto a la morfología de ambos catalizadores FCC, en los dos casos se observa la existencia de partículas esféricas o redondeadas, en el caso del catalizador “Finos” (Figura 6.a) se observa también la presencia de partículas irregulares que probablemente sean esferas rotas. La mayor diferencia entre ambos catalizadores radica en el tamaño de partícula, ya que el catalizador FCC “Finos” presenta un tamaño medio de partícula de 27 μm , mientras que el FCC “Grosos” (Figura 7.b) tiene un tamaño medio de partícula de 75 μm .

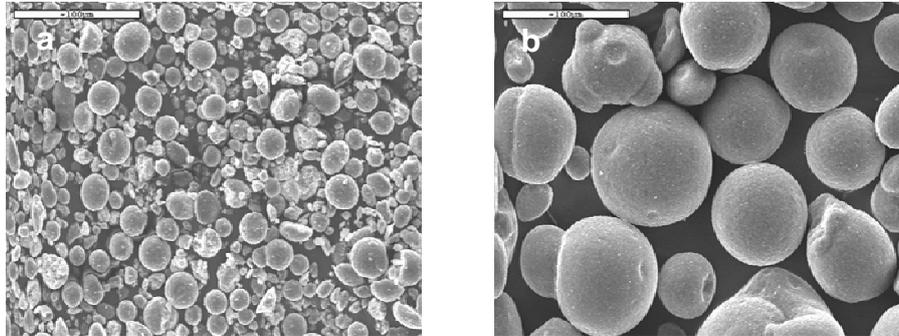


Figura 6.- a) Aspecto del catalizador FCC “Finos. b) Aspecto del catalizador FCC “Grosos”

La morfología del humo de sílice (Figura 3.a) está formada por pequeñas esferas, que varían su tamaño entre 1 a 50 micras, aunque a mayores aumentos se aprecia que dichas esferas están formadas por pequeñas partículas, de tamaños inferiores a 1 micra. Este humo de sílice muestra un cierto grado de condensación, aunque se trate de humo de sílice comercializado como no densificado. El microanálisis de estas partículas indica que están formadas de sílice; existiendo también otras partículas de forma angulosa (Figura 3.b), con alto contenido en Si, que podrían corresponder a carburo de silicio, verificado por difracción de rayos X, y que puede ser responsable del elevado valor de pérdida por calcinación de este producto.

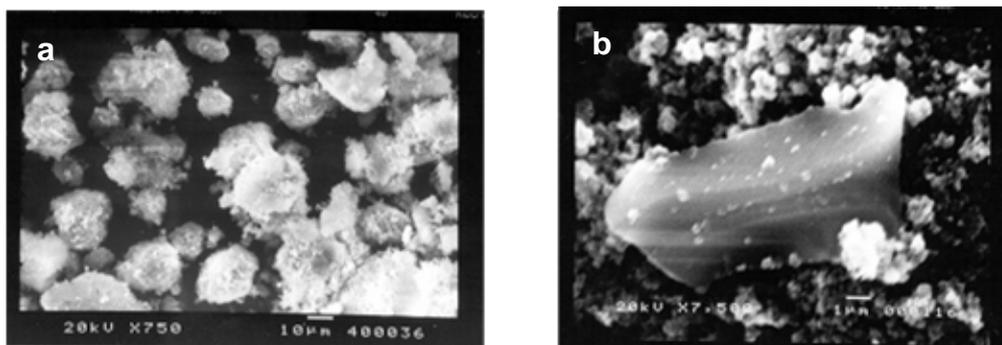


Figura 3.- a) Aspecto general del humo de sílice. b) Partícula de CSi.

3.2. DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD PUZOLÁNICA

Los resultados obtenidos para la determinación de los distintos materiales puzolánicos se muestran en la Figura 8, donde se representa la cal fijada por cada una de las muestras a 1, 7, 28 y 90 días de reacción.

En general, todos los residuos industriales analizados presentan actividad puzolánica, ya que son capaces de fijar cal de la disolución con el tiempo de reacción. Sin embargo en las primeras 24 horas de reacción, se observan claramente las diferencias existentes entre los distintos productos en cuanto a velocidad de reacción, disminuyendo su actividad según el siguiente orden:

HS>FCC (finos)>FCC (gruesos)>LPC>Cascode cerámico>CV

Partiendo de un 83% de cal fijada para el humo de sílice, y finalizando con aproximadamente un 5% para el caso de la ceniza volante.

