UNS UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

2025
Bahía Blanca, Argentina

Tesis de Doctorado en Ingeniería

Reciclado de residuos industriales para el mejoramiento y generación de materiales de construcción

Ing. Rocío Peralta Ring

Directora: Dra. Ing. Carla Priano / **Co-directora:** Dra. Ing. Viviana Rahhal

PREFACIO

Esta tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado académico de Doctora en Ingeniería, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Ingeniería de la Universidad Nacional del Sur, durante el período comprendido entre septiembre de 2019 hasta abril de 2025, bajo la dirección de la Dra. Ing Carla Priano y la Dra. Ing. Viviana Rahhal.

Ing. Rocío Peralta Ring

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Subsecretaría de Posgrado

La presente tesis ha sido aprobada el 10 de julio de 2025 mereciendo la calificación de 10 (diez).

A mi nona y a mi abuelo, que siempre nos decían que la mejor herencia que podían dejarnos era la educación.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer al Departamento de Ingeniería, a la Secretaría de Ciencia y Tecnología de la Universidad Nacional del Sur (UNS), a la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Centro de la Provincia de Buenos Aires (UNICEN), al Centro de Geología Aplicada, Agua y Medio Ambiente (CGAMA) y al Consejo Nacional de Investigaciones Técnicas y Científicas (CONICET), por brindarme el apoyo y los recursos necesarios para llevar a cabo esta investigación.

A mis directoras, la Dra. Ing. Carla Priano y la Dra. Ing. Viviana Rahhal, les agradezco por su incondicional guía, paciencia y sabiduría a lo largo de este proceso, tanto a nivel académico como personal. Hago un reconocimiento especial al querido Dr. Néstor Ortega, quien fue mi primer director y la primera persona que me planteó la posibilidad de presentarme en una beca de investigación, me ayudó y me enseñó mucho, mi recuerdo hacia él siempre es el mejor.

Al Laboratorio de Rayos X y a todo el equipo de geólogas, Silvina, Leticia, Lenis y Coty, les agradezco su ayuda, no sólo en los análisis de difracción de rayos X de los residuos estudiados, sino también por el compañerismo, la colaboración constante y el excelente ambiente de trabajo que se ha generado.

A la Dra. Ing. Gisela Cordoba, por su colaboración en la realización de los análisis del ciclo de vida desarrollados en esta investigación.

A la Ing. Roxana Lemma, por la realización de los ensayos de Fratini de las pastas estudiadas.

A la Dra. Natalia Fortunatti, profesora de la cátedra de Geología de Combustibles, por su ayuda y por brindarme sus conocimientos en lo referente a yacimientos, extracción del petróleo y la detección de hidrocarburos.

Al Centro de Desarrollo en Tribología y Tecnología de Superficies (CDTTS) de la UNS a cargo del Dr. Ing. Walter Tuckart, por los ensayos realizados en el microscopio de barrido electrónico SEM y el apoyo brindado en los aspectos técnicos, que fueron de gran ayuda para alcanzar los resultados obtenidos.

Quiero reconocer también, a los técnicos Diego Smith y Gustavo Montesi, por su dedicación y disposición para ayudarme en las tareas técnicas. Su colaboración fue muy importante para el desarrollo de los ensayos presentados en esta tesis.

Agradezco al Ing. Fernando Bono por su generosa ayuda, disposición y amabilidad al facilitar la posibilidad de estudiar el residuo de la empresa Transportadora de Gas del

Sur (TGS).

Al grupo de investigación de la Udelar, conformado por Pato, Marucha, Ale, Beti y Hugo, quienes me recibieron de la mejor manera y me brindaron su ayuda durante mi pasantía en Montevideo.

A mis compañeros del LEEM, Carla, Nati, Juan, Stephy, Willy, Germán y Walter, les agradezco por el compañerismo y la constante ayuda que me brindaron a lo largo de este proceso.

Hago una mención especial a mi compañera de oficina, Nati. Comenzamos juntas este camino del doctorado y, a lo largo de todos estos años, trabajamos juntas, ayudándonos mutuamente en cada etapa. Su apoyo incondicional, sus consejos, las alegrías y los desafíos de este proceso hicieron que todo fuera más lindo. Me siento muy afortunada de tener una amiga tan buena y generosa.

Quiero reconocer también, a Carla que no sólo fue mi directora, sino que logramos formar junto con Nati, un buen equipo de trabajo, confianza, complicidad y de mucha calidez.

A mi familia, no tengo palabras suficientes para expresar mi agradecimiento. Gracias por estar siempre y por creer en mí más que nadie.

A mis amigas, por escucharme, apoyarme y alentarme en todo momento.

A José, mi compañero, por el amor, comprensión y sostén constante. Gracias por el apoyo, paciencia, compañerismo y por creer en mí siempre.

RESUMEN

El aumento y la diversificación de la actividad industrial no permiten la asimilación por parte de la naturaleza de los residuos que se generan, convirtiéndose en una seria amenaza para el ambiente. La gestión de residuos industriales constituye uno de los principales problemas de los países desarrollados. La estrategia más adecuada para controlar el impacto de estos residuos sobre el medio se basa en la adopción de medidas de tipo preventivo, encaminadas a reducir la generación de residuos en origen y a procurar la valorización de estos.

En la tesis, se analizaron cuatro tipos de residuos industriales provenientes de diferentes procesos de producción y refinamiento dentro de la industria petrolera, para desarrollar metodologías y, técnicas de reciclado y valorización de estos desechos. Se trabajó con arenas contaminadas con hidrocarburos, tamices moleculares, catalizadores y tóner.

Se evaluó la factibilidad de incorporar estos residuos en morteros y hormigones, ya sea como disposición final del desecho, como reemplazo de agregados pétreos o como sustitución parcial del cemento portland, según sus características. Se analizaron las propiedades físicas, mecánicas y de durabilidad de las mezclas cementíceas elaboradas, se evaluaron las emisiones de CO_2 asociadas a la producción de las mezclas resultantes y se estudió la capacidad de retención de los elementos peligrosos de las mezclas cementíceas.

Los resultados obtenidos en esta investigación demostraron que todos los residuos analizados pueden ser incorporados en matrices cementíceas, ya que los análisis de los lixiviados revelan valores inferiores a los límites establecidos por la normativa vigente. Esta opción de estabilización ofrece una solución eficaz para la disposición final de dichos desechos, previniendo la contaminación ambiental y disminuyendo la necesidad de utilizar vertederos especiales.

ABSTRACT

The increasing expansion and diversification of industrial activity have exceeded nature's ability to assimilate the generated waste, becoming a significant environmental threat. Industrial waste management is one of the primary challenges faced by developed countries. The most effective strategy to mitigate the environmental impact of this waste is based on adopting preventive measures aimed at reducing waste generation at its source and promoting waste valorization.

This thesis analyzes four types of industrial waste from various production and refining processes within the petroleum industry, with the aim of developing methodologies and techniques for recycling and valorizing these wastes. The waste types studied include hydrocarbon-contaminated sands, molecular sieves, catalysts, and toner.

The feasibility of incorporating these wastes into mortars and concrete was evaluated, either as a final disposal solution, as a substitute for stone aggregates, or as a partial replacement for Portland cement, depending on their characteristics. The physical, mechanical, and durability properties of the cementitious mixtures were analyzed, CO_2 emissions associated with the production of the resulting mixtures were assessed, and the retention capacity of hazardous elements in the cementitious mixtures was studied.

The results obtained from this research demonstrated that all the analyzed wastes can be effectively incorporated into cementitious matrices, as leachate analyses showed values lower than the limits set by current regulations. This stabilization option provides an effective solution for the final disposal of these wastes, preventing environmental contamination and reducing the need for special landfills.

ÍNDICE

CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN 1

1.1 LA INDUSTRIA PETROLERA EN ARGENTINA 1
1.2 DESAFIOS AMBIENTALES 3
1.3 INDICADORES Y METODOLOGÍAS PARA LA EVALUACIÓN DE LA SUSTENTABILIDAD 5
1.4 DE RESIDUOS A RECURSOS 6
1.5 EL ROL DE LOS MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN EN LA ECONOMÍA CIRCULAR 9
1.6 LA IMPORTANCIA DE LA INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO 12
1.7 EL SECTOR INDUSTRIAL DE LA CIUDAD DE BAHIA BLANCA 12
1.8 OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL 14
1.9 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 15

CAPITULO 2 DESCRIPCIÓN DE LOS ENSAYOS EXPERIMENTALES 20

2.1 ORIGEN Y SELECCIÓN DE LOS RESIDUOS 20
2.2 TÉCNICAS A UTILIZAR PARA EL ESTUDIO DE LOS RESIDUOS Y LAS MEZCLAS CEMENTÍCEAS 21
2.2.1 MUESTREO DE LOS MATERIALES (IRAM 1509 [1]) 21
2.2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES COMPONENTES 22
Fluorescencia de Rayos X (FRX) 22
Difracción de Rayos X (DRX) 22
Microscopía 22
Densidad absoluta (IRAM 1624 [2]) 22
Tamaño de partículas 23
Análisis granulométrico de agregados (IRAM 1505 [3]) 23
Densidad relativa real, densidad relativa aparente y absorción de agua para agregados finos (IRAM 1520 [4]) 24
Peso unitario y espacios vacíos de agregados para hormigones (IRAM 1548 [5]) 25
Arena normalizada (IRAM 1633 [6]) 26
2.2.3 PASTAS CEMENTÍCEAS 26
Pasta de consistencia normal para mezclas cementíceas (IRAM 1612 [7]) 26
Principio y fin de fragüe (IRAM 1619 [8]) 27
Fluidez y pérdida de fluidez en pastas (Kantro [9]) 27
Calorimetría 28
Puzolanicidad (EN 196-5 [10]) 28
2.2.4 MORTEROS CEMENTÍCEOS 28
Fluidez en morteros (IRAM 1634 [11]) 28
Resistencia a la compresión de morteros (IRAM 1622 [12]) 29
2.2.5 HORMIGONES 30

Consistencia del hormigón (IRAM 1536 [13]) 30
Densidad (masa por unidad de volumen) del hormigón (IRAM 1562 [14]) 30
Contenido del aire incorporado al hormigón fresco (IRAM 1602-1 [15]) 31
Resistencia a compresión de hormigones (IRAM 1524 - 1534 - 1546 [16-18]) 31
Índice de Resistencia Relativa (IRR) 32
2.2.6 APLICACIONES DE USO ESPECÍFICAS 32
Permeabilidad al agua 32
Método acelerado de la barra de mortero (IRAM 1674 [20]) 33
Conductividad térmica (IRAM 11559 [29]) 34
2.2.7 EVALUACIÓN AMBIENTAL 34
Análisis del ciclo de vida (ISO 14040 [30]) 34
Lixiviación de elementos peligrosos (NEN 7345:19944 [34]) 35
2.3 ENSAYOS APLICADOS A LAS MEZCLAS CEMENTÍCEAS CON CADA TIPO DE RESIDUO 35
Arenas con hidrocarburos 35
Tamices moleculares 36
Catalizadores 36
Tóner 37
2.4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 37
CAPITULO 3 ARENAS CON HIDROCARBUROS 41
3.1 INTRODUCCIÓN 41
3.2 MATERIALES Y MÉTODOS 44
3.3 RESULTADOS 45
Caracterización de la AH 45
Mezclas cementíceas 47
3.4 DISCUSIÓN 49
3.5 CONCLUSIONES 51
3.6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 51
CAPITULO 4 TAMICES MOLECULARES 54
4.1 INTRODUCCION 54
4.2 MATERIALES Y MÉTODOS 57
4.3 RESULTADOS 59
Caracterización del TM 59
TM como material cementíceo suplementario 62
TM como agregado fino 68
4.4 DISCUSIÓN 73
4.5 CONCLUSIONES 75
4.6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 77
CAPITULO 5 CATALIZADORES 83

5.1 INTRODUCCIÓN 83
5.2 MATERIALES Y METODOS 85
5.3 RESULTADOS 86
Caracterización del CAT 86
Mezclas cementíceas 88
5.4 DISCUSION 94
5.5 CONCLUSIONES 97
5.6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 98
CAPITULO 6 REMANENTE DE TÓNER 102
6.1 INTRODUCCIÓN 102
6.2 MATERIALES Y MÉTODOS 104
6.3 RESULTADOS 105
Caracterización del TW 105
Mezclas cementíceas 106
6.4 DISCUSIÓN 111
6.5 CONCLUSIONES 113
6.6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 113
CAPITULO 7 CONCLUSIONES 117
7.1 CONCLUSIONES GENERALES 117
7.2 RECONOCIMIENTO A LA INVESTIGACIÓN DESARROLLADA 119
7.3 PROPUESTAS PARA FUTUROS TRABAJOS 121

NOMENCLATURA

A absorción

An anortita

a/mc agua/ material cementíceo

ACV análisis del ciclo de vida

AH arenas con hidrocarburos

Al aluminio

Al_2O_3 óxido de aluminio

AMA adición mineral activa

API American Petroleum Institute

As arsénico

Au oro

B boro

Ba bario

BaO óxido de bario

C carbono

CAT catalizadores

C_3A aluminato tricálcico

C_3S silicato tricálcico

Ca calcio

CaO oxido de calcio

CH hidróxido de calcio

CO_2 dióxido de carbono

CPC cemento portland compuesto

CPN cemento portland normal

Cr cromo

Cr_2O_3 óxido de cromo

Cu cobre

d1 densidad relativa real

d3 densidad relativa aparente

DRX difracción de Rayos X

ECO_2 cantidad de CO_2 emitido

EDS espectroscopia de rayos X de energía dispersiva

EDTA ácido etilendiaminotetraacético

Fe hierro

Fe_2O_3 óxido de hierro

FRX fluorescencia de Rayos X

H hidrógeno

ICP-OES espectrometría de emisión atómica por plasma inducido

IRR índice de resistencia relativa

K potasio

Kp coeficiente de permeabilidad

KO_2 óxido de potasio

Li litio

LOI 1000 pérdidas por calcinación

MABM método acelerado de la barra de mortero

MCS material cementíceo suplementario

Mf módulo de finura

Mg magnesio

MgO óxido de magnesio

MnO óxido de manganeso

N nitrógeno

Na sodio

NaO_2 óxido de sodio

NaOH hidróxido de sodio

Ni níquel

O oxígeno

ODS Objetivos de Desarrollo Sostenible

OH^- hidróxido

ONU Organización de Naciones Unidas

P fosforo

P_2O_5 óxido de fosforo

PU densidad a granel

PUV peso por unidad de volumen

Q cuarzo

RAS reacción álcali sílice

S azufre

s/e sin especificar

SACH aluminosilicato de calcio hidratado

SCH silicato de calcio hidratado

SE solidificación-estabilización

SEM microscopía electrónica de barrido

Si sílice

SiO_2 óxido de silicio

SO_3 óxido de azufre

Sr estroncio

SrO óxido de estroncio

$T_{caliente}$ temperatura caliente

TEM microscopía electrónica de transmisión

$T_{fría}$ temperatura fría

TiO_2 óxido de titanio

TM tamices moleculares

TMm tamices moleculares molidos

TW tóner negro

UV ultravioleta

V vanadio

Zn zinc

λ conductividad térmica

CAPITULO 1

INTRODUCCION

En esta tesis doctoral el estudio se centra específicamente en la reutilización de desechos industriales provenientes del sector petrolero.

1.1 LA INDUSTRIA PETROLERA EN ARGENTINA

La industria petrolera ha desempeñado un papel fundamental en el desarrollo económico y energético de Argentina. Este sector comenzó formalmente el 13 de diciembre de 1907 con el descubrimiento de los primeros yacimientos de petróleo en Comodoro Rivadavia, provincia de Chubut, un hecho que marcó el inicio de la explotación petrolera en el país. Este hallazgo incentivó tanto al Estado Argentino como a inversores privados a explorar el potencial energético de la región [1].

En las últimas décadas, uno de los hitos más relevantes en la historia petrolera del país ha sido el desarrollo del yacimiento de Vaca Muerta, ubicado en la provincia de Neuquén. Este yacimiento es una de las mayores reservas mundiales de petróleo y gas no convencionales, lo que ha atraído significativas inversiones internacionales. Vaca Muerta se encuentra en el norte de la Patagonia, abarcando las provincias de Neuquén y Río Negro, y sectores de Mendoza y La Pampa (Figura 1). Su desarrollo ha posicionado a Argentina como un potencial exportador clave en los mercados globales de energía, además de contribuir a su autoabastecimiento energético [2].

Figura 1. Formación Vaca Muerta [3]

El petróleo es una de las materias primas más valiosas y versátiles del mundo. Su relevancia no sólo radica en su uso como fuente principal de energía, sino también en su papel como base para la producción de diversos bienes, desde combustibles hasta plásticos y productos químicos [4]. A través del proceso de refinación, el petróleo crudo se transforma en diferentes recursos energéticos, como diésel, querosén, fuel oíl y gas licuado de petróleo. Además, está íntimamente relacionado con la industria del gas natural, ya que ambos se encuentran frecuentemente en los mismos yacimientos. El gas asociado, compuesto principalmente de metano, etano, propano y butano, se separa del crudo durante la producción y se refina para diversos usos comerciales [5]. El gas natural, por su parte, puede provenir de yacimientos independientes o como subproducto de la refinación del petróleo. Se emplea mayormente como fuente de energía en hogares, industrias y en la generación de electricidad en centrales térmicas [6].

Otro aspecto crucial del petróleo, aunque menos conocido es su papel en la industria petroquímica. Este sector utiliza el petróleo como base para la creación de compuestos químicos esenciales; aproximadamente el 10% del petróleo extraído en el mundo se destina a la industria petroquímica, generando productos como plásticos, fertilizantes, detergentes, medicamentos, fibras sintéticas, etc. [7]. Los polímeros derivados del petróleo son fundamentales en la actualidad debido a su durabilidad, flexibilidad y bajo costo, siendo utilizados en productos como botellas, textiles sintéticos, componentes electrónicos, tóner, dispositivos médicos y piezas de vehículos.

Sin embargo, la industria petrolera enfrenta grandes críticas por su impacto ambiental. La extracción, el transporte y la refinación del petróleo son procesos intensivos que generan emisiones de gases de efecto invernadero, contaminación del aire, derrames de petróleo, contaminación de agua y suelos, residuos tóxicos y destrucción de ecosistemas. Estos efectos ambientales han incrementado la presión por reducir su huella de carbono y adoptar prácticas más sostenibles [8].

En este contexto, la industria petrolera argentina enfrenta grandes desafíos relacionados con la transición hacia energías renovables y la implementación de tecnologías limpias que mejoren la eficiencia y reduzcan los residuos. De acuerdo con Von Amsberg [9], la prevención de la contaminación se asocia con opciones que incrementan la eficiencia productiva, reducen la generación de residuos y utilizan tecnologías más limpias o el reciclaje de sustancias desechadas. Estas medidas

incluyen una gestión adecuada de plantas industriales, la reformulación de productos, la sustitución de materias primas, modificaciones en procesos existentes y la adopción de nuevas tecnologías [10]. La industria petrolera ha impulsado el crecimiento económico y la modernización de diversos países, pero también ha traído enormes desafíos ambientales. Esta situación ha puesto en evidencia la necesidad de replantear estrategias de desarrollo industrial hacia modelos más sostenibles.

1.2 DESAFIOS AMBIENTALES

En las últimas décadas, el cambio climático, la generación masiva de residuos industriales y la progresiva degradación ambiental han impulsado una creciente preocupación global por la sostenibilidad. La disposición inadecuada de residuos contamina el suelo y el agua, ya que al entrar en contacto con la lluvia afectan las aguas superficiales y subterráneas. Además, intensifican el cambio climático al aumentar las emisiones de gases efecto invernadero tanto en su transporte como en su disposición y modifican el entorno natural y ecosistemas [11].

Organismos internacionales, gobiernos, y la sociedad han comenzado a exigir una transición hacia prácticas más responsables y sustentables que equilibren el desarrollo económico con la protección del medio ambiente. El desarrollo sostenible se define como el proceso capaz de satisfacer las necesidades del presente, sin comprometer la capacidad de las futuras generaciones. El desarrollo de la sustentabilidad o las prácticas y métodos de construcción sostenibles, son muy discutidos y es un área importante de preocupación actual, debido a la creciente destrucción del medio ambiente, el calentamiento global y el agotamiento de la capa de ozono [12]. Para impulsar el uso racional de los recursos y el desarrollo sostenible del medio ambiente deben establecerse medidas claves orientadas a actuar sobre la economía, la sociedad y el ecosistema. Este cambio de paradigma no sólo busca reducir los problemas ambientales, sino también garantizar que las futuras generaciones puedan disfrutar de los recursos naturales esenciales.

Siguiendo la teoría de Elkington [13] y su concepto de la Triple Bottom Line, se identifican tres pilares fundamentales de la sustentabilidad: el económico, el ambiental y el social (Figura 2). Para que el desarrollo económico sea sustentable, es necesario que se respete tanto el medio ambiente como la equidad social. En cuanto al aspecto ambiental, se abordan diversas problemáticas éticas, como el calentamiento global, el agotamiento de la capa de ozono, y la preservación de recursos naturales como el suelo

y el agua, buscando proteger el medio ambiente y optimizar la utilización de recursos no renovables. Por otro lado, en lo que respecta al aspecto social de la sustentabilidad, cobra cada vez más relevancia el concepto de responsabilidad social. La responsabilidad social es el compromiso que tienen las organizaciones, empresas y entidades, de contribuir al desarrollo sostenible y al bienestar de la sociedad en general [14].

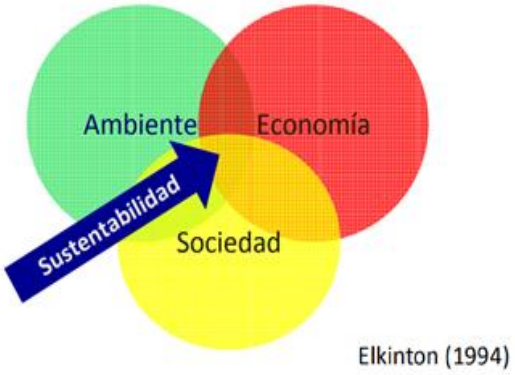

Figura 2. Concepto de Triple Bottom Line

La industria, incluida la del petróleo, se encuentra con este desafío: por un lado, es un motor clave del crecimiento económico, generando empleos, innovación y productos esenciales para la vida cotidiana. Pero por otro lado, también es responsable de una parte significativa de los problemas ambientales que enfrentan los ecosistemas, desde la emisión de gases contaminantes hasta la producción de residuos tóxicos. Es por eso, que la implementación de políticas sustentables no sólo es una opción deseable, sino una necesidad urgente. Lograr este cambio implica transformar los modelos productivos, implementar tecnologías limpias, promover la economía circular y adoptar regulaciones más estrictas que incentiven prácticas sostenibles. Este esfuerzo colectivo será fundamental para construir una economía global que respete los límites del planeta y permita una convivencia armónica entre el progreso humano y la conservación ambiental.

El propósito de la ecología industrial es mejorar la gestión de los recursos desde su extracción hasta su disposición final. Este enfoque se orienta en el rol que puede desempeñar la industria en la reducción del impacto ambiental a lo largo de todas las etapas del ciclo de vida de un producto: desde la adquisición de las materias primas la fabricación, el uso hasta la gestión de los residuos generados. El análisis de flujo de materiales proporciona información valiosa sobre las principales etapas del ciclo de vida de un material. Permite identificar los volúmenes significativos de materiales utilizados

tanto en la economía como en el medio ambiente, señala las pérdidas ambientales y los puntos donde los materiales se acumulan, y ayuda a identificar los procesos de reciclaje internos.

La creciente preocupación a nivel global sobre el cambio climático, respaldada por evidencia científica contundente sobre su existencia y las diversas consecuencias que conlleva (tales como cambios en los patrones de precipitación, extinción de especies, alteraciones en los rendimientos agrícolas, escasez de recursos hídricos y aumento del nivel del mar), ha impulsado la concepción, desarrollo y ejecución de medidas tanto de mitigación como de adaptación. Estas medidas buscan reducir los impactos negativos del cambio climático, no sólo por parte de los gobiernos, sino también por parte de las empresas. En respuesta a esta necesidad, se ha reconocido la importancia de contar con indicadores y metodologías que permitan evaluar de manera cuantitativa la efectividad de estas acciones.

1.3 INDICADORES Y METODOLOGÍAS PARA LA EVALUACIÓN DE LA SUSTENTABILIDAD

Los indicadores y metodologías para evaluar la sustentabilidad son fundamentales en la industria petrolera porque permiten medir y gestionar los impactos ambientales, sociales y económicos de sus operaciones. Sirven para analizar y cuantificar los impactos de actividades, procesos, productos o sistemas. Estas herramientas ayudan a identificar áreas de mejora, comparar alternativas y garantizar que las acciones realizadas sean coherentes con los objetivos del desarrollo sostenible.

Las huellas ambientales son medidas cuantitativas que muestran el consumo de los recursos naturales. Cada huella indica determinadas presiones vinculadas a un proceso, un producto o una actividad desde la perspectiva del ciclo de vida [15]. La huella ecológica es un indicador de sostenibilidad para medir el efecto que nuestro modo de vida tiene en la naturaleza. Existen distintos tipos [16]:

- hídrica: referencia el volumen necesario de agua utilizado en la producción de bienes y servicios,
- del suelo: cuantifica la cantidad de espacio natural que se necesita para producir una determinada materia prima,
- de carbono: mide la cantidad de gases como consecuencia de la actividad diaria de cada persona y la generada en la producción de bienes y servicios que consume.

Entre estos indicadores, la huella de carbono se destaca como uno de los más

específicos para abordar la categoría ambiental del cambio climático. La misma se encarga de cuantificar la cantidad total de emisiones de gases de efecto invernadero asociadas a un producto a lo largo de todo su ciclo de vida [17].

El concepto de ciclo de vida, incluido en la serie de normas IRAM - ISO 14000 [18], se define como las etapas consecutivas o relacionadas entre sí en un sistema de producto, desde la adquisición o generación de la materia prima, obtención y uso de recursos, hasta su disposición final, incluyendo las etapas relativas a su vida útil. La norma ISO 14044 especifica una guía y los requisitos a cumplir para su evaluación, definiendo los aspectos de análisis y el método a considerar para determinar el ciclo de vida de una construcción [19].

El análisis del ciclo de vida de un producto es una metodología que intenta identificar, cuantificar y caracterizar los diferentes impactos ambientales potenciales, asociados a cada una de las etapas del ciclo de vida de un producto [20]. Con la aplicación de este método se logra evaluar el impacto ambiental, identificar oportunidades de mejora, comparar alternativas y cumplir con las normativas y regulaciones ambientales. Es decir, contribuye a promover prácticas más sostenibles en cualquier tipo de industria y reducir su impacto ambiental. Así la utilización o aprovechamiento de los residuos de cualquier industria contribuiría a minimizar las cargas ambientales de un sistema o producto.

1.4 DE RESIDUOS A RECURSOS

Los residuos industriales son aquellos derivados de un proceso de fabricación, transformación, utilización, consumo o limpieza, cuyo poseedor lo destina al abandono, o del cual el productor tenga necesidad de desprenderse, por no ser objeto directo de sus procesos productivos [21]. Dentro de esta clasificación, se pueden distinguir [22]:

- Inertes: no implican un riesgo para el medio y pueden ser utilizados como material de relleno.
- Residuos similares a los urbanos: es la basura generada en distintas instalaciones de las industrias como cocinas, oficinas, comedores, salas de descanso, etc.
- Identificables: requieren una gestión específica y diferenciada, ya que, al final del uso de determinados productos, por su volumen o inadecuada gestión se crean problemas medioambientales. Por ejemplo, neumáticos, fluorescentes, electrodomésticos, baterías, etc.

- Especiales: suponen un grave riesgo para el medio ambiente por lo que requieren un tratamiento específico bajo condiciones especiales.

Aunque estos residuos representan un desafío considerable para el medio ambiente, también pueden ser una fuente valiosa de recursos si se gestionan adecuadamente. A través de procesos de reciclaje y reutilización, muchos de estos residuos pueden transformarse en subproductos útiles para otros sectores. Particularmente los identificables y especiales, dado que requieren de inversiones para su tratamiento y disposición final. El concepto de economía circular se apoya en los fundamentos de la escuela ecologista, y propone un cambio al paradigma "reducir, reutilizar y reciclar" por una transformación más profunda y duradera, que permita disminuir el impacto causado por las actividades humanas sobre el medio ambiente [23]. Este modelo otorga al residuo un papel dominante y se sustenta en la reutilización del desperdicio. Bajo este enfoque, el residuo pierde su condición de tal y se convierte en la materia prima de los ciclos naturales o se transforma para formar parte de nuevos productos, con un mínimo gasto energético [24]. En contraposición al tradicional ciclo de "producir, usar y desechar", la economía circular promueve una reducción mínima en la extracción de recursos naturales y busca prolongar al máximo la vida útil de los materiales mediante el estímulo de la reutilización, el reciclaje y la recuperación [25]. La creciente demanda de materiales de producción industrial ha obligado a las unidades de fabricación a producirlos a un ritmo acelerado. Al hacerlo, estas unidades generan gran cantidad de residuos que afectan negativamente al medio ambiente. Desde su eliminación en vertederos hasta la gestión de residuos sólidos, supone un gran reto para todas las industrias [26].

La disposición de los residuos generados por las distintas industrias produce impactos sobre el ambiente, que la sociedad debe minimizar. Lo que solía llamarse "residuo" debe transformarse en un "recurso". De acuerdo con lo establecido en los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) se busca erradicar la pobreza, proteger el planeta y asegurar la prosperidad para todos como parte de una nueva agenda 2030 [27]. En la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible se incluye el objetivo 12 *"Producción y consumo responsables, con el propósito de lograr la gestión sostenible y el uso eficiente de los recursos naturales; lograr la gestión ecológicamente racional de los productos químicos y de todos los desechos a lo largo de su ciclo de vida, de conformidad con los marcos internacionales convenidos, y reducir significativamente su liberación a la atmósfera, el agua y el suelo a fin de minimizar sus efectos adversos*

en la salud humana y el medio ambiente; reducir considerablemente la generación de desechos mediante actividades de prevención, reducción, reciclado y reutilización", donde los ingenieros lideran las actividades para cumplir con el mismo, utilizando su conocimiento científico y experiencia, convirtiendo las ideas innovadoras en proyectos de sostenibilidad para el beneficio de todos [28].

Una posible solución, para la disposición final de los residuos identificables y especiales generados en diferentes industrias, consiste en la estabilización e inertización dentro de una matriz estructural. La metodología de solidificación-estabilización (SE) para atrapar contaminantes limitando la movilidad y disminuyendo su potencial de afectación al medio ambiente, es un tratamiento efectivo para residuos peligrosos en los cuales no sea económicamente viable la reutilización o el reciclado [29]. El proceso de solidificación mejora las características físicas de los residuos, para su posterior eliminación en un relleno de seguridad, mientras que la estabilización intenta reducir la toxicidad de los residuos alterando las formas químicas de los constituyentes, obteniendo otros menos tóxicos y/o menos solubles [30]. La utilización de la SE con cemento portland ha sido reportada como exitosa para el tratamiento de residuos tóxicos con metales, residuos de la industria siderúrgica, cenizas de incineración, lodos industriales, suelos contaminados con cromo, plomo y cobre [31]. A través del proceso de SE, el residuo es químicamente estabilizado y físicamente modificado en una matriz sólida de baja permeabilidad y alta integridad estructural, reduciéndose así, la lixiviación de sus constituyentes peligrosos al medio [32]. El cemento es usado frecuentemente en el proceso SE debido a su capacidad para unir químicamente líquidos libres, reducir la conductividad hidráulica de los residuos, encapsular partículas de desechos rodeándolas con una capa impermeable, fijar químicamente componentes peligrosos para reducir su solubilidad y facilitar la reducción de toxicidad de algunos contaminantes [33]. El proceso de estabilización, usando una matriz de cemento para la disposición final de los residuos requiere del estudio del comportamiento del producto final, a través de la realización de ensayos físicos y químicos [34].

Aunque el reciclaje es una parte importante de la gestión de residuos que puede tener varios beneficios ambientales, incluida la reducción de la huella de carbono, hay casos en los que el reciclaje puede no conducir a una reducción significativa de la huella de carbono, por ejemplo [35]:

1. Procesos de reciclaje energéticamente intensivos: Algunos procesos de reciclaje requieren mucha energía, lo que puede provenir de fuentes no renovables y generar

emisiones de carbono significativas.

2. Transporte y logística: El transporte de materiales desde los puntos de recolección hasta las instalaciones de reciclaje y luego a los lugares donde se utilizan los materiales reciclados puede implicar emisiones significativas de carbono, especialmente si se realizan largos viajes o si se utilizan vehículos que consumen mucho combustible.

3. Contaminación y clasificación de residuos: La contaminación de los materiales reciclables y la necesidad de clasificarlos adecuadamente pueden aumentar los costos y la energía necesaria para procesar los materiales. La clasificación manual o automatizada puede requerir energía adicional y generar desechos adicionales.

4. Limitaciones en la infraestructura de reciclaje: En algunas regiones, la infraestructura de reciclaje puede ser limitada o inadecuada, lo que dificulta el reciclaje eficiente y puede requerir el transporte de materiales a instalaciones distantes, lo que aumenta las emisiones de carbono asociadas con el transporte.

5. Demanda fluctuante de productos reciclados: Si no hay una demanda constante de productos reciclados, los materiales pueden acumularse en los vertederos o requerir procesamiento adicional, lo que aumenta la huella de carbono asociada con su gestión.

6. Uso de energía en la producción inicial: A veces, el reciclaje puede no ser tan beneficioso en términos de huella de carbono si la cantidad de energía requerida para recolectar, transportar y procesar los materiales reciclables es comparable o incluso mayor que la energía necesaria para producir nuevos materiales.

Es decir, aunque el reciclaje es una estrategia importante para reducir la huella de carbono, existen varios factores que pueden limitar su eficacia en la práctica. Para maximizar los beneficios ambientales del reciclaje, es crucial considerar estos factores y trabajar para mejorar la eficiencia de los procesos de reciclaje y la infraestructura asociada. Por eso, también es necesario aplicar la metodología del análisis de ciclo de vida ya que permite evaluar los impactos durante el proceso de producción, construcción, mantenimiento y reciclado a través del uso eficiente de energía, gestión de residuos, agua y atmósfera.

1.5 EL ROL DE LOS MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN EN LA ECONOMÍA CIRCULAR

La industria de la construcción constituye una opción viable para la reutilización de los residuos identificables y especiales, contribuyendo no sólo a disminuir la acumulación de desechos en vertederos o su vertido en ecosistemas vulnerables, sino

también ofreciendo la posibilidad de crear productos innovadores y más sostenibles. El uso de materiales reciclados o reutilizados en la construcción promueve la economía circular de forma significativa, ya que permite reducir la extracción de recursos naturales, disminuye la huella de carbono y facilita la creación de nuevos ciclos de vida para los materiales. En lugar de seguir un modelo lineal en el que los productos se fabrican, consumen y desechan, la economía circular busca mantener los materiales en uso el mayor tiempo posible, evitando la generación de desechos y fomentando el reciclaje y la reutilización.

Asimismo, la incorporación de materiales reciclados en la construcción ayuda a reducir los costos asociados con la producción de nuevos materiales, como el cemento, que son altamente demandantes de energía y tienen un gran impacto ambiental. Al sustituir parte de estos materiales por aquellos derivados de residuos industriales reciclados, no sólo se disminuye el impacto ambiental, sino que también se fomentan procesos de producción más eficientes y rentables.

Cada año, se estima que se utilizan aproximadamente 50 mil millones de toneladas de arena y grava en el mundo. De esa cantidad, alrededor de 30 mil millones de toneladas, están destinadas a la producción de hormigón. En 2022, la Organización de Naciones Unidas (ONU) alertó sobre el hecho de que el hormigón es el segundo material más utilizado del planeta, después del agua, y enfatizó en la necesidad de gestionarlo con prudencia. Se requieren cambios tanto a nivel legal como en la industria misma, con un enfoque en el uso de materiales reciclados, roca triturada y arena proveniente de minas [36]. Numerosos estudios indican que el nivel de extracción de arenas supera ampliamente aquel para el cual puede alcanzarse la sostenibilidad [37,38]. Para 2050 se espera un aumento en la generación de residuos de un 70%, de 2010 millones de toneladas de residuos, en 2016 a 3400 millones de toneladas de residuos al año [39,40]. Según datos del Banco Mundial, el 33% de los residuos de construcción y demolición mundiales no se tratan o se tratan de forma deficiente [41]. En pos del desarrollo de actividades sustentables, se han generado normas y recomendaciones relacionadas con la gestión ambiental para cementeras y canteras [42]. Se centran en las mejoras del desempeño ambiental, especialmente, con respecto al desperdicio de materiales, además, es importante que en la fabricación se priorice el menor uso de recursos, energía, productos químicos y agua, y menor generación de residuos y emisiones al aire y al agua. Las materias primas utilizadas en la producción de cemento y hormigón son esenciales para el sector de la construcción y la edificación, y el

consumo extensivo y continuo de estos recursos puede provocar una escasez de suministro e impedir la sostenibilidad en el futuro [43]. Con crecientes demandas de material y la posibilidad latente de que los recursos comiencen a escasear, la eficiencia en el ciclo de vida de los materiales debería ser cada vez más importante para las estrategias operacionales de las empresas que fabrican distintos productos [44]. Es por eso, que en la actualidad se estudia con mayor frecuencia la posibilidad de utilizar residuos en matrices cementíceas u otros materiales de construcción, promoviendo así una alternativa más sostenible, sin descuidar la lixiviación.