A 7 días de reacción las actividades de los catalizadores FCC y el lodo de papel calcinado son muy similares, consumiendo en torno al 75% de la cal disponible en la disolución, mientras que el cascode cerámico consume alrededor del 68%, aunque no alcanzan el 88% de cal fijada por el humo de sílice. A partir de esta edad el consumo de cal es muy pequeño en todos los casos, exceptuando la ceniza volante, que empieza a desarrollar actividad a partir de los 28 días, y alcanza su máximo a los 90 días, igualándose al resto de puzolanas estudiadas.

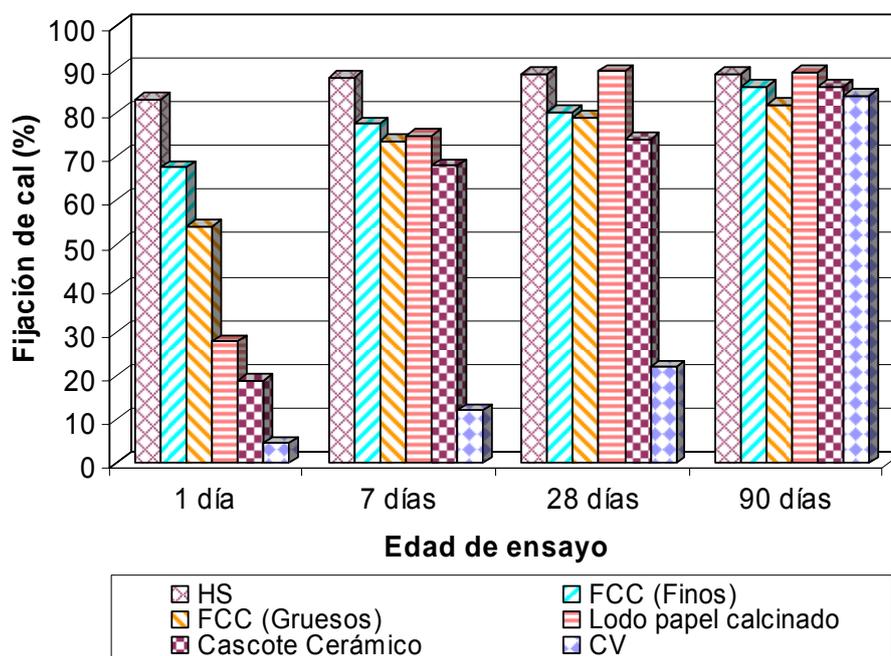


Figura 8.- Actividad puzolánica de los materiales sujetos a estudio.

4. CONCLUSIONES

A la vista de los resultados obtenidos en este trabajo se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. Los residuos industriales analizados (cascote cerámico, FCC "Finos", FCC "Grueso", lodo de papel calcinado) están compuestos principalmente por óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de hierro y óxido de calcio.
2. Mineralógicamente, estos residuos presentan una gran variabilidad de componentes mineralógicos principales, siendo estos en el caso del cascote cerámico cuarzo, moscovita, microclima y hematite. Para los catalizadores FCC, tanto finos como gruesos, se observa la presencia de un gran halo amorfo, y solo es detectable como compuesto mineralógico un hidrogeno silicato de aluminio. Por último, el lodo de papel está compuesto por clorita, talco, calcita y portlandita.
3. La morfología de los residuos analizados también es variable, presentando el cascote cerámico partículas con bordes angulosos, los catalizadores FCC partículas esféricas, y el lodo de papel calcinado agregados cristalinos que coexisten con partículas cristalinas de gran tamaño.
4. Todos los residuos estudiados presentan alta actividad puzolánica, en los primeros 28 días de reacción. Sin embargo esta actividad es inferior a la obtenida en el caso del humo de sílice, pero muy superior a la ceniza volante. A los 90 días todos los materiales analizados presentan actividades puzolánicas muy similares.

Como conclusión general indicar que los residuos analizados (cascote cerámico, lodo de papel calcinado y catalizadores FCC) son aptos para su adición al cemento Pórtland, aunque en la actualidad no se encuentren recogidos en la norma.