El lixiviado es la producción de residuos líquidos con un alto poder contaminante, los cuales provocan severos impactos ambientales sobre las fuentes de abastecimiento de aguas superficiales y subterráneas [45]. Al emplear residuos en la composición de una matriz cementícea o un material de construcción, el objetivo es reducir los impactos ambientales. Por esta razón, es fundamental evaluar si este proceso produce lixiviados y si cumple con los parámetros admisibles para su uso. En Argentina, existen normativas sobre la generación y disposición de residuos y parámetros límites admisibles para las descargas de los líquidos residuales [46, 47].

Cabe destacar que el nivel de inmovilización de metales pesados en matrices cementíceas depende de muchos factores físicos y químicos, entre los que se incluyen la forma de la muestra (monolito o muestra triturada) y factores ambientales (suelo, agua, aguas residuales, entornos químicamente agresivos, temperatura y humedad variables) [48]. El nivel de lixiviación de metales pesados de una matriz cementícea se ve influido por su composición, la relación agua/cemento con la que se fabricó y los factores que afectan a la durabilidad. En la Figura 3 se presentan esquemáticamente los factores y procesos responsables de la liberación de metales pesados de los materiales de construcción.

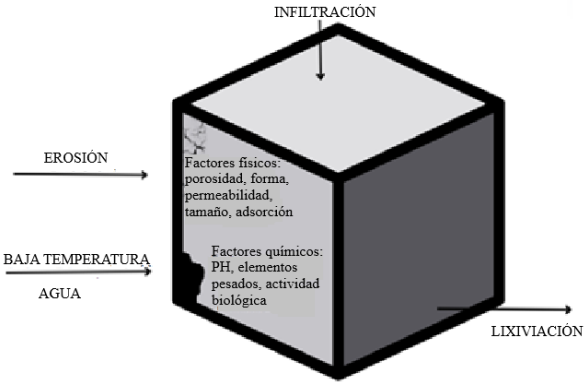

Figura 3. Factores y procesos que influyen en la liberación de metales pesados [49]

1.6 LA IMPORTANCIA DE LA INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO

La investigación y desarrollo aportan al progreso de esta problemática que tiene implicaciones tanto a nivel local, como global. Los residuos industriales generados por diversas actividades económicas, como la industria petrolera, representan una amenaza para los ecosistemas y las comunidades cercanas. Sin embargo, más allá de ser un problema ambiental, también pueden ser la clave para transformar nuestra forma de construir y de gestionar los recursos en la sociedad. La investigación y desarrollo de tecnologías avanzadas para transformar estos residuos industriales en materiales útiles para la construcción es fundamental. A través de la reutilización y el reciclaje de estos desechos, se pueden desarrollar nuevos materiales de construcción que sean más sostenibles, y que contribuyan a reducir la huella ambiental de la industria de la construcción. Aprovechar estos residuos como recursos valiosos, no sólo responde a una necesidad urgente de reducir la contaminación, sino que también propone alternativas viables para hacer más eficiente el uso de los recursos naturales.

Un caso particular que ilustra la relevancia de este enfoque es la ciudad de Bahía Blanca y su zona de influencia, que cuenta con un importante polo petroquímico compuesto por diversas industrias. Los procesos industriales que tienen lugar en la ciudad generan grandes cantidades de desechos, de los cuales la mayoría son enviados a rellenos sanitarios comunes, y aquellos considerados identificables y especiales se disponen en rellenos de seguridad. En este contexto se encuentra la necesidad de investigar los tipos, volúmenes y métodos de disposición de estos desechos para analizar la viabilidad de reutilizarlos o reciclarlos, transformándolos en materiales de base cementícea.

Este enfoque no sólo ofrece una solución más sostenible para el manejo de los residuos industriales, sino que también representa una oportunidad para innovar en el sector de la construcción, aprovechando residuos que, en lugar de generar un daño ambiental, pueden convertirse en subproductos para el desarrollo de materiales más ecológicos y eficientes.

1.7 EL SECTOR INDUSTRIAL DE LA CIUDAD DE BAHIA BLANCA

La industria del petróleo en Argentina no sólo se centra en la extracción de hidrocarburos, sino que involucra una cadena productiva que abarca el transporte, el procesamiento, la transformación y la comercialización. Uno de los polos de mayor concentración de estas actividades en nuestro país, se encuentra en la ciudad de Bahía

Blanca (Figura 4). Esta localidad cuenta con una zona portuaria formada por un conjunto de instalaciones diseminadas a lo largo de 25 km sobre la costa norte del estuario homónimo, su ubicación es privilegiada con relación a importantes centros de producción, consumo y distribución dentro del país, lo que logra una mejor competitividad [50]. Este complejo está compuesto por diversas industrias que concentran el 58% de la producción nacional en este sector [51]. La economía de la ciudad se basa en la producción agrícola-ganadera y se ha consolidado como un centro urbano clave en la prestación de bienes y servicios para la región circundante. Uno de sus principales puntos de interés es el puerto de Ingeniero White, ubicado a sólo 5 km del centro de Bahía Blanca, el cual alberga un significativo conglomerado industrial conocido como el Polo Petroquímico [52].

El Polo Petroquímico resulta uno de los polos industriales de mayor expansión de las últimas décadas en nuestro país. Originalmente, estuvo integrado por Petroquímica Bahía Blanca y las plantas satélites Polisur SM, Induclor SM, Petropol SM, Monómeros Vinílicos SA e Indupa SA. El complejo petroquímico surge en el marco de la industrialización alcanzada en Argentina desde los años 50, en los que se intentaba pasar de un esquema manufacturero de fabricación, al de bienes industriales intermedios (como la siderurgia o el cemento) [53]. En la actualidad, se estima que el Puerto de Bahía Blanca y el Polo Petroquímico albergan alrededor de 25 terminales y empresas importantes. Este número puede variar ligeramente dependiendo de la inclusión de otras instalaciones menores o de empresas adicionales que operan en la región [54].

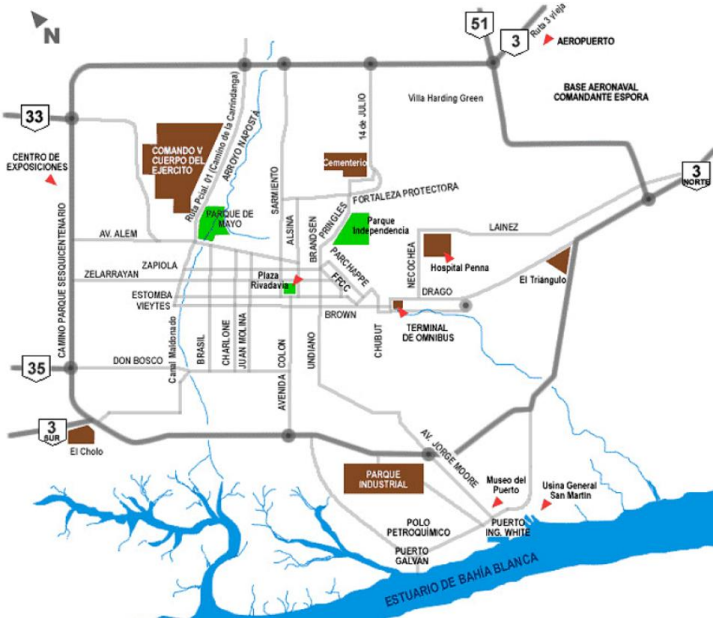

Figura 4. Información geográfica de la ciudad de Bahía Blanca

En la actualidad, el Polo Petroquímico de Bahía Blanca logró convertirse en uno de los puntos más importantes de Argentina, con numerosas empresas dedicadas a la producción de plásticos, fertilizantes y otros productos derivados del gas y el petróleo. Su actividad industrial a gran escala impulsa el desarrollo económico y la generación de empleo, pero también genera una gran cantidad de residuos industriales, que requieren un manejo adecuado para minimizar su impacto ambiental. En la mayoría de las empresas de la ciudad, los desechos identificables y especiales generados, son enviados a la empresa Ipes SA. Esta empresa cuya planta se encuentra a 18 km de la ciudad de Bahía Blanca, es la encargada del tratamiento de los residuos generados por las industrias de la zona, para su disposición final en un relleno de seguridad. La planta cuenta con un programa de monitoreo ambiental del agua subterránea, del suelo y de la calidad del aire, acordado con las autoridades ambientales provinciales y nacionales, quienes llevan a cabo un riguroso control sobre sus operaciones.

1.8 OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL

Dada la importancia del sector industrial de la ciudad de Bahía Blanca, el tema de la presente tesis doctoral se centra en el aprovechamiento de los desechos generados por empresas e industrias del petróleo. El objetivo principal surge de la necesidad de desarrollar estrategias sustentables que minimicen el impacto ambiental y promuevan un desarrollo industrial más responsable. En este contexto, se plantea el interrogante acerca de la posibilidad de contribuir a la sustentabilidad de la industria de la construcción mediante la incorporación de residuos del sector petrolero en matrices cementíceas.

La tesis doctoral busca responder a cuestiones clave como: ¿tendrían estos residuos un comportamiento compatible con las mezclas cementíceas convencionales?, ¿podrían los desechos sustituir parcial o totalmente algunos de los componentes de un hormigón sin afectar su desempeño estructural?, ¿la incorporación de estos materiales permitiría reducir las emisiones de CO_2 de las mezclas?, ¿los elementos y/o sustancias potencialmente peligrosos presentes en los residuos quedarían efectivamente retenidos dentro de la matriz cementícea?. Para abordar estos interrogantes, los objetivos específicos de la investigación son:

- Evaluar la factibilidad de incorporar estos residuos en morteros y hormigones, ya sea como disposición final del desecho, como reemplazo de agregados pétreos o como sustitución parcial del cemento portland, según sus características.

- Analizar las propiedades físicas, mecánicas y de durabilidad de las mezclas cementíceas elaboradas con estos residuos.
- Evaluar las emisiones de CO_2 asociadas a la producción de las mezclas resultantes.
- Analizar la capacidad de retención de los elementos/sustancias peligrosas de las mezclas cementíceas.

1.9 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Yrigoyen, M. Reseña sobre los conocimientos y la explotación de los hidrocarburos en Argentina antes de 1907. Petrotecnia. 16-36, 2007.

2. Forni, L., Mautner, M., Lavado, A., Burke Fitzpatrick K., Diaz Gomez, R. Implicaciones de la producción de shale oil & gas en las áreas de las cuencas hidrográficas de Vaca Muerta, Argentina. Instituto de Ambiente de Estocolmo. 1-20, 2021.

3. Ubicación geográfica de Vaca Muerta. Gobierno de la República Argentina. Disponible online en *https://www.argentina.gob.ar/economia/energia/vaca-muerta/mapas*

4. San Martín, J. El petróleo y la petroquímica en la Argentina (1914-1983): emergencia, expansión y declinación del nacionalismo petrolero. 2006. Trabajo Final de Posgrado. Universidad de Buenos Aires.

5. Fronjosa, E. El negocio del petróleo. Cuadernos Unimetanos. 25, 13-44, 2011.

6. Venkataraman, V. K., Guthrie, H. D., Avellanet, R. A., Driscoll, D. J. Overview of U.S. DOE's Natural Gas-to-Liquids RD&D Program and Commercialization Strategy. Studies in Surface Science and Catalysis. 913- 918, 119, 1998.

7. International Energy Agency, IEA. The Future of Petrochemicals. 138 pág, 2018.

8. United Nations Environment Programme, UNEP. Emissions Gap Report. 78 pág., 2024.

9. Von Amsberg, J. Excessive environmental risks: An intergenerational market failure. European Economic Review, 39(8), 1447-1464, 1995.

10. Saraji, M. K., Streimikiene, D. Challenges to the low carbon energy transition: A systematic literature review and research agenda. Energy Strategy Reviews, 49, 1-20, 2023. https://doi.org/10.1016/j.esr.2023.101163

11. Morán del Pozo, J. M., Juan Valdés, A., Aguado, P. J., Guerra, M. I., & Medina, C. Estado actual de la gestión de residuos de construcción y demolición: limitaciones. Informes De La Construcción, 63(521), 89–95, 2011. https://doi.org/10.3989/ic.09.038

12. Krizmane, M., Slihte, S., Borodinecs, A. Key Criteria Across Existing Sustainable Building Rating Tools. Energy Procedia, 96, 94-99, 2016.
13. Elkington, J. Towards the suitable corporation: win-win-win business strategies for sustainable development. California Management Review, 36 (2), 90-100, 1994.
14. Medina, C. N. R., Segura, S. M. S., Peralta, E. C. O. Responsabilidad Social Empresarial y desarrollo sostenible: reflexiones desde la ética aplicada. Revista de Filosofía, 100, 409-421, 2022.
15. Habibi, A., Bamshad, O., Golzary, A., Buswell, R., Osmani, M. Biases in life cycle assessment of circular concrete. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 192, 11-20, 2023. https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.114237
16. Martínez Ruiz, M. A. Indicadores como información base para el análisis del desempeño ambiental: huella hídrica, huella ecológica y huella de carbono. 2013. Trabajo final de doctorado. Universidad Autónoma de Nuevo León.
17. Secretaría de Ambiente y de Desarrollo Sustentable de la Nación. Manual de implementación de la metodología de ACV en la construcción. 58 pág, 2019.
18. International Organization for Standardization. ISO 14044: Gestión ambiental - Análisis del ciclo de vida - Requisitos y directrices. 59 pág, 2006.
19. Mac Donnell, H., Polzinetti, M. Manual de soluciones para viviendas energéticamente eficientes Instituto del cemento portland argentino. 2020.
20. Romero Rodriguez, B. I. El análisis del Ciclo de Vida y la Gestión Ambiental. Tendencias tecnológicas, 2, 91-97, 2003.
21. Lucio, X. M. P. La gestión medioambiental: un objetivo común. Ideas propias Editorial SL. 2010.
22. Gómez Delgado, M. El estudio de los residuos: definiciones, tipologías, gestión y tratamiento. Serie geográfica, 5, 21-42, 1995.
23. McDonough, W., Braungart, M. Cradle to cradle: Remaking the way we make things. 2010.
24. Lett, L. A. Global threats, waste recycling and the circular economy concept. Revista Argentina de microbiologia, 46(1), 1-2, 2014.
25. MacArthur, E. Towards the circular economy. Journal of industrial ecology, 2(1), 23-44, 2013.
26. Chand, G., Ram, S., Kumar, S., & Gupta, U. Microstructural and engineering properties investigation of sustainable hybrid concrete produced from industrial wastes. Cleaner Engineering and Technology, 2, 1-10, 2021.

27. Andreu Pinillos, A., Fernández Fernández, J. L., & Fernández Mateo, J. Pasado, presente y futuro de los objetivos del desarrollo sostenible (ODS). La tecnología como catalizador (o inhibidor) de la Agenda 2030. 2020.

28. Mejía, R., Activación alcalina y uso integral de desechos de construcción y demolición: Producción de concretos y elementos constructivos. Revista Hormigón, 59, 57 -68, 2020.

29. Luna-Galiano, Y. Estudio de la estabilización/solidificación de residuos industriales mediante la tecnología de geopolímeros basados en cenizas volantes procedentes de centrales térmicas. 2013. Trabajo final de doctorado. Universidad de Sevilla.

30. Lara Díaz, R., Melgoza Alemán, R. Solidificación-estabilización de cromo, níquel y plomo en una matriz sólida de hormigón fabricada con cemento portland. Información Tecnológica, 20(1), 29-38, 2009.

31. Paria, S., Yuet, P. Solidification-Stabilization of organic and inorganic contaminants using portland cement: a literatura review. Environmental Reviews, 14 (4), 217-255, 2006.

32. Malviya, R., Chaudhary, R. Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: a review. Journal of Hazardous Materials, 137, 267-276, 2006.

33. Reginald, B., Abir Al-Tabbaa, Y., Stegemann, J. PH dependent leaching behavior and other performance properties of cement-treated mixed contaminated soil. Journal of Environmental Sciences, 24 (9), 1630–1638, 2012.

34. Señas, L., Priano, C., Maiza, P., Marfil, S. Comportamiento de morteros y hormigones con la adición de suelos contaminados con hidrocarburos y metales pesados. Revista de Geología aplicada a la Ingeniería y al Ambiente, 28, 35-44, 2012.

35. Rumi, L., Montero, M. C., & Ortega, N. F. Desarrollo de un indicador para el análisis de sustentabilidad en obras de hormigón, en Argentina. *Ciencia y tecnología*, (14), 75-88, 2014.

36. Organización de las Naciones Unidas, ONU. Informe sobre el Estado del Medio Ambiente Mundial 2022. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. 2022.

37. Tam, V., Soomro, M., Catarina, A. A review of recycled aggregate in concrete applications (2000–2017). Construction and Building Materials, 172, 272- 292, 2018. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.240

38. Best, J. Anthropogenic stresses on the world's big rivers. Nature Geoscience, 12

(1),7-21, 2018. https://doi.org/10.1038/s41561-018-0262-x**.**

39. Kaza, S., Yao, L., Bhada-Tata, P., & Van Woerden, F. What a waste 2.0: a global snapshot of solid waste management to 2050. World Bank Publications. 2018.

40. Laurent, A., Bakas, I., Clavreul, J., Bernstad, A., Niero, M., Gentil, E., Hauschild, M.Z., Christensen, T.H. Review of LCA studies of solid waste management systems - Part I: Lessons learned and perspectives. Waste Manag 34 (3), 573–588, 2014. https://doi. org/10.1016/j.wasman.2013.10.045.

41. Hossein, A. H., AzariJafari, H., & Khoshnazar, R. The role of performance metrics in comparative LCA of concrete mixtures incorporating solid wastes: A critical review and guideline proposal. Waste Management, 140, 40-54, 2022.

42. Filho, W., Hunt, J., Lingos, A. The Unsustainable Use of Sand: Reporting on a Global Problem. Sustainability, 13 (6), 33-56, 2021.

43. Habert, G., Miller, S.A., John, V.M., Provis, J.L., Favier, A., Horvath, A., Scrivener, K.L. Environmental impacts and decarbonization strategies in the cement and concrete industries. Nature Reviews Earth and Environment, 1 (11), 559–573, 2020. https://doi.org/10.1038/s43017-020-0093-3.

44. Enroth, M., & Zackrisson, M. Environmental management systems–paper tiger or powerful tool. En Eco-Management and Auditing Conference. University of Manchester, 81-92, 2000.

45. Oña, A., Robert, M., Agramonte, M., García, Y., Suárez, A. G., Frade, N. R., Montano, R. M. Caracterización de los lixiviados del vertedero de residuos sólidos urbanos “Calle 100”, ciudad de La Habana, Cuba. Revista Cubana de Química, 22(1), 27-35, 2010.

46. Congreso de la Nación Argentina. Ley Nacional Nº24051 Residuos Peligrosos. 1992.

47. Gobierno de la Provincia de Buenos Aires. Ley Provincial Nº5965. Ley de protección a las fuentes de provisión y a los cursos y cuerpos receptores de agua y a la atmósfera. 1958.

48. Król, A. Mechanisms accompanying chromium release from concrete. Materials,13(8), 2020.

49. Dijkstra, J.J.; Sloot, H.A.V.d.; Spanka, G.; Thielen, G. How to Judge Realease of Dangerous Substances from Construction Products to Soil and Groundwater. Energy Research Centre of The Netherlands ECN: Petten, The Netherlands, 2005.

50. Sarro, L. A. Hacia una memoria de sostenibilidad del puerto de Bahía Blanca:

diagnóstico para su posible implementación. 2016. Trabajo final de posgrado. Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca.

51. ArgenPorts. 2023. Polo petroquímico Bahía Blanca: radiografía de un gigante productivo destinado a crecer. Disponible online en: https://www.argenports.com.ar/nota/polo-petroquimico-bahia-blanca-radiografia-de-un-gigante-productivo-destinado-a-crecer

52. Puliafito, E., Rey Saravia, F., Pereyra, M., Pagani, M. Calidad del aire en el Polo Petroquímico de Bahía Blanca. En: Contaminación atmosférica en Argentina: contribuciones de la II Reunión Anual PROIMCA. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Mendoza, 113–121, 2009.

53. Odisio Oliva, J. C. El impacto socio-económico del Complejo Petroquímico de Bahía Blanca (Argentina) sobre su entorno local. Revista de Historia Regional y Local, 4(7), 12-47, 2012.

54. Puerto de Bahía Blanca. Facilidades portuarias. Disponible online en: https://puertobahiablanca.com/facilidades-portuarias.html

CAPITULO 2

DESCRIPCIÓN DE LOS ENSAYOS EXPERIMENTALES

Con el fin de alcanzar los objetivos establecidos en esta tesis doctoral, se describen a continuación el origen y la selección de los residuos estudiados, así como la metodología de ensayos a aplicar a lo largo de cada uno de los capítulos, correspondientes a cada residuo.

2.1 ORIGEN Y SELECCIÓN DE LOS RESIDUOS

En la tesis, se analizan cuatro tipos de residuos industriales provenientes de diferentes procesos dentro de la industria petrolera (Figura 1). El proceso de producción y refinamiento del petróleo genera distintos tipos de residuos en cada una de sus etapas.

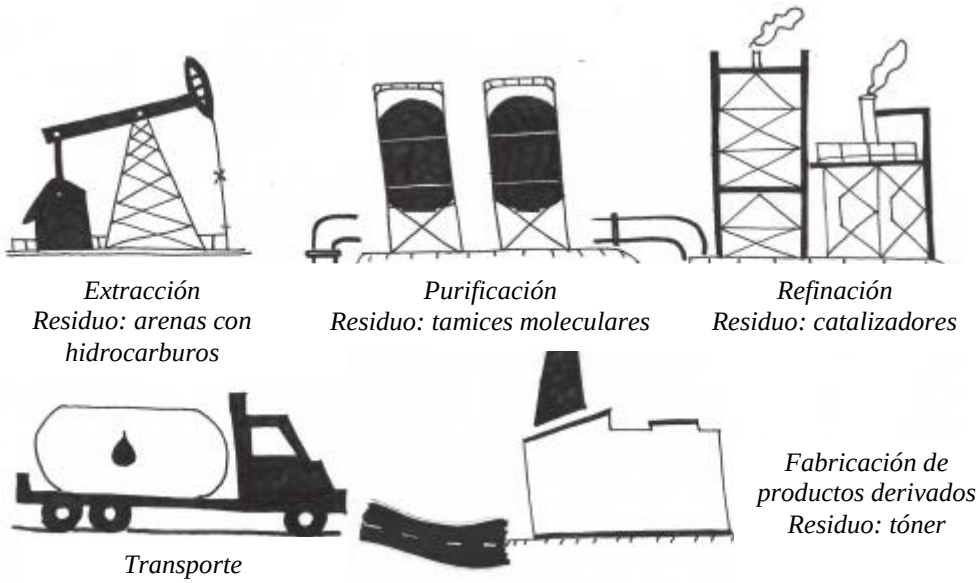

Figura 1. Procesos en la industria del petróleo

Durante la extracción del crudo, se desechan **arenas contaminadas con hidrocarburos**. Esto ocurre cuando el petróleo, al estar acumulado en formaciones geológicas, se encuentra mezclado con sedimentos, agua y otros materiales del suelo. Una vez extraído, el petróleo crudo se transporta hacia las instalaciones de procesamiento, donde se somete a una purificación inicial. Aquí se separan impurezas como agua, sales, gases no deseados y sólidos. En este proceso, se utilizan tecnologías como torres de adsorción con **tamices moleculares** que eliminan impurezas. Los tamices moleculares, a medida que se saturan, también se convierten en residuos que deben ser manejados adecuadamente. Una vez purificado el crudo, se transporta a las refinerías donde se transforma mediante procesos químicos y físicos. En esta etapa, se

utilizan **catalizadores** para facilitar las reacciones necesarias para convertir el crudo en productos útiles como nafta, diésel, querosén y otros derivados del petróleo. Con el tiempo, los catalizadores pierden efectividad y deben ser reemplazados, generando residuos con metales pesados y otros compuestos que también requieren una gestión adecuada. Los derivados del petróleo obtenidos en la refinación y distribución no sólo se utilizan para combustibles, sino que también sirven como materia prima para la fabricación de productos industriales y comerciales, como el **tóner** empleado en impresoras y fotocopiadoras. Aunque el proceso de fabricación de tóner no ocurre directamente en las fases iniciales de la extracción y refinación, está estrechamente relacionado con el flujo general de los productos derivados del petróleo. Este material, compuesto por partículas de carbono y polímeros sintéticos, también se convierte en un residuo que requiere un manejo especial para evitar su impacto ambiental. De esta manera, cada una de las etapas del flujo del petróleo genera residuos específicos, cuyo tratamiento y disposición final son fundamentales para minimizar su impacto en el medioambiente y promover una gestión sostenible de los recursos.

En esta tesis, se seleccionan dichos desechos para evaluar su factibilidad de utilización en mezclas cementíceas.

2.2 TÉCNICAS A UTILIZAR PARA EL ESTUDIO DE LOS RESIDUOS Y LAS MEZCLAS CEMENTÍCEAS

Este estudio se enfoca en la caracterización de cada tipo de desecho, con el objetivo de proponer soluciones específicas para su potencial reutilización. Además, se utilizan técnicas para determinar las propiedades físicas, mecánicas y durables de las mezclas cementíceas, a los efectos de investigar acerca del tratamiento y la mitigación del impacto ambiental asociado a los desechos de la industria petrolera. Las técnicas utilizadas son:

2.2.1 MUESTREO DE LOS MATERIALES (IRAM 1509 [1])

El muestreo de los materiales se realiza de manera manual o mecánicamente. En la forma manual, la operación se inicia colocando la muestra sobre una superficie dura, preferentemente metálica, lisa y limpia, donde no sea posible la pérdida de material, ni la adición de materias extrañas. Los agregados finos y las mezclas de agregados finos y gruesos, son cuarteados en estado húmedo. Con el total del material se forma una pila de forma cónica. Con una pala se toma el material para formar otra pila de igual forma, dejando caer sobre el vértice del cono que se va formando. Terminada la operación, se

la repite tres veces formando tres pilas cónicas. A continuación, con el reverso de la pala, se procede a aplanar cuidadosamente la pila, hasta que tenga un espesor uniforme, y luego se trazan dos diámetros perpendiculares. De las cuatro partes así formadas (cuartos) se desechan dos opuestas, cuidando que el agregado de un cuarto no se mezcle con el del cuarto vecino, y que al desechar los dos cuartos opuestos se elimine también el polvo correspondiente, limpiando si fuese necesario, con un cepillo adecuado. El material de los dos cuartos restantes es nuevamente mezclado y reducido en la forma indicada anteriormente, hasta que la muestra tenga el tamaño deseado.

2.2.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES COMPONENTES

Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Esta técnica se utiliza para determinar la composición química de una amplia variedad de tipos de muestras. En esta investigación, se usan los servicios de la empresa ALS PATAGONIA SA, a través del equipo Malvern Panalytical Axios Fast instrument.

Difracción de Rayos X (DRX)

Se utiliza esta técnica para determinar la geometría tridimensional de materiales cristalinos. En esta investigación, se utiliza el difractómetro del Departamento de Geología, Rigaku D-Max III C, con radiación de Cu Kα y monocromador de grafito a 35 kV y 15 mA.

Microscopía

Para imágenes bi y tridimensionales se utilizan los equipos de microscopía electrónica de barrido (SEM), Zeiss modelo EVO MA10 (Carl Zeiss, Jena, Alemania) y microscopio de barrido de presión variable (SEM-VP) LEO EVO 40-XVP, y la microscopía electrónica de transmisión (TEM) mediante el equipo JEOL 100 CX II CCDGATANES 1000W Erlangshen.

Densidad absoluta (IRAM 1624 [2])

La norma IRAM 1624 establece el procedimiento para determinar la densidad del material cementíceo. Para determinar dicho parámetro, se llena un frasco de Le Chatelier con querosene o nafta libre de agua, hasta un nivel comprendido entre las marcas correspondientes a 0 y 1 cm^3. Se seca el interior del frasco sobre el nivel del líquido. Se coloca en un baño de agua en posición vertical y se mantiene sumergido hasta que las variaciones en la temperatura del líquido del frasco sean menores de

0,2°C. La temperatura del agua debe ser constante y aproximadamente igual a la del ambiente. Se efectúan las lecturas hasta obtener un valor constante, para verificar que el contenido del frasco ha alcanzado la temperatura del agua. Se registra la primera lectura (V1) de acuerdo con lo anteriormente indicado. Se pesa el material cementíceo, con una precisión de 0,1 g. Se introduce en pequeñas porciones en el frasco de Le Chatelier, cuidando que no se produzcan salpicaduras y evitando que el material se adhiera a las paredes interiores del frasco, sobre el nivel del líquido. Finalmente, se tapa el frasco y se lo hace girar en posición inclinada, o suavemente en círculos horizontales, hasta que no suban burbujas de aire en la superficie del líquido. Se registra la lectura final (V2) de acuerdo con lo anteriormente indicado.

De esta manera, se obtiene el valor de la densidad de la Ecuación 1:

$$dc = \frac{m}{(V2 - V1)} \quad (1)$$

Donde,

dc: Densidad absoluta, g/cm^3

m: Masa del material, g

(V2 – V1): Volumen desplazado por la masa del material, cm^3

Tamaño de partículas

Mediante el método de difracción láser con una dispersión seca (Malvern Mastersizer 2000) y con la utilización de un sedígrafo (Micromeritics Sedi-Graph 5000) se determinan las fracciones porcentuales en peso de partículas entre 0,01 µm y 300 µm.

Análisis granulométrico de agregados (IRAM 1505 [3])

Para determinar, mediante tamizado, la distribución por tamaños de las partículas que constituyen los agregados finos y gruesos, una muestra de agregado seco se pesa y se separa a través de una serie de tamices de aberturas progresivamente más pequeñas para determinar su composición granulométrica.

Se seca la muestra en estufa a 110°C ± 5°C, hasta masa constante y se la coloca en el tamiz de mayor abertura de la serie de tamices que cumpla con las especificaciones del material en estudio, los que deben estar ubicados en orden decreciente de tamaño de abertura desde arriba hacia abajo. Se agitan los tamices por vibrador mecánico. Se coloca la serie de tamices, con su tapa y fondo recibidor, en el agitador mecánico durante unos 20 minutos o más, hasta comprobar masa constante. Se pesa el retenido

parcial sobre cada tamiz y sobre el fondo recibidor, con una precisión de 0,1% de la muestra seca original total. Finalmente, se calculan los porcentajes que pasan, los porcentajes retenidos acumulados y los porcentajes retenidos parciales con una aproximación del 0,1% sobre la base de la masa total de la muestra seca original. Se grafica la curva granulométrica y se calcula el módulo de finura dividiendo por 100 la suma de los porcentajes de retenidos acumulados de cada uno de los tamices de la siguiente serie: 3", 1 1/2", 3/4", 3/8", N°4, N°8, N°16, N°30, N°50 y N°100.

Densidad relativa real, densidad relativa aparente y absorción de agua para agregados finos (IRAM 1520 [4])

La muestra para el ensayo debe estar constituida por 1 kg de agregado fino, obtenido por cuarteo. Se seca la muestra a 105°C ± 5°C, hasta llegar a masa constante con una precisión de 0,1 g. Se cubre la muestra con agua durante 24 h. Se retira la muestra del agua y se extiende sobre una superficie plana, sometiéndola a la acción de una corriente suave de aire caliente, removiendo la muestra con frecuencia para asegurar un secado uniforme. Se prosigue el secado hasta que los granos de agregado fino no se adhieran marcadamente entre sí. Se coloca la muestra en el molde, sin ejercer presión, se apisona su superficie suavemente con 25 golpes de la varilla y se levanta verticalmente el molde. Si hay todavía humedad superficial, la muestra retiene la forma del molde. Se continúa el secado removiendo la muestra constantemente y se hacen ensayos a intervalos regulares hasta que el cono de agregado fino se desmorone al sacar el molde. En este momento se puede decir que la muestra se encuentra en condición de saturada y superficie seca. En el caso de que, en el primer intento, el cono de agregado se desmorone, el agregado fino ha sido secado más allá de su punto de saturado, superficie seca. En ese caso, se deben agregar unos cm^3 de agua, mezclándolos íntimamente con la muestra y dejando reposar durante 30 minutos, comenzando nuevamente el proceso de secado y ensayo.

Una vez terminada la preparación del agregado, se pesan 500 g de muestra saturada superficie seca, con una precisión de 0,1 g, se colocan en el matraz aforado y se llena con agua a una temperatura de 20°C, hasta cerca de la marca de 500 cm^3. Se mueve el matraz para eliminar las burbujas de aire, después de lo cual se lo coloca en un baño de agua a una temperatura constante de 20°C. Después de aproximadamente una hora se lleva, utilizando el mismo tipo de agua y a la misma temperatura, el nivel del líquido hasta 500 cm^3 y se determina el peso total de agua introducida en el matraz, con una

precisión de 0,1 g. Si se desea se puede determinar volumétricamente la cantidad de agua, con una precisión de 0,1 cm^3, usando una bureta graduada. Se seca la muestra a 105°C ± 5°C, hasta llegar a masa constante y se determina su peso con una precisión de 0,1 g.

De esta manera, se determinan las densidades y absorción correspondientes de las Ecuaciones 2, 3, 4 y 5:

Densidad relativa real del agregado seco $$d1 = \frac{ms}{(V-Va)*da-(msss-ms)} \quad (2)$$

Densidad relativa aparente del agregado seco $$d2 = \frac{ms}{(V-Va)*da} \quad (3)$$

Densidad relativa aparente del agregado sss $$d3 = \frac{msss}{(V-Va)*da} \quad (4)$$

Absorción $$A = \frac{msss-ms}{ms} * 100 \quad (5)$$

Donde,

ms: Masa en aire de la muestra seca, g

msss: Masa en aire de la muestra saturada y de superficie seca, g

V: Volumen del matraz, cm^3

Va: Volumen total de agua agregado al matraz, cm^3

da: Densidad del agua a 20°C, g/cm^3

Peso unitario y espacios vacíos de agregados para hormigones (IRAM 1548 [5])

El peso unitario es la masa de la unidad de volumen de material a granel, en las condiciones de compactación y humedad en que se efectúa el ensayo, expresada en kg/m^3. Los espacios vacíos constituyen el espacio entre partículas en una masa de agregado no ocupado por materia mineral sólida, por unidad de volumen de agregado. Para obtener este parámetro se llena el recipiente correspondiente para agregado grueso o fino, en tres capas iguales, sin compactar o mediante compactación con 25 golpes cada capa, según la medida a determinar (peso unitario suelto o compactado).

De esta manera, se determinan los pesos unitarios y espacios vacíos de las Ecuaciones 6, 7 y 8:

Peso unitario $$PU = \frac{m_{ar}-m_r}{V} \quad (6)$$

Peso unitario en condición sss $$PU_{sss} = PU_s * \left(1 + \frac{A}{100}\right) \quad (7)$$

Espacios vacíos $$EV = 100 * \left(\frac{d2*da-PU_C}{d2*da}\right) \quad (8)$$

Donde,

PU: Peso Unitario del agregado, kg/m^3

m_{ar}: Masa del recipiente más el agregado, kg

m_r: Masa del recipiente vacío, kg

V: Volumen del recipiente, m^3

PU_{sss}: Peso Unitario del agregado en condición sss, kg/m^3

PUs: Peso Unitario del agregado seco, kg/m^3

A: Absorción, %

EV: Contenido de espacios vacíos, %

d2: Densidad relativa aparente del agregado seco

da: Densidad del agua, kg/m^3

PU_C: Peso Unitario del agregado en estado seco y compactado, kg/m^3

Arena normalizada (IRAM 1633 [6])

La arena normal es una arena sílica normalizada, utilizada en el ensayo de determinación de calidad del cemento portland, de características de granulometría y composición determinadas. En esta investigación, la arena se obtiene comercialmente bajo la denominación "CEN-NORMSAND DIN EN 196".

2.2.3 PASTAS CEMENTÍCEAS

Pasta de consistencia normal para mezclas cementíceas (IRAM 1612 [7])

Se llama pasta de consistencia normal a aquella en la cual la sonda de Tetmajer penetra hasta 6 ± 1 mm desde la placa base a los 30 s de haber sido soltada. Es un ensayo de prueba y error hasta encontrar la cantidad de agua requerida, expresada en porcentaje respecto al peso del material cementíceo, para lograr dicha penetración. Se vuelca agua en el recipiente, se agregan 500 g de material cementante y se deja 30 s en reposo. Luego, se mezcla durante 30 s a velocidad lenta. Se detiene la mezcladora durante 15 s y se arrastra hacia el fondo del recipiente toda la pasta adherida en sus paredes. Finalmente, se mezcla durante 1 min a velocidad rápida. Para determinar la consistencia, se coloca el molde con su base mayor apoyada sobre la placa de vidrio y mediante el uso de una espátula se llena rápidamente con la pasta preparada. La operación de llenado se facilita sacudiendo el molde suavemente. Se quita el exceso de pasta mediante una llana, colocándola verticalmente sobre la base menor del molde y se enrasa con movimiento de vaivén tratando de no comprimir la pasta. Se lleva el

conjunto debajo del aparato de Vicat, se centra debajo de la sonda, y luego se hace descender la misma hasta que tome contacto con la superficie de la pasta y se suelta para hacer la medición.

Principio y fin de fragüe (IRAM 1619 [8])

Cuando un ligante hidráulico se mezcla con agua para obtener una pasta de consistencia normal, presenta sucesivamente dos acontecimientos diferentes que se desarrollan con el tiempo a) aumento repentino de la viscosidad seguido de un aumento de la temperatura de la pasta (inicio del fraguado), y b) transformación progresiva y regular de la pasta en un bloque rígido (fin de fraguado). La norma IRAM 1619 [8] establece el procedimiento para determinar estos tiempos.

Se prepara la pasta de consistencia normal de acuerdo con la norma IRAM 1612 [7]. Se aplica una capa de aceite mineral sobre la placa de vidrio. Se coloca el molde troncocónico apoyando la base mayor sobre la placa de vidrio. Se introduce la mezcla en el molde por la base menor hasta llenarlo totalmente, quitando el sobrante con la cuchara, cuidando de no comprimir la pasta durante estas operaciones. Se coloca la probeta en la cámara húmeda inmediatamente después. A intervalos de 15 min se hace descender esta barra hasta que establezca contacto con la superficie de la pasta, e inmediatamente se suelta la barra en puntos separados 6 mm entre sí y 9 mm del borde como mínimo. Se registran los resultados de todas las penetraciones 30 s después de soltar la barra. Se determina por interpolación el tiempo de fraguado correspondiente al momento en que la distancia entre la aguja y la placa es de 4 mm. Las primeras determinaciones pueden hacerse haciendo descender la aguja de manera que penetre suavemente en la pasta, evitando que se acelere su movimiento y choque con la placa de vidrio. El ensayo termina (fin de fragüe) cuando la aguja con un accesorio anular ya no penetra en la pasta.

Fluidez y pérdida de fluidez en pastas (Kantro [9])

Para evaluar la fluidez y la pérdida de fluidez de las pastas se utiliza el procedimiento establecido por Kantro. Se unen 500 g de material cementíceo con 250 ml de agua con la mezcladora de laboratorio. Inmediatamente después de terminada la mezcla, el cono de Kantro apoyado sobre una placa de vidrio se llena con la pasta. Luego, se levanta gradualmente el cono para permitir que la pasta fluya sobre el vidrio; al cabo de 1 min, se miden dos diámetros ortogonales de extensión y se determina la pérdida de flujo a distintos intervalos de tiempo. La fluidez se mide en milímetros de

diámetro extendido.

Calorimetría

El ensayo de calorimetría en pastas cementíceas es una técnica utilizada para medir la liberación de calor durante la hidratación de estas. Esta prueba ofrece información sobre la velocidad de la reacción de hidratación, así como sobre ciertas propiedades del material bajo ensayo. La tasa de evolución del calor y el calor acumulado liberado durante la hidratación se miden en condiciones isotérmicas a 20°C en un calorímetro de conducción. La pasta se prepara utilizando 20 g de material cementíceo en una pequeña bolsa de plástico utilizando una relación agua/material cementíceo de 0,50. La bolsa con el material seco y el agua se introducen en el calorímetro hasta la estabilización térmica y, a continuación, se mezclan a mano durante 30 s. La bolsa se cierra herméticamente, se coloca cuidadosamente en la celda del calorímetro y la medición se inicia inmediatamente. La velocidad de evolución del calor de las pastas se registra continuamente durante las primeras 48 h.

Puzolanicidad (EN 196-5 [10])

La puzolanicidad es la capacidad de un material para reaccionar químicamente con el hidróxido de calcio en presencia de agua, formando compuestos que contribuyen a la resistencia mecánica. En el método de Fratini, se mezclan 20 g de material cementíceo mezclados con 100 ml de agua destilada hervida. La relación agua/ material cementíceo utilizada es de 5. Después de la preparación, las muestras se almacenan en un recipiente plástico sellado a 40°C. A la edad de ensayo se filtra el líquido sobrenadante para determinar la concentración de hidróxido de calcio (CH). La concentración de OH^- se obtiene mediante la valoración con HCl con indicador de naranja de metilo y la concentración de CaO mediante la valoración con EDTA con indicador de murexida. Los valores se comparan con la curva de solubilidad del CH en una solución alcalina a la misma temperatura. El ensayo arroja puzolanicidad positiva cuando la concentración de CH se sitúa por debajo de la curva de solubilidad del CH.

2.2.4 MORTEROS CEMENTÍCEOS

Fluidez en morteros (IRAM 1634 [11])

Para determinar la fluidez de los morteros luego de finalizada la mezcla, se coloca el molde troncocónico sobre un disco con una caída de 12,5 mm, se llena una capa de 2 cm de material y se apisona 20 veces. Se completa el llenado del molde, se apisona

nuevamente y se enrasa. El molde se levanta verticalmente y se realizan 10 caídas en 6 s. Finalmente, se mide la fluidez de la Ecuación 9:

$$F = \frac{\emptyset_{final-}\emptyset_{inicial}}{\emptyset_{inicial}} * 100 \ (9)$$

Donde,

$\emptyset_{inicial}$: diámetro inicial de la mezcla, mm

$\emptyset_{final}$: diámetro final de la mezcla, mm

Resistencia a la compresión de morteros (IRAM 1622 [12])

Para determinar la resistencia a compresión de un mortero, se prepara con una parte de material cementíceo, tres partes de arena normal y de media parte de agua potable, es decir una relación a/mc de 0,50. La arena debe cumplir las especificaciones de la norma IRAM 1633.

Para la preparación del mortero la temperatura ambiente debe ser 20 ± 2ºC. Con la mezcladora en marcha se vuelcan 225 g de agua y 450 g de material cementíceo. Luego de 30 s se agregan 1350 g de arena y se mezclan a velocidad lenta durante 30 s, al cabo de los cuales se mezcla durante 30 s a velocidad rápida. Se detiene la mezcladora durante 90 s, y se cubre el recipiente, para disminuir la evaporación. Se mezcla inmediatamente 1 min más, con el equipo en marcha rápida. Para el moldeo de las probetas, los moldes se untan en aceite mineral y se fijan junto con los sobremoldes sobre el dispositivo de compactación y se introduce directamente de la mezcladora, en cada uno de los compartimentos del molde, una capa de mortero de aproximadamente 320 g. Se enrasa con una espátula, la cual se desplaza a lo largo del molde. Se dan 60 sacudidas en 60 s a esta primera capa, y se procede de la misma forma con la segunda capa. Se retira el sobremolde, y se enrasa con la espátula.

A las 24 h, se efectúa el desmolde de las probetas y se lleva a curado. Se colocan a una temperatura de 20 ± 1ºC, en un ambiente saturado de humedad. A las edades requeridas, se realiza la rotura. La probeta se coloca sobre sus caras laterales de moldeo, haciendo contacto con la prensa a través de dos placas de apoyo, de acero, de 40 x 40 x 10 mm. La velocidad de carga debe permitir un aumento de tensión de 10 a 20 kg/cm^2 por s. La resistencia a la compresión se calcula con la Ecuación 10:

$$\sigma = \frac{P}{A} \ (10)$$

Dónde:

σ: Resistencia a compresión, kg/cm^2

P: Carga de rotura, kg

A: Área de la probeta en la placa de apoyo, cm^2

Con los valores individuales obtenidos, se calcula el promedio. Las probetas que manifiestan defectos que den diferencias de resistencia mayores al 10% del valor promedio de todas las probetas de un mismo período, no deben ser consideradas, y se vuelve a calcular el promedio de los restantes.

2.2.5 HORMIGONES

Consistencia del hormigón (IRAM 1536 [13])

Para la determinación de la consistencia a través del cono de Abrams, se humedece el molde troncocónico y se coloca sobre una superficie plana, húmeda y no absorbente. Se llena el molde en tres capas, procurando colocar en cada una de ellas aproximadamente la tercera parte del contenido del molde y manteniéndolo firmemente apoyado sobre la base. Se golpea veinticinco veces cada una de las capas de hormigón con golpes distribuidos y aplicados uniformemente, de modo que la barra legue verticalmente hasta la capa inmediata inferior sin penetrarla. Terminado el relleno y apisonado de la capa superior, se enrasa la superficie con una llana, o con la misma barra, de forma tal que el molde quede totalmente lleno. Se retira inmediatamente el molde, levantándolo cuidadosamente en dirección vertical. El ensayo, desde el llenado hasta el retiro del molde, se realiza sin interrupciones y en un lapso menor a 5 min. Inmediatamente se mide el asentamiento determinado por la diferencia entre la altura de del molde y la altura del montículo de hormigón, expresada en cm.

Densidad (masa por unidad de volumen) del hormigón (IRAM 1562 [14])

Para determinar el peso por unidad de volumen (PUV) de las mezclas en estado fresco, en primer lugar, se calibra y tara el recipiente (tipo Washington) y se llena en tres capas de igual volumen con 25 golpes de varilla por cada capa. Luego, se golpea en el lateral con martillo de caucho para cerrar improntas y se enrasa con placa de vidrio o metálica, con movimiento vaivén. Finalmente, se determina la masa del hormigón y se calcula el PUV de la Ecuación 11:

$$\text{PUV}= \frac{m_H}{V_R} \quad (11)$$

Dónde:

PUV: Peso unitario por unidad de volumen en estado fresco, kg/m^3

m_H: Masa del hormigón en estado fresco, kg

V_R: Volumen del recipiente, m^3

Contenido del aire incorporado al hormigón fresco (IRAM 1602-1 [15])

Para la determinación del aire dentro de una matriz cementícea se puede emplear el aparato de Washington. Se coloca el recipiente aforado sobre una mesa de trabajo nivelada, se llena con la muestra de hormigón, en tres capas. Se compacta cada una de las tres capas mediante 25 golpes del pisón, distribuyendo los golpes de manera uniforme, y evitando que en cada capa el pisón pase a la inmediata anterior. Se golpea suavemente con la masa de madera las paredes exteriores del recipiente, unas 10 o 15 veces, en correspondencia con cada capa compactada, hasta que no se observen grandes burbujas de aire en la superficie. Se compacta la última capa y se agrega la menor cantidad de mezcla posible que permita sobrepasar ligeramente el borde superior del recipiente. Se procede a enrasar la muestra, utilizando para ello una regla que se mueve en forma alternativa sobre las bordes del recipiente. Se limpia convenientemente con un trapo húmedo los bordes de contacto y se tapa el recipiente con sus válvulas de conexión y de purga abiertas. Luego se cierran las válvulas de conexión y de purga y se conecta la bomba de aire manual en la válvula de admisión. Para lograr un perfecto enrase se usan los robinetes de nivelación, abriendo ambos e inyectando agua por uno de ellos hasta que comience a rebasar por el otro, cerrando luego ambos robinetes. Se inyecta aire gradualmente hasta que la aguja del manómetro sobrepase ligeramente la presión inicial adoptada, recomendándose 1 kg/cm^2. Se hace coincidir la aguja del manómetro con el indicador de la presión inicial, en la forma más exacta posible, valiéndose para ello de la válvula de purga. Se abre progresivamente la válvula de conexión para que el aire a presión penetre en el recipiente que contiene la muestra. Se lee directamente sobre el dial del manómetro el porcentaje de aire contenido en la muestra, y el valor obtenido se registra al 0,5%. Se abre con precaución y en forma gradual la válvula de purga con el fin de expulsar el aire a presión.

Resistencia a compresión de hormigones (IRAM 1524 - 1534 - 1546 [16-18])

El moldeo, se realiza vertiendo el hormigón en el molde y la compactación se realiza en tres capas, haciendo penetrar la varilla de acero común (lisa de 16 mm de diámetro con la punta redondeada), 25 veces por capa en la masa de este. Una vez terminada la probeta se alisa perfectamente la cara expuesta y se cubre con un material

impermeable sujeto al molde con una banda elástica durante las primeras 24 h. Luego, las probetas se desmoldan y se colocan bajo agua saturada en cal o en una cámara de curado a 20 °C y más de 95% de humedad.

Para los ensayos de compresión es fundamental lograr que ambas caras de las probetas sean paralelas entre sí y sus superficies perfectamente planas. Para lograr esto el sistema más práctico es el de encabezado con pads de neopreno, luego se coloca la probeta en la máquina del ensayo a compresión, se aplica la carga en forma continua y sin choques bruscos, tratando de mantener la velocidad de carga entre 250 y 600 kg/s. La resistencia a compresión se calcula de la Ecuación 12:

$$\sigma = \frac{4\,Q}{\pi\,d^2} \quad (12)$$

Dónde:

σ: Resistencia a compresión, kg/cm^2

Q: Carga de rotura, kg

d: diámetro de la probeta, cm

Índice de Resistencia Relativa (IRR)

Una manera de evaluar el aporte de un material a la resistencia mecánica es a través de la determinación del Índice de Resistencia Relativa (IRR), que se calcula para cada edad de ensayo según la Ecuación 13:

$$\mathrm{IRR} = \frac{\sigma_R}{\sigma_P} \quad (13)$$

Dónde:

σ_P: Resistencia a compresión de la muestra patrón, kg/cm^2

σ_R: Resistencia a compresión de la muestra con adición, kg/cm^2

2.2.6 APLICACIONES DE USO ESPECÍFICAS

Permeabilidad al agua

La capacidad de flujo de líquido en las mezclas cementíceas se evalúa mediante el ensayo de permeabilidad, según ACI 522-R [19]. Se colocan las probetas en el permeámetro, luego se llena con agua permitiendo que los poros de las mismas se colmaten, dejando el pelo de agua a una altura de 290 mm (h1). Una vez alcanzada la altura se permite el flujo de agua a través de las probetas para medir el tiempo que tarda en filtrar hasta que el pelo de agua llegue a una altura de 70 mm (h2). Con el tiempo obtenido (t) en los distintos ensayos y los parámetros geométricos de la sección

transversal de la probeta (A1), la longitud de la misma (L) y la sección transversal de la columna de agua (A2) se calcula el coeficiente de permeabilidad (Kp) mediante la Ecuación 14:

$$\mathrm{Kp} = \frac{\mathrm{A1}}{\mathrm{A2} * \mathrm{t}} * \mathrm{L} * \ln\left(\frac{\mathrm{h1}}{\mathrm{h2}}\right) \quad (14)$$

Dónde:

Kp: Coeficiente de permeabilidad, cm/s

A1: Sección transversal de la probeta, cm^2

A2: Sección transversal de la columna de agua, cm^2

L: Longitud de la probeta, cm

h1: altura inicial del pelo de agua, cm

h2: altura final del pelo de agua, cm

t: tiempo de filtración entre h1 y h2, s

Método acelerado de la barra de mortero (IRAM 1674 [20])

Uno de los problemas de durabilidad más frecuente en la región de Bahía Blanca, es la reacción álcali sílice (RAS), por eso se analiza la incorporación de residuos como medida paliativa para prolongar la vida útil de las estructuras. Para estudiar la factibilidad de utilizar los residuos como medida preventiva para inhibir la RAS generada por un agregado fino natural reactivo, se los incorpora en morteros cementíceos como reemplazo parcial del cemento. Para la elaboración de las mezclas se utiliza agua desmineralizada, cemento y como agregado fino, una arena natural del sur de la provincia de Buenos Aires (próxima a la localidad de Médanos). El agregado es de conocida reactividad frente a la RAS, tanto en los ensayos petrográficos y físicos [21-23], como por la evidencia del desarrollo de la RAS en estructuras en servicio [26-26]. La arena está constituida en forma predominante por rocas volcánicas (~ 40%), cuarzo (30%) y cantidades subordinadas de anfíboles, piroxenos, feldespatos, rocas graníticas, areniscas y minerales opacos. Como componentes potencialmente reactivos presenta vidrio volcánico en el 28% de las vulcanitas, y un 5% en forma de trizas. Se ha evaluado la potencial reactividad de la arena por el método acelerado de la barra de mortero (MABM) (IRAM 1674) [20] y el prisma de hormigón convencional (IRAM 1700) [27]. La expansión medida en las barras fue de 0,677% a los 16 días, y en los prismas fue de 0,392% a las 52 semanas [21]. La representación gráfica de los valores

de expansión del agregado fino se ubica dentro del área delimitada por las dos rectas que marcan las zonas límites indicada en la Figura D.1 del Anexo D de la norma IRAM 1512 [28], por lo cual es válida la aplicación del MABM para evaluar la capacidad inhibidora de la adición a estudiar.

Para comprobar la efectividad inhibidora de los residuos como adición mineral activa (AMA) de comportamiento puzolánico, se realiza el MABM, según las especificaciones de la norma IRAM 1674 [20]. Se moldean barras de mortero de 25 mm x 25 mm x 285 mm. Las muestras se curan en cámara húmeda durante 24 h, se desmoldan, se efectúa una lectura preliminar y luego se colocan en agua a 23°C en un recipiente con tapa y se lleva a estufa a 80°C durante 24 h. Se determina la longitud inicial de las barras a esa temperatura y se sumergen en una solución de NaOH 1N a 80°C, continuando con las mediciones hasta los 16 días de edad (14 días en solución 1N de NaOH). Para considerar que la AMA es efectiva para inhibir los efectos deletéreos de la RAS, la expansión a los 16 días debe ser menor a 0,10% [27].

Conductividad térmica (IRAM 11559 [29])

Para medir la conductividad térmica se sigue el procedimiento que establece la norma IRAM 11559 [29]. El equipo que mide este parámetro consiste en una fuente caliente constituida por una placa calefactora que comprende una parte central y un anillo de guarda. Esta fuente caliente está colocada en el centro del equipo. A ambos lados de la placa caliente se colocan 2 placas de material conductor (preferentemente cobre, pudiendo utilizarse aluminio u otros) con el objeto de formar una superficie homogénea de transmisión del calor. Luego, se coloca la probeta a ensayar y por encima, se colocan planchas que hacen de fuente fría. Estas fuentes frías tienen serpentines por donde circula el agua de la red a efectos de mantener constante la temperatura. Las probetas del material a analizar a una determinada edad (de 30 cm x 30 cm x 5 cm) se colocan en el equipo, se fija la $T_{caliente}$ en 35°C y la T_{fria} en 23°C y luego de 30 min se determina el valor de conductividad térmica que detalla el equipo.

2.2.7 EVALUACIÓN AMBIENTAL

Análisis del ciclo de vida (ISO 14040 [30])

El análisis del ciclo de vida (ACV) para determinar la cantidad de CO_2 emitido (ECO_2) por m^3 de mezclas cementíceas se realiza siguiendo las directrices de la norma ISO 14040 [30]. Las unidades funcionales se establecen para examinar la

sostenibilidad de los morteros sin y con los residuos. Los ACV se llevan a cabo desde la cuna a la puerta. Para la determinación de la ECO2 se consideran los procesos de producción del cemento y su transporte desde Olavarría (Buenos Aires, Argentina) hasta Bahía Blanca (Buenos Aires, Argentina), adoptando una distancia de transporte de 298 km mediante camiones, la producción de arena natural, el transporte de los residuos desde los lugares de origen hasta las plantas de hormigón premezclado, y el tratamiento del agua para producir agua corriente. Los datos se obtienen de la bibliografía (Tabla 2).

Tabla 2. CO_2 emitido de los materiales componentes del mortero y transporte

Material/Transporte	ECO_2
Cemento portland, kg/T de cemento [31]	689
Arena natural, kg/T de arena [31]	14
Agua de red, kg/T de agua [32]	9
Transporte por camión, kg/T*km [33]	0,124

Lixiviación de elementos peligrosos (NEN 7345:19944 [34])

La lixiviación en materiales de construcción no está normalizada. Por lo tanto, se toma en cuenta la norma NEN 7345 [34] para la aceptación de residuos en vertederos. Las muestras para estudio se obtienen después de un estacionamiento de 56 días bajo agua destilada, de los morteros con distintos porcentajes de reemplazo de cada uno de los residuos (por cemento o por arena según el caso), con una relación volumétrica líquido/sólido de 2. El agua de curado al final de los 56 días se analiza utilizando una espectrometría de emisión atómica por plasma inducido (ICP-OES) realizada con un equipo simultáneo Shimadzu modelo 9000 en un laboratorio externo. Cada muestra se somete a una lectura de espectrometría de emisión atómica, que se divide en tres submediciones o integraciones, cada una de 15 s de duración. Posteriormente, el software calcula la media de estas tres integraciones y la registra en la hoja de cálculo de resultados. El error entre las sublecturas es inferior al 1,1%.

2.3 ENSAYOS APLICADOS A LAS MEZCLAS CEMENTÍCEAS CON CADA TIPO DE RESIDUO

En este punto se detallan las técnicas aplicadas a cada grupo de mezclas cementíceas con cada uno de los residuos.

Arenas con hidrocarburos

Las arenas contaminadas con hidrocarburos provienen directamente del proceso de extracción petrolera. Durante la extracción de crudo, grandes volúmenes de arena se contaminan con aceites pesados y otros compuestos, lo que representa un desafío tanto ambiental como operativo. Para este trabajo, se obtuvieron muestras de arenas impregnadas de hidrocarburos en las cercanías de pozos petroleros activos, donde se observó un alto contenido de crudo residual en los materiales. Las muestras fueron almacenadas en condiciones controladas para evitar alteraciones en su composición. Se caracterizó el material mediante composición química con determinación de la cantidad de hidrocarburos, difracción de rayos X, microscopía, análisis granulométrico, densidad. Con este residuo se elaboraron morteros y hormigones, utilizándolo como reemplazo del agregado fino, para evaluar la fluidez, la resistencia a compresión e IRR en morteros y consistencia, resistencia a compresión e IRR en hormigones. Además, se realizaron los ACV y la evaluación de los elementos peligrosos lixiviados de los morteros.

Tamices moleculares

Los tamices moleculares son parte de la purificación del petróleo y del procesamiento del gas natural. Se utilizan para el filtrado del gas y líquidos, y eliminación de impurezas. Después de varios ciclos de operación, estos tamices pierden efectividad y deben ser reemplazados, convirtiéndose en un residuo industrial. Las muestras utilizadas en este estudio fueron obtenidas de una planta de procesamiento de gas natural de la ciudad de Bahía Blanca, donde los tamices ya habían alcanzado el final de su vida útil operativa. Se caracterizaron mediante composición química, difracción de rayos X, microscopía, densidad, tamaño de partículas, análisis granulométrico, determinación de densidades y absorción, peso unitario. Estos residuos se utilizaron de dos maneras diferentes: como material cementíceo suplementario y en reemplazo del agregado fino en morteros y hormigones. Como material cementíceo suplementario, se evaluó pasta de consistencia normal, tiempos de fragüe, fluidez y pérdida de fluidez, calorimetría, puzolanicidad y resistencia mecánica. En los morteros se evaluaron fluidez, resistencia a compresión, IRR, permeabilidad, RAS y conductividad térmica y en los hormigones se evaluaron la consistencia, PUV, resistencia a compresión, IRR y permeabilidad. Además, se realizaron los ACV y la evaluación de los elementos peligrosos lixiviados de los morteros.

Catalizadores

En la etapa de refinación del petróleo, se utilizan catalizadores que facilitan la

ruptura de moléculas pesadas en productos más livianos y valiosos, como la nafta o el diésel. Con el tiempo, estos catalizadores se desactivan debido a la acumulación de impurezas, lo que los convierte en un residuo especial. Las muestras de catalizadores empleadas en este estudio fueron recolectadas de una refinería de la ciudad de Bahía Blanca. Este desecho se caracterizó mediante composición química, difracción de rayos X, microscopía, determinación de la densidad y tamaño de partículas. Los catalizadores se utilizaron como material cementíceo suplementario en pastas, morteros y hormigones y se evaluó su comportamiento mediante pasta de consistencia normal, tiempos de fragüe, fluidez y pérdida de fluidez, calorimetría, puzolanicidad sobre las pastas. En los morteros se evaluó la fluidez, resistencia a compresión IRR y RAS. En hormigones se determinaron consistencia, PUV, cantidad de aire, resistencia a compresión e IRR Además se realizaron los ACV y la evaluación de los elementos peligrosos lixiviados de los morteros.

Tóner

Se incluyeron en el estudio, remante de tóner de cartuchos de impresoras y fotocopiadoras, un material inusual que, en este caso, está vinculado indirectamente con la industria petrolera, ya que tiene un rol fundamental en la fabricación de tóner. El tóner utilizado en este estudio provino de cartuchos agotados que ya no podían ser reciclados, y que fueron recolectados de imprentas y negocios de fotocopiado. Se caracterizó el material mediante determinación de la composición química, difracción de rayos X, microscopía y densidad, Se utilizó como reemplazo del cemento en pastas y morteros, y se evaluó su comportamiento mediante pasta de consistencia normal, tiempos de fragüe, fluidez y pérdida de fluidez, calorimetría y puzolanicidad. En morteros se evaluaron, la fluidez, la resistencia mecánica e IRR. Además, se realizaron los ACV y la evaluación de los elementos peligrosos lixiviados de los morteros.

2.4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Instituto Argentino de Normalización y Certificación. IRAM 1509. Agregados para hormigones. Muestreo. 18 pág, 1987.
2. Instituto Argentino de Normalización y Certificación. IRAM 1624. Cemento. Método de ensayo para la determinación de la densidad. 9 pág, 2005.
3. Instituto Argentino de Normalización y Certificación. IRAM 1505. Agregados. Análisis granulométrico. 20 pág, 2019.

4. Instituto Argentino de Normalización y Certificación. IRAM 1520. Agregados finos. Métodos de laboratorio para la determinación de la densidad relativa real, de la densidad relativa aparente y de la absorción de agua. 14 pág, 2002.
5. Instituto Argentino de Normalización y Certificación. IRAM 1548. Agregados. Determinación de la densidad a granel y de los espacios vacíos. 11 pág, 2003.
6. Instituto Argentino de Normalización y Certificación. IRAM 1633. Arena normalizada. 13 pág, 2011.
7. Instituto Argentino de Normalización y Certificación. IRAM 1612. Cemento. Método de ensayo para la determinación de la consistencia normal. 12 pág, 2010.
8. Instituto Argentino de Normalización y Certificación. IRAM 1619. Cemento. Método de ensayo para la determinación del tiempo de fraguado. 11 pág, 2013.
9. Kantro, D.L. Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste- a miniature slump test. Cement Concrete and Aggregates, 2, 95–102, 1980
10. EN 165-5, Methods of testing cement-Part 5: Pozzolanicity test for pozzolanic cement; CEN: Brussels, Belgium, 2011.
11. Instituto Argentino de Normalización y Certificación. IRAM 1634. Cemento pórtland. Método para la determinación del contenido de aire en morteros. 5 pág, 1963.
12. Instituto Argentino de Normalización y Certificación. IRAM 1622. Cemento pórtland. Determinación de resistencias mecánicas. 28 pág, 2006.
13. Instituto Argentino de Normalización y Certificación. IRAM 1536. Hormigón fresco de cemento. Método de ensayo de la consistencia utilizando el tronco de cono. 16 pág, 2023.
14. Instituto Argentino de Normalización y Certificación. IRAM 1562. Hormigón fresco de cemento. Método para la determinación de la densidad (masa de la unidad de volumen) y el cálculo del rendimiento y del contenido de aire (gravimétrico). 11 pág, 2012.
15. Instituto Argentino de Normalización y Certificación. IRAM 1602-1. Hormigón de cemento portland. Método por presión para la determinación del contenido de aire en mezclas frescas de hormigones y morteros - Método A. 12 pág, 1988.
16. Instituto Argentino de Normalización y Certificación. IRAM 1524. Hormigón de cemento. Preparación y curado en obra de probetas para ensayos de compresión y de tracción por compresión diametral. 20 pág, 2024.
17. Instituto Argentino de Normalización y Certificación. IRAM 1534. Hormigón de cemento. Preparación y curado de probetas en laboratorio para ensayos de compresión y

de tracción por compresión diametral. 20 pág, 2018.
18. Instituto Argentino de Normalización y Certificación. IRAM 1546. Hormigón de cemento. Método de ensayo de compresión. 13 pág, 2013.
19. American Concrete Institute ACI Committee 522. ACI 522R-10. Report on Pervious Concrete. 38 pág, 2010.
20. Instituto Argentino de Normalización y Certificación. IRAM 1674. Agregados. Determinación de la reactividad alcalina potencial. Método acelerado de la barra de mortero.14 pág, 1997.
21. Berezosky, J., Falcone, D., Locati, F., Madsen, L., Marfil, S. Evaluación de la potencial reactividad de arenas utilizadas como agregado fino en la zona de Bahía Blanca, provincia de Buenos Aires. 21º Reunión Técnica y VII Congreso Internacional de la AATH, 357-364, 2016.
22. Berezosky, J., Marfil, S., Lescano, L. Análisis petrográfico de las arenas del sur de la provincia de Buenos Aires. Factibilidad de uso como agregado en hormigón. 3º Congreso Argentino de Áridos, 75-79, 2017.
23. Berezosky, J., Locati, F., Falcone, D., Marfil, S., Coelho dos Santos, G. Use of a zeolite-bearing pozzolan to inhibit the reactivity of a sand from Argentine. Proceedings of the 16th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction in Concrete, 1, 3-14, 2021.
24. Berezosky, J. J., Falcone, D., Locati, F., Marfil, S. A. Análisis comparativo de resultados de diferentes métodos de ensayo para evaluar la potencial reactividad de arenas del sur de la provincia de Buenos Aires frente a la reacción álcali-sílice", Revista de Geología Aplicada a la Ingeniería y al Ambiente, 50, 12, 1-13, 2023.
25. Locati, F., Berezosky, J., Marfil, S. Caracterización de productos de neoformación en un pavimento de hormigón afectado por la RAS en cercanías a la ciudad de Médanos (provincia de Buenos Aires). XIV Congreso de Mineralogía y Metalogénesis, y Petrología Ígnea y Metamórfica, (XIV MinMet y V PIMMA), 16, 66-71, 2023.
26. Berezosky, J., Locati, F., Marfil, S., Giaccio, G., Priano, C. Di Sciullo, N., Lemma, R. Physicalmechanical and microstructural assessment of a concrete dual carriageway affected by alkali-silica reaction in the province of Buenos Aires, Argentina. 15th International Conference on Alkali Silica Reaction, Ottawa. Canada. RILEM Book Series, 50, 428-436, 2024.
27. Instituto Argentino de Normalización y Certificación. IRAM 1700. Agregados. Métodos para la determinación del cambio de largo en prismas de hormigón, debido a la

reacción álcali-agregado. 16 pág, 2013.
28. Instituto Argentino de Normalización y Certificación. IRAM 1512. Agregado fino para mortero y hormigón de cemento. Requisitos. 40 pág, 2024.
29. Instituto Argentino de Normalización y Certificación. IRAM 11559. Acondicionamiento térmico. Determinación de la resistencia térmica y propiedades conexas en régimen estacionario. Método de la placa caliente con guarda. 81 pág, 1995.
30. International Organization for Standardization. ISO 14044: Gestión ambiental - Análisis del ciclo de vida - Requisitos y directrices. 59 pág, 2006.
31. Flower, D.J.M., Sanjayan, J.G. Green House Gas Emissions Due to Concrete Manufacture. International Journal Life Cycle Assess.12, 282–288, 2007.
32. Presa, C. Consumo Energético Del Ciclo Integral Del Agua En Usos Urbanos (Energy Consumption of the Comprehensive Water Cycle in Urban Uses. 2016. Disponible online en: https://ecodes.org/index.php
33. Puliafito, S.E., Castesana, P. Emisiones de Carbono Del Sector Transporte En Argentina. Av. Energías Renovables Medio Ambiente 14, 1–8, 2010.
34. Netherlands Standards. NEN 7345. Leaching Characteristics of Solid Earthy and Stony Building and Waste Materials - Leaching Test - Determination of the Leaching of Inorganic Components from Buildings and Monolitic Waste Materials with the Diffusion Test Global.

CAPITULO 3

ARENAS CON HIDROCARBUROS

En este capítulo se detalla el estudio de un caso particular de un suelo con hidrocarburos, extraído del punto de acopio de una industria petrolera de la Provincia de Mendoza, denominado Arenas con Hidrocarburos (AH).

3.1 INTRODUCCIÓN

Los hidrocarburos son combustibles fósiles ampliamente utilizados alrededor del mundo como generadores fundamentales de diversas formas de energía que se encuentran en la naturaleza. Sin embargo, las operaciones relacionadas con la explotación y transporte de hidrocarburos conducen inevitablemente al deterioro gradual del ambiente. Afecta en forma directa al suelo, agua, aire, fauna y flora.

La industria petrolera es una actividad con gran contribución a la contaminación de suelos y se la considera como un fenómeno global [1]. Los residuos sólidos generados por el sector minero de arenas petrolíferas tienen graves repercusiones medioambientales y ecológicas [2]. La producción mundial de petróleo en 2024 se estima en aproximadamente 5,05 mil millones de t anuales [3], lo que implica una elevada generación de desechos. Las empresas de operación de yacimientos de gas de alta presión y de extracción de crudo en yacimientos maduros con recuperación secundaria y terciaria, desechan gran cantidad de residuos.

En la industria del petróleo, los desechos de arenas contaminadas con hidrocarburos representan uno de los subproductos más comunes en las operaciones de exploración y producción. Estas arenas contaminadas, conocidas como “desecho de arenas con hidrocarburos”, se generan principalmente durante el proceso de perforación y extracción de petróleo, así como en el tratamiento y manejo de residuos en refinerías [4]. En Argentina, especialmente en la formación de Vaca Muerta, la generación de estos residuos ha aumentado significativamente en los últimos años. Según datos de la Secretaría de Medio Ambiente de la Provincia de Neuquén [5], en 2016 se registraron aproximadamente 49797 m^3 de recortes de perforación. Esta cifra aumentó a 109350 m^3 en 2017. Entre 2016 y 2019, el volumen de residuos sólidos, principalmente recortes de perforación, creció un 83%, pasando de 175225 m^3 en 2016 a 321500 m^3 en 2019. En 2023, la industria hidrocarburífera generó un total de 1022290 m^3 de residuos peligrosos, incluyendo recortes de perforación y otros desechos relacionados. Este incremento refleja el auge de la actividad en Vaca Muerta.

Aunque no se dispone de un detalle exacto del porcentaje que corresponde específicamente a recortes de perforación o arenas con hidrocarburos dentro de ese total, los residuos sólidos constituyen una parte significativa de los desechos generados durante las operaciones de perforación y fractura hidráulica en formaciones como Vaca Muerta.

Las arenas con hidrocarburos se originan en los pozos de petróleo como subproducto del proceso de extracción. Durante la perforación (Figura 1), se utilizan fluidos de perforación (conocidos como *drilling muds*), que contienen una mezcla de agua, sólidos (como arcillas y arenas) y, en algunos casos, hidrocarburos. A medida que se excava el pozo, las partículas sólidas del subsuelo (arena y fragmentos de roca) se mezclan con estos fluidos, generando una corriente de residuos que incluye una fracción significativa de arena contaminada por hidrocarburos. Este desecho es separado en la superficie mediante el uso de equipos de separación como desarenadores y centrifugadoras, los cuales eliminan las partículas sólidas más gruesas y las retiran del fluido de perforación para su tratamiento. Estas arenas pueden estar contaminadas con hidrocarburos, aditivos químicos y otros materiales presentes en los fluidos de perforación utilizados en el proceso [6].

Durante la producción de petróleo, los hidrocarburos se extraen del yacimiento acompañados de sólidos naturales como arenas. En los lugares donde los hidrocarburos son más viscosos, es común que las arenas naturales sean arrastradas hacia la superficie junto con el petróleo, lo que genera una corriente mixta de sólidos y líquidos. Las arenas se extraen de esta mezcla de hidrocarburos y sólidos, mediante separadores de sólidos o tratamientos mecánicos y térmicos. Este material, que puede contener una cantidad significativa de petróleo y compuestos asociados, debe ser gestionado como residuo contaminado [7], es decir como desecho especial.

En el relevamiento realizado en esta tesis, se detectaron suelos con hidrocarburos como residuo de una industria petrolera que generalmente, son depositados en tambores, patios y fosas, previo a su tratamiento y disposición final. En la formación productiva de la empresa relevada, se obtiene una arenisca no consolidada, por esa razón la metodología de extracción de hidrocarburos que se utiliza se denomina CHOPS (Cold Heavy Oil Production with Sand). Esta técnica provoca de manera controlada la producción de arena junto con el petróleo crudo. Esto significa que no se busca que la arena se produzca en grandes cantidades de manera abrupta, sino que se extrae de forma controlada, sin comprometer la estabilidad del pozo ni la integridad de

la formación. Este proceso implica ajustar las condiciones de presión y flujo dentro del pozo para facilitar la extracción del crudo y de la arena de manera equilibrada.

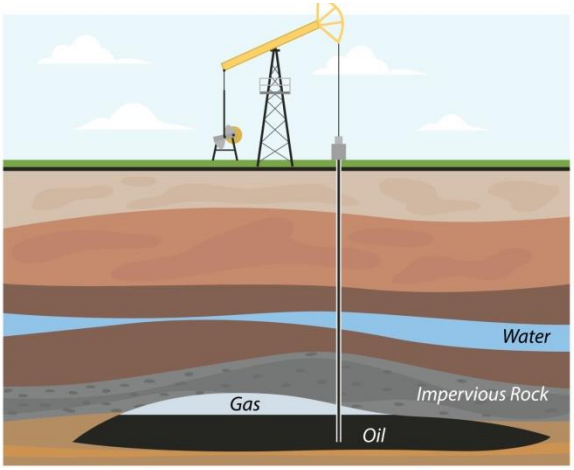

Figura 1. Esquema de proceso de extracción de petróleo [8].

Los métodos tradicionales de remediación para eliminar los productos del petróleo de los suelos incluyen la incineración, la actividad biológica y los tratamientos químicos. Estos tratamientos de remediación suelen dejar residuos de contaminantes en los suelos. Además, para aquellos que contienen una baja contaminación, estos métodos pueden ser caros y no ser efectivos. Existe un método de eliminación final de los suelos con petróleo con baja concentración mediante un enterramiento seguro y poco profundo. Sin embargo, con el aumento sustancial previsto de las cantidades de suelos contaminados con petróleo y la disponibilidad limitada de instalaciones de eliminación de residuos sólidos, es necesario investigar las opciones viables de reutilización de dichos suelos [9].

Otras alternativas para la gestión de los residuos son la incineración, biodegradación, fitoremediación, lavado y tratamiento, confinamiento, estabilización y solidificación, vitrificación, etc. [10]. En todos los casos la selección del método apropiado depende de condiciones técnico-económico-ambientales, las cuales se encuentran limitadas por condicionantes particulares de cada sitio. Entre las alternativas de remediación, la estabilización y solidificación se presenta como una opción ventajosa por su implementación, tanto *in situ* como *ex situ*, reduciendo notablemente los riesgos asociados con el manejo y transporte del suelo contaminado y por consiguiente, las posibles rutas de exposición y el peligro que genera [11].

La tecnología de SE permite reducir el área superficial expuesta a los agentes del

medio ambiente [12], como se expresó en el capítulo 1. Algunos autores sostienen que suelos contaminados con hidrocarburos pueden utilizase potencialmente como materiales de construcción y reducir el impacto ambiental al resolver la disposición final de residuos de la industria petrolera [1, 13-18]. Sin embargo, la presencia de contaminantes en gran medida en los agregados no sólo afecta al aspecto del hormigón (en términos de color y olor), sino también a la resistencia desarrollada por el mismo [19]. A continuación, se aplica el plan de trabajo descripto en el capítulo 2.

3.2 MATERIALES Y MÉTODOS

El residuo utilizado (Figura 2) fue obtenido mediante la técnica de cuarteo. Se logró extraer una muestra representativa de arena de aproximadamente 5 kg del sitio de estudio para el análisis en laboratorio. La arena con hidrocarburos (AH) se caracterizó de acuerdo con lo expresado en el capítulo 2.

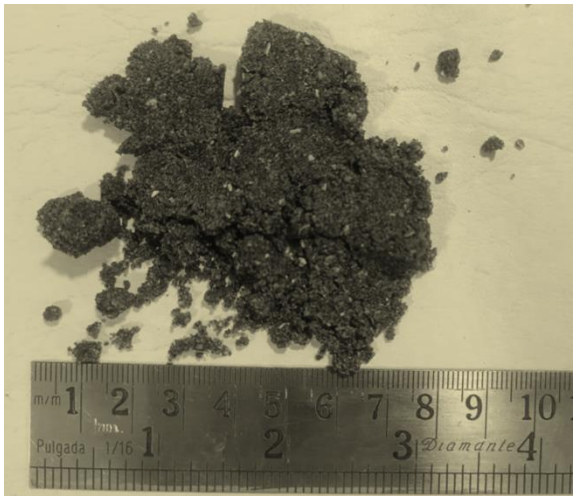

Figura 2. Arena con hidrocarburos

La AH se utilizó en morteros y hormigones como sustituto parcial del agregado fino, considerando para los morteros, cuatro niveles de sustitución: 25% (AH25), 35% (AH35), 50% (AH50) y 100% (AH100), respecto al peso de agregado fino, para comparar resultados con una muestra de referencia, sin incorporación del residuo (PAH). Los hormigones se elaboraron sin y con 25% de reemplazo de AH, denominados PAH y AH25; el uso de la dosis más baja de reemplazo surgió del análisis de los resultados observados en los morteros ya que hubo una elevada reducción de la resistencia. Las dosificaciones de los hormigones se detallan en la Tabla 1.

Para los morteros y hormigones, se utilizó un CPN de densidad de 3,09 g/cm^3, arena normalizada (IRAM 1633 [20]), y agua desmineralizada para el mezclado y

curado de las probetas. En los hormigones además, se incorporó agregado grueso con una densidad de 2,60 g/cm^3. Las edades de ensayo de la resistencia a compresión tanto para los morteros como para los hormigones fueron de 7, 28 y 56 días.

Tabla 1. Dosificaciones de los hormigones por m^3

Hormigón	Cemento, kg	Agua, L	Agregado fino, kg	Agregado grueso, kg	AH, kg
PAH	360	180	901	920	0
AH25	360	180	676	920	225

3.3 RESULTADOS

Caracterización de la AH

En la Tabla 2 se presentan los datos de la composición química del CPN y de la AH. Se observa que la AH tiene un elevado porcentaje de SiO_2, seguido por el Al_2O_3 y una pérdida por calcinación que representa la masa combustible (humedad más hidrocarburos) mayor al CPN. La LOI 1000 del CPN proviene de la caliza utilizada como componente minoritario.

Tabla 2. Composición química del CPN y la AH

Composición, %	CPN	AH
Al_2O_3	3,99	7,98
BaO	-	0,06
CaO	60,77	1,02
Fe_2O_3	4,06	1,40
K_2O	0,96	2,83
MgO	0,59	0,66
MnO	-	0,02
Na_2O	0,03	1,78
SO_3	2,20	-
SiO_2	20,07	78,80
TiO_2	-	0,25
LOI 1000	2,83	6,80

En la Figura 3 puede observarse la imagen de la AH examinada por luz UV, que es una prueba extremadamente sensible para detectar la presencia de hidrocarburos en arenas y lodos. La fluorescencia de la muestra se evalúa según el color (de marrón a verde, dorado, azul, amarillo o blanco), intensidad y distribución. El color de la fluorescencia indica la densidad del petróleo; los colores oscuros indican una baja gravedad API (American Petroleum Institute); es decir petróleos pesados, en tanto que los colores claros como en este caso, indican una alta gravedad API; es decir, petróleos

livianos [21].

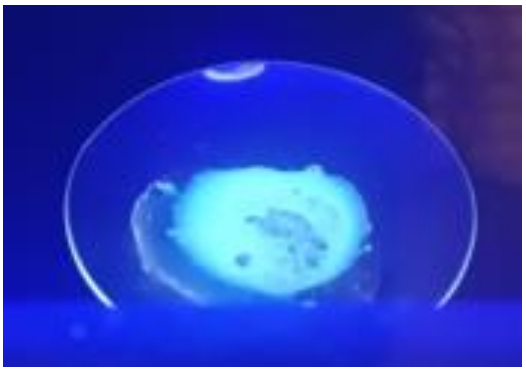

Figura 3. Imagen de AH con luz UV

En la Figura 4, se presenta el espectro de DRX de la AH, los picos de difracción agudos a 20,906° (25,6%), 26,677° (100%), 27,530° (21,4%), 27,958° (22,8%) y 50,168° (10,3%) de 2θ, son coincidentes con anortita (An), cuarzo (Q) y microclina (M). Estos minerales indican la presencia de sílice (Si), potasio (K), sodio (Na), aluminio (Al) y calcio (Ca), en correspondencia con los óxidos detectados en la composición química.

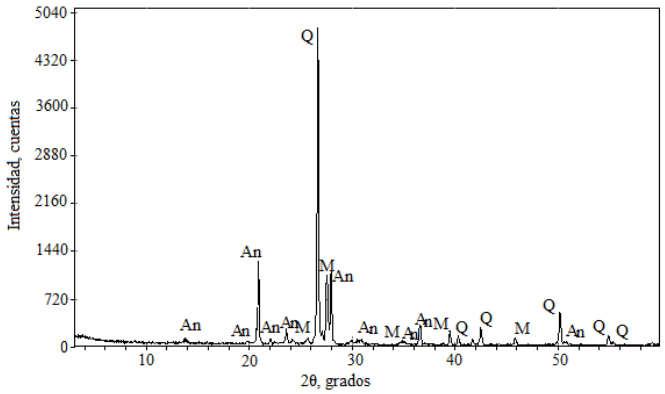

Figura 4. Espectro de DRX de la AH

Con respecto a la microscopía que se observa en la Figura 5, no se pudo identificar la presencia de hidrocarburos.

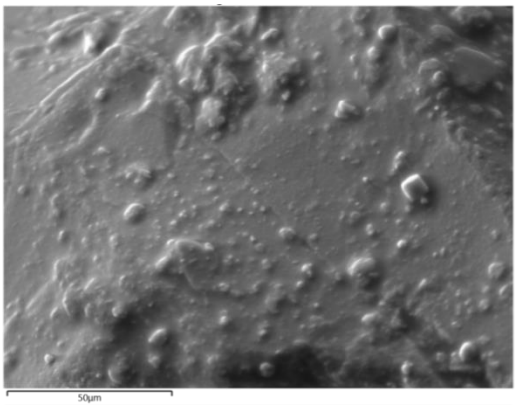

Figura 5. Imagen de la AH bajo el microscopio electrónico de barrido

Las características físicas (granulometría, densidades, pesos unitarios y cantidad de hidrocarburos) de la AH y del agregado fino utilizado en los hormigones, se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Características físicas de las AH y del Agregado fino

Característica		AH	Agregado fino
Retenido acumulado, % en cada tamiz	N°4	0	0
	N°8	1	7
	N°16	32	25
	N°30	63	55
	N°50	95	88
	N°100	100	100
Módulo de finura		2,91	2,75
Densidad d3, kg/m^3		*	2590
Densidad absoluta, kg/m^3		1820*	-
Absorción, %		-	1,3
Peso unitario seco suelto, kg/m^3		1080	1710
Peso unitario seco compactado, kg/m^3		1210	1800
Cantidad de hidrocarburos, g/kg		60	-

*En este caso no se pudo determinar la d3, por lo que se realizó la densidad absoluta

Si bien la AH tiene un mayor módulo de finura, su granulometría es comparable con la del agregado fino utilizado en los hormigones. Con respecto a la densidad, a pesar de que no fue determinada de la misma forma, se observa que es menor que la del agregado fino. Por esto, como el reemplazo es en peso, la AH ocupa mayor volumen que la arena que reemplaza. Los pesos unitarios se corresponden con los valores de densidad. Finalmente, la cantidad de hidrocarburos que contiene la mezcla es compatible con la pérdida de masa obtenida en la composición química y la imagen obtenida por luz UV.

Mezclas cementíceas

Al momento del moldeo de las barras de mortero se observó una pérdida de fluidez a medida que el porcentaje de sustitución la AH aumentaba, de manera tal que fue necesario incrementar la cantidad de pasta, para mantener la relación a/c constante. En todos los casos se adicionaron 100 g de cemento y 50 ml de agua y además, en el

mortero AH100 fue necesario agregar un aditivo superfluidificante (0,7% en peso de cemento), por las dificultades en la trabajabilidad de la mezcla. La fluidez se midió luego de la modificación en la cantidad de pastas de las mezclas y la incorporación de aditivo en el mortero AH100, que se presenta en la Tabla 4.

Tabla 4. Fluidez de los morteros estudiados

PAH	AH25	AH35	AH50	AH100
40%	35%	20%	10%	5%

En la Figura 6 se presenta la evolución de la resistencia a compresión de los morteros para las tres edades ensayadas: 7, 28 y 56 días y en la Tabla 5 el IRR. Se puede observar que a medida que el porcentaje de sustitución de AH aumenta, se genera una pérdida de la resistencia a compresión de hasta el 50% para la sustitución total a la edad de 56 días.

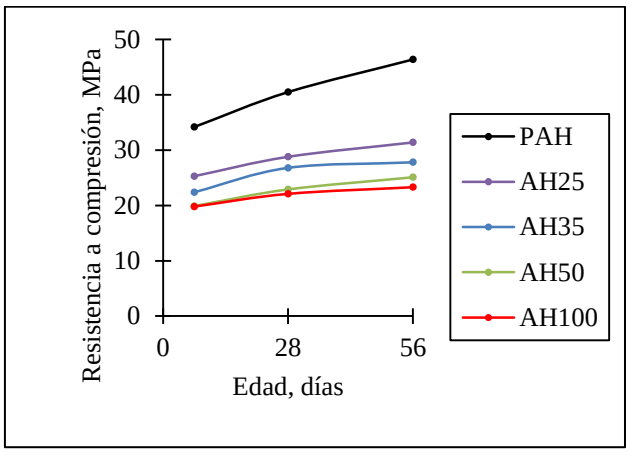

Figura 6. Resistencia a compresión de los morteros

Tabla 5. IRR de los morteros estudiados

Edad	7 días	28 días	56 días
AH25	0,74	0,71	0,68
AH35	0,65	0,66	0,60
AH50	0,58	0,57	0,54
AH100	0,58	0,55	0,50

El reemplazo de 25% de agregado fino por la AH provocó una importante disminución de la consistencia de los hormigones. Mientras que para el hormigón PAH el asentamiento fue de 18 cm, para el AH25 fue de 2 cm. Los resultados de la resistencia a compresión se muestran en la Figura 7 y el IRR en la Tabla 6, a las edades de 7, 28 y 56 días, se observa que la reducción de la resistencia oscila en el 50% a cualquiera de las edades estudiadas.

En la Tabla 7 se presentan los resultados de lixiviación en las aguas de curado. Sólo se detectaron señales de emisión significativa para calcio, sodio, azufre y silicio. Todos los valores de los elementos peligrosos detectados por la prueba son inferiores a los límites permisibles establecidos por la Ley Provincial N° 5965 [22].

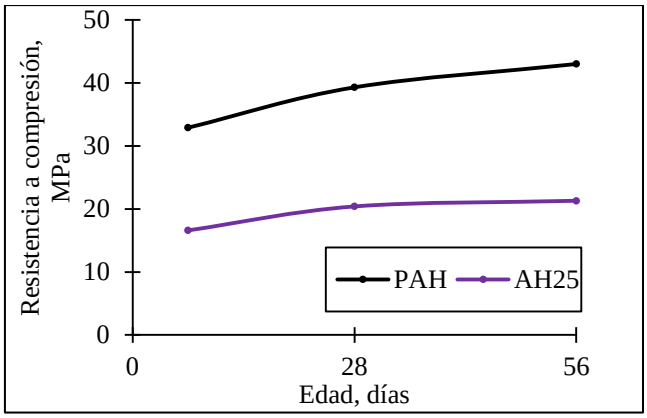

Figura 7. Resistencia mecánica de los hormigones

Tabla 6. IRR del hormigones AH25

Edad, días	AH25
7	0,50
28	0,52
56	0,50

Tabla 7. Elementos detectados en el agua de curado de los morteros

mg/L	PAH	AH25	AH35	AH50	AH100	Límites [22]
Al	< 0,10	-	< 0,15	< 0,10	-	15
As	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	s/e
B	0,03	0,01	0,02	0,02	0,01	2
Ba	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	2
Ca	0,44	0,25	0,42	0,74	0,22	s/e
Cr	< 0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	2
K	46,00	48,00	50,00	52,00	56,00	s/e
Mg	0,07	0,01	0,04	0,10	0,01	s/e
Na	39,00	50,00	58,00	72,00	98,00	s/e
Ni	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	2
P	0,10	0,09	0,10	0,09	0,09	s/e
S	5,80	6,60	6,30	6,20	6,10	s/e
Si	14,00	15,00	14,00	11,00	8,30	s/e
Sr	0,02	0,01	0,03	0,04	0,05	2
V	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	2

s/e: sin especificar

3.4 DISCUSIÓN

Las propiedades de las mezclas cementíceas examinadas están influenciadas por la sustitución de la AH. Aunque las granulometrías del agregado fino y de la AH son similares, el contenido de hidrocarburos en esta última afecta significativamente las propiedades, en estado fresco y endurecido, de los morteros y hormigones. Los hidrocarburos se caracterizan por ser materiales hidrófugos, lo que significa que repelen el agua debido a su estructura química. Están compuestos principalmente de carbono e hidrógeno, formando enlaces covalentes no polares. Dado que el agua es una molécula polar, no existe una interacción significativa entre ambas [23, 24]. Por esta razón, no fue

posible medir la densidad d3, ni la absorción de la AH.

Los resultados obtenidos en este estudio evidencian que la incorporación de las AH tiene un impacto significativo negativo sobre las propiedades de las mezclas. En todas las muestras que contenían AH se observó una clara disminución de la resistencia a compresión a medida que aumentaba su contenido.

La reducción de la resistencia puede atribuirse principalmente a la interferencia de los hidrocarburos en el proceso de hidratación del cemento, afectando la formación del SCH, la cohesión y la adherencia, dado que según algunos autores se forma una barrera hidrófuga retrasando las reacciones [25]. A lo que debería sumarse una deficiencia en la compactación atribuida la pérdida de fluidez/asentamiento, la cual a su vez podría provenir de las características de la AH. En los morteros se observó que a medida que el porcentaje de incorporación de AH aumentaba, la fluidez disminuía. Para mantener la relación a/c constante de todas las mezclas se incrementó la cantidad de agua y cemento, incluso en la mezcla con reemplazo total por AH fue necesario agregar un superfluidificante para mejorar la trabajabilidad, reforzando la hipótesis acerca de la responsabilidad de la AH. Este comportamiento coincide con lo reportado por otros autores [14, 26], quienes señalan que la presencia de hidrocarburos altera la microestructura de la matriz del hormigón y debilita la cohesión entre la pasta de cemento y los agregados. Este fenómeno también generaría un aumento en la porosidad interna de las mezclas, como lo indican estudios previos de Kim et al. [27] y Abednego et al [28].

Por otro lado, los resultados del análisis del lixiviado sugieren un posible beneficio ambiental asociado con el uso de la AH, ya que los niveles de los elementos con límite especificado están muy por debajo de los valores establecidos. Además, sus valores se mantienen estables con el aumento de la cantidad de AH incorporada a cada mortero. En el proceso de extracción de petróleo, la cantidad de hidrocarburos retenidos en los residuos generados, es un aspecto fundamental. En el análisis de la AH, realizado mediante cromatografía gaseosa, se observó que este material contiene aproximadamente 60 g de hidrocarburos por kg. Considerando los volúmenes significativos de arena desechada, la disposición inadecuada de este tipo de residuo representa un impacto ambiental negativo. La implementación de estrategias para la recuperación y reutilización de estos materiales contribuiría a la reducción del desecho y generaría beneficios tanto económicos como ambientales. **En esta perspectiva, la incorporación de AH en matrices cementíceas representa una alternativa viable**

para la estabilización de estos residuos. Sin embargo, más allá de su función como método de estabilización, es fundamental optimizar su uso para minimizar la pérdida de resistencia. Si se logra una formulación adecuada, los morteros y hormigones con AH podrían emplearse en aplicaciones constructivas de menor exigencia estructural o en usos específicos donde sus propiedades sean aceptables. De este modo, la transformación de un residuo en un recurso, contribuirá a una gestión más sostenible de los desechos industriales, promoviendo su valorización dentro del sector petrolero y de la construcción.

3.5 CONCLUSIONES

El objetivo de este capítulo era encontrar una mejor solución a la eliminación final de residuos industriales, como las arenas con hidrocarburos. Para ello, se estudiaron morteros y hormigones, y se evaluó la lixiviación de contaminantes, extrayéndose las siguientes conclusiones:

- La incorporación de AH en las matrices cementíceas disminuye significativamente la fluidez.
- La AH afecta de manera significativa la resistencia a compresión de las mezclas estudiadas. A medida que el porcentaje de incorporación y la edad de ensayo aumentan, las pérdidas de resistencia son cada vez mayores.
- Los elementos lixiviados en las aguas de curado, resultan por debajo de los límites establecidos en la Ley Provincial N°5965 de protección de cursos de agua.

En resumen, los residuos de AH originados en una industria petrolera de perforación pueden ser inmovilizados en una matriz cementícea, ya que no causan lixiviación por encima de los límites establecidos; sin embargo es necesario profundizar en el estudio de las mezclas cementíceas para que puedan ser usadas con fines constructivos.

3.6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Khosravi, E., Ghasemzadeh, H., Sabour, M., Yazdani, H. Geotechnical Properties of Gas Oil-Contaminated Kaolinite. Engineering Geology, 166, 11-16, 2013.

2. Söderbergh, B., Robelius, F., & Aleklett, K. A crash programme scenario for the Canadian oil sands industry. Energy policy, 35(3), 1931-1947, 2007.

3. Organization of the Petroleum Exporting Countries, OPEC. Review of 2024 and

outlook for 2025. Viena, Austria. 98 pág, 2024.

4. Neff, J. M. Composition, environmental fates, and biological effect of water based drilling muds and cuttings discharged to the marine environment: A synthesis and annotated bibliography. En Report prepared for the Petroleum Environmental Research Forum (PERF). Washington DC: American Petroleum Institute. 73 pág, 2005.

5. Subsecretaría de Medio Ambiente de Neuquén. Manifiesto Electrónico de Residuos Especiales (MERE). 2024.

6. Brassington, K. J., Hough, R. L., Paton, G. I., Semple, K. T., Risdon, G. C., Crossley, J., Pollard, S. J. Weathered hydrocarbon wastes: a risk management primer. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 37(3), 199-232, 2007.

7. Herbert, J. Ingeniería de la perforación de pozos de petróleo y gas. Vol. I: Origen y características de los hidrocarburos. Madrid. 100 pág, 2020.

8. Extracción de petróleo. Perforación convencional. Capas de tierra. Imagen extraída de:https://es.vecteezy.com/arte-vectorial/10935319-extraccion-de-petroleo-perforacion-convencional-capas-de-tierra

9. Samer Ezeldin, A., Vaccari, D., Lauren Bradford, S., Farouz, E y Mueller, R. Stabilization and solidification of hydrocarbon contaminated soils in concrete. Contamination, 61-79, 1992.

10. Sharma, H., Journal Reddy, Geoenvironmental K. Engineering: Remediation, and Emerging Waste waste of Soil. Site Containment Management Technologies. John Wiley and sons. New Jersey, 15-20, 2004.

11. Francisca, F. Comportamiento de limos loessicos contaminados con hidrocarburos estabilizados y solidificados con cemento Portland. Boletín Geológico y Minero, 121 (2), 131-138, 2011.

12. Torres Agredo, J., Trochez Serna, J., Mejía de Gutiérrez, R. Reutilización de un residuo de la industria petroquímica como adición al cemento portland. Ingeniería y Ciencia, 8 (15), 141-156, 2012.

13. Reginald, B., Abir Al-Tabbaa, Y., Stegemann, J. PH dependent leaching behavior and other performance properties of cement-treated mixed contaminated soil. Journal of Environmental Sciences, 24 (9), 1630–1638, 2012.

14. Señas L., Priano C., Maiza P., Marfil S. Comportamiento de morteros y hormigones con la adición de suelos contaminados con hidrocarburos y metales pesados. Revista de Geología aplicada a la Ingeniería y al Ambiente, 28, 35-44, 2012.

15. Diab, H. Compressive strength performance of low and high-strength concrete soaked in mineral oil. Construction and Building Materials, 33, 25-31, 2012.

16. Ajagbe, W., Omokehinde, O., Alade, G., Agbede, O. Effect of Crude Oil Impacted Sand on Compressive Strength of Concrete. Construction and Building Materials, 26 (1): 9-12, 2012.

17. Hossein, S., Ali, M., Hasan, G. Effect of Diesel-contamination on Geotechnical Properties of Illite Soil. Engineering Geology 241, 55-63, 2018.

18. Hamad, B., Rteil, A., El-Fadel, M. Effect of Used Engine Oil on Properties of Fresh and Hardened Concrete. Construction and Building Materials, 17 (5), 311-318, 2003.

19. Almutairi, M. Effects of adding Kuwaiti oil- contaminated sand as a fine aggregate substitute on the engineering properties of hardened concrete, Australian Journal of Civil Engineering, 18 (2), 263-271, 2020.

20. Instituto Argentino de Normalización y Certificación. IRAM 1633. Arena normalizada. 13 pág, 2011.

21. Ablard, P., Bell, C., Cook, D., Fornasier, I., Poyet, J. P., Sharma, S., Umar, L. The expanding role of mud logging. Oilfield Review, 24(1), 24-41, 2012.

22. Gobierno de la Provincia de Buenos Aires. Ley Provincial Nº5965. Ley de protección a las fuentes de provisión y a los cursos y cuerpos receptores de agua y a la atmósfera. 1958.

23. Solomons, T. W. G., Fryhle, C. B., Snyder, S. A. Solomons' organic chemistry Global ed. Wiley. 2017

24.Morrison, R. T., Boyd, R. N. *Química Orgánica*. 6ª ed. Pearson Education. 2011.

25. Abousnina, R., Manalo, A., Lokuge, W., & Al-Jabri, K. S. Properties and structural behavior of concrete containing fine sand contaminated with light crude oil. Construction and Building Materials, 189, 1214-1231, 2018.

26. Hago, A. W., Hassan, H. F., Al Rawas, A., Taha, R., & Al-Hadidi, S. Characterization of concrete blocks containing petroleum-contaminated soils. Construction and Building materials, 21(5), 952-957, 2007.

27. Kim, Y. Y., Lee, K. M., Bang, J. W., Kwon, S. J. Effect of W/C ratio on durability and porosity in cement mortar with constant cement amount. Advances in Materials Science and Engineering, 2014(1), 2014.

28. Abednego, G., Ishmael, O., Achemie, O., Paul, A., Samuel, S. Effects of crude oil contaminant on the engineering properties of concrete. American Journal of Civil Engineering, 3(5), 178-182, 2015.

CAPITULO 4

TAMICES MOLECULARES

En este capítulo se analizan dos posibles alternativas para realizar la disposición final de este desecho disminuyendo su efecto nocivo al ambiente. La potencial estabilización de los tamices moleculares (TM), se estudia mediante su incorporación en reemplazo de parte del cemento, como MCS y como agregado fino en morteros y hormigones.

4.1 INTRODUCCION

Durante el relevamiento se identificaron residuos de tamices moleculares, que podrían ser incorporados en matrices cementíceas (Figura 1). Estos tamices son comúnmente empleados en procesos industriales para el filtrado de gases y líquidos.

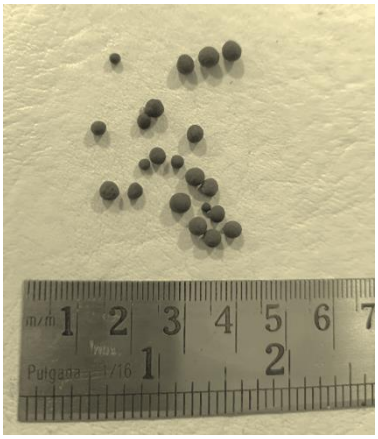

Figura 1. Tamices moleculares

La empresa relevada se encarga de gestionar el transporte de gas proveniente del sur argentino para enviarlo hacia la ciudad de Buenos Aires y a industrias de Bahía Blanca. En la planta, ubicada en la localidad de General Daniel Cerri, partido de Bahía Blanca, existen cuatro torres de adsorción para llevar a cabo la filtración de gas. El gas ingresa a la torre por la parte superior, traspasa una altura de 1,8 m sin relleno y posteriormente atraviesa las “esferas soporte”. La distribución de material en las torres de adsorción que se muestra en la Figura 2 asegura una buena repartición del flujo de entrada del gas.

La malla de acero inoxidable que se coloca debajo de esta capa sirve para evitar que las esferas de la primera capa se mezclen con los tamices. Luego, atraviesa el tamiz molecular entre N°4 y N°8, el cual retiene partículas de 2,36 mm según la escala de Tyler, y por debajo el tamiz entre N°8 y N°12, que retiene partículas 1,39 mm. En esta zona se produce la adsorción del agua y se asegura una zona de transferencia de

masa y tiempo de deshidratación adecuados. Se coloca el tamiz más pequeño por debajo porque la velocidad de adsorción es superior. La colocación en la primera capa del tamiz de mayor diámetro minimiza la caída de presión.

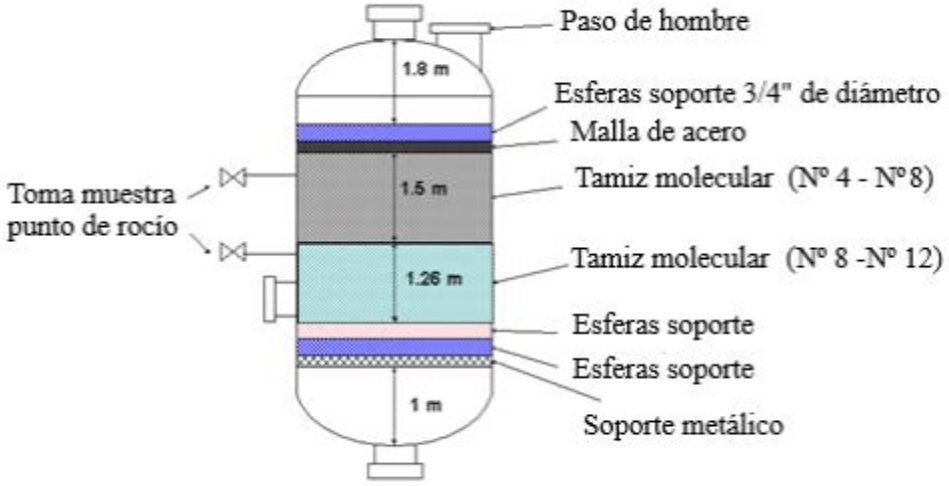

Figura 2. Esquema de torre de adsorción

Las esferas en el fondo de la torre cumplen la función de soportar la presión que ejerce el tamiz y de distribuir uniformemente el flujo de gas de regeneración que ingresa por debajo. Las esferas de 1/8" de diámetro minimizan la acumulación de adsorbente en el lecho de esferas mayores. Todo el lecho contenido en la torre es sostenido por un soporte metálico en el fondo.

Las esferas soporte y los tamices moleculares son materiales sintéticos que, en un principio, tienen un color blanco (Figura 3), pero con el paso del tiempo y debido a la adsorción de gas, se vuelven de un color más oscuro. En ciertos períodos, las esferas soporte se recambian debido a que se genera hielo en ellos, por la baja temperatura del gas de entrada, impidiendo que las esferas cumplan su función principal. Según la información obtenida por la empresa en el relevamiento realizado, el caudal de gas a tratar por día es de 15 millones de m3. Se elige trabajar con estos residuos ya que, en los períodos de recambio, que generalmente suceden cada 2 años, se obtienen más de 5 volquetes de 5 m3 cada uno, con tamices desechados.

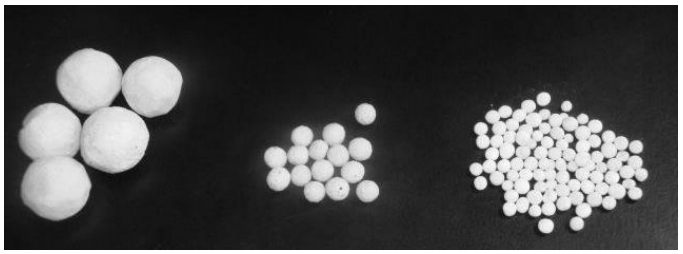

Figura 3. Esferas soporte y TM sin utilizar

A diferencia de un filtro tradicional, los tamices operan a nivel molecular. Consisten en minerales de aluminosilicatos, arcillas, carbones microporosos, zeolitas o compuestos sintetizados que tienen una estructura abierta, a través de la cual pueden difundir moléculas. La eficiencia de los tamices moleculares se ve afectada por las condiciones de operación, pero se estima que su vida en servicio es de aproximadamente 5 años. El volumen de estos residuos es importante, algunos autores han reportado 106 t de residuos como desecho sólido en dicho período para una sola industria [1].

La fabricación de una zeolita no requiere calcinación, por lo que no se produce una gran cantidad de CO_2 [2]. Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados principalmente de Na, K, Mg y/o Ca, que se caracterizan por su alta capacidad de intercambio catiónico y por adsorber humedad sin mayores variaciones en su estructura cristalina y por lo tanto no tienen propiedades aglomerantes en sí mismas [3]. Sin embargo, cuando en su composición presentan SiO_2 y Al_2O_3 reactivos, pueden reaccionar con el hidróxido de calcio liberado durante la hidratación del cemento comportándose como una puzolana. Debido a los beneficios que ofrece, su uso en la preparación de morteros y hormigones puede ser una alternativa viable para disminuir el consumo de cemento, en pos de la sustentabilidad de la industria de la construcción [4-14].

Aunque no hay mucha información disponible, sobre el uso de los tamices moleculares de origen sintético desechados, algunos autores afirman que podrían sustituir el cemento en el hormigón hasta en un 15% [15] y, el mejor material aglutinante para contener tales residuos en matrices cementíceas es el cemento portland normal [16]. A partir de la dilución del cemento con materiales finamente molidos se ha logrado atenuar el efecto de la dilución, por la estimulación provocada por los mismos. Esto es, los materiales finamente molidos sirven como centros de nucleación del hidróxido de calcio incrementando la velocidad de reacción del C_3S, alcanzando así mayor liberación de calor, mayor resistencia, sobre todo en las primeras edades de la hidratación [17]. Algunos autores informaron además, que el uso de zeolitas naturales como MCS puede reducir la expansión debida a la RAS, proporcionando el espacio físico para el desarrollo del gel junto con la adsorción de álcalis mediante el intercambio catiónico [18, 19].

Asimismo, se ha demostrado la posibilidad del empleo de zeolitas naturales como agregado de baja densidad, para elaborar morteros y hormigones estructurales livianos [20, 21]. También se han utilizado como agentes de curado [22]. Sin embargo, existe un

factor negativo que es la modificación de la consistencia de una mezcla en estado fresco debido a la absorción del agregado dado que, si es utilizado con una humedad menor la correspondiente a su condición de saturado superficie seca, absorbe parte del agua de mezclado, resultando en una pérdida de trabajabilidad de la mezcla [23]. Pero también existen factores positivos como su capacidad aislante y su capacidad drenante.

Un problema ambiental que ha tomado gran relevancia en los últimos años, es la eficiencia energética, que tiene como objetivo reducir el consumo de energía y como resultado, observar una relación directa con la economía [24, 25]. Un hormigón de baja conductividad térmica es útil para el aislamiento térmico de los edificios [26], ya que es un factor que indica la cantidad de calor que se pierde o se gana en un ambiente. Así, un agregado de baja conductividad térmica, como los tamices moleculares, puede proporcionar morteros y hormigones con una buena capacidad de aislación.

Otra característica particular de los tamices moleculares es su forma redondeada y su granulometría acotada, las cuales lo hacen apto para funcionar como morteros u hormigones drenantes. Al no poseer una granulometría continua y extendida, las mezclas cementíceas quedan con muchos espacios libres interconectados que pueden funcionar a modo de una red de macroporos que permitan fluir el agua u otros líquidos a través de su masa. Además del tamaño de los agregados, la mineralogía, textura, forma y distribución granulométrica también influyen en la resistencia mecánica, la permeabilidad y la durabilidad a largo plazo del hormigón drenante [27]. En este sentido, los agregados con partículas redondeadas, como los tamices moleculares, requieren menos esfuerzo de compactación en comparación con los agregados angulosos, lo que puede influir en la metodología constructiva.

Dadas las opciones de uso de los tamices moleculares descriptas, a continuación se desarrolla el plan de trabajo, establecido en el capítulo 2.

4.2 MATERIALES Y MÉTODOS

En primer lugar, se llevó a cabo la caracterización del tamiz molecular (TM) de acuerdo con lo expresado en el capítulo 2, con el objetivo de evaluar sus propiedades y determinar las posibles alternativas de uso: como MCS y como agregado fino en morteros y hormigones.

Para su uso como MCS el TM fue molido, dando lugar al TMm, y en esa condición fue incorporado en dos proporciones diferentes de reemplazo en peso del cemento: 15% (TMm15) y 25% (TMm25), para comparar resultados con una muestra de referencia, sin

incorporación del residuo (PTMm). Se utilizó un CPN de densidad 3,09 g/cm^3, arena normalizada (IRAM 1633) y agua desmineralizada para el mezclado y curado de las probetas; la puzolanicidad se determinó a los 7, 28 y 56 días y la resistencia a la compresión a los 7, 28, 56 y 90 días. Para determinar la aptitud del TMm como atenuante de la RAS los porcentajes de reemplazo por CPN y por CPC utilizados fueron 25, (TMm25CPN y TMm25CPC) y 30% (TMm30CPN y TMm30CPC) para compararlos con sus respectivas muestras patrón (PTMmCPN y PTMmCPC). Se evaluó además, el CO_2 emitido por los morteros elaborados, considerando una distancia media de transporte de 18 km de los TMm desde la planta de gas hasta las plantas de hormigón premezclado.

Para su uso como agregado fino en morteros los TM fueron utilizados en su estado original, tal como fueron desechados. En la elaboración de las mezclas la arena fue reemplazada en las siguientes proporciones en volumen: 25% (TM25), 50% (TM50) y 75% (TM75), con el TM en dos condiciones de humedad (seco y semisaturado), a los fines