REFERENCIAS

- Frías M., Sánchez de Rojas M.I., Rivera J. (2004) "Influence of calcining conditions on pozzolanic activity and reaction kinetics in paper sludge-calcium hydroxide mixes" en: V.M. Malhotra (Ed.), Eighth CANMET/ACI Inter. Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Las Vegas, Vol. 2, pp. 879-892.
- Frías M., Sánchez de Rojas M.I., Rodríguez O., García Jiménez R., Vigil de la Villa R. (2008) "Characterisation of calcined paper sludge as an environmentally friendly source of metakaolin for manufacture of cementitious materials" *Advances in Cement Research* 20 (1), pp. 23-30.
- Frías M., Rodríguez O., Vegas I., Vigil de la Villa R. (2008) "Properties of calcined clay waste and its influence on blended cement behaviour" *Journal of the American Ceramic Society* 91 (4), pp. 1226-1230.
- Frías, M. Rodríguez, A. Valdazo, J. (2007) "Estudios para el aprovechamiento de subproductos procedentes del proceso de fabricación de papel a partir de papel usado en la industria cementera" *Cemento y Hormigón*, 898, pp. 4-10,
- García de Lomas, M. Sánchez de Rojas, M.I. Frías, M. Mújika, R. (2006) "Comportamiento científico-técnico de los cementos Pórtland elaborados con catalizador FCC. Aplicación de la normativa vigente" Monografía nº 412. Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, CSIC.

Marín F.P.; Sánchez de Rojas, M.I.; Rivera J.; Frías M. (2005): "Valorización de cascote cerámico como sustituto de materias primas para tejas de hormigón". I Jornadas de Investigación en Construcción, Madrid.

Norma UNE-EN 196-2:2006 "Métodos de ensayo de cementos. Parte 2: Análisis químico de cementos".

Norma UNE-EN 197-1:2000/A1:2005 "Cemento. Parte 1: Composición, especificaciones y criterios de conformidad de los cementos comunes".

OFICEMEN, Web 2008

Rivera, J. Sánchez de Rojas, M.I. Frías, M. (2001): "Properties of cement pastes containing calcined clay from waste ceramic tiles as pozzolan". En: V.M. Malhotra (Ed.), 7th CANMET/ACI Int. Conference on Fly ash, silica fume, slag and natural pozzolans in Concrete, Madras, India.

Sánchez de Rojas, M.I. Marín, F. Frías, M., Rivera, J. (2006) "Morphology and Properties in Blended Cements with Ceramic Wastes as a Pozzolanic Material" Journal of the American Ceramic Society 89 (12), pp. 3701-3705

Sánchez de Rojas, M.I.; Marín, F., Frías, M., Rivera, J. (2007): "Properties and performances of concrete tiles containing waste fired clay materials". Journal of the American Ceramic Society, 90 (11)3559-3565.

Sánchez de Rojas, M.I., Frías, M.; Rivera, J.; Escorihuela, M.J., Marín, F.P. (2001): "Investigaciones sobre la actividad puzolánica de materiales de desecho procedentes de arcilla cocida". Materiales de Construcción, 51,n.261, 45-52.

Sánchez de Rojas, M.I., Marín, F.P., Frías, M; Rivera, J., (2002): "Utilización de productos de desecho procedentes de prefabricados". VII Congreso Nacional de Materiales. Octubre. Madrid

Sánchez de Rojas, M.I.; Frías, M.; Rivera,J.; Marín, F.P. (2003) "Waste products from prefabricated ceramic materials as pozzolanic addition". 11th International Congress on the Chemistry of Cement Durban, South Africa, 11-16 May 2003

Sánchez de Rojas, M.I.; Frías, M.; Marín, F.P.; Rivera, J. (2007): "Microstructure of concrete made with blends of fly ash cement and waste clay by backscattered electron". 9th CANMET/ACI Inter. Conf. Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Warsaw, Poland, June 2007.

Sánchez de Rojas, M.I.; Marín, F.P.; Frías, M., Rivera, J. (2001): "Viabilidad de utilización de materiales de desecho procedentes de productos cerámicos en prefabricados de hormigón". Materiales de Construcción, 51, n. 263, 149-161.

Vigil, R. Frías, M. Sánchez de Rojas, M.I. Vegas, I. García, R. (2007) "Mineralogical and morphological changes of calcined paper sludge at different temperatures and retention in furnace" Applied Clay Science 36 (4) pp. 279-286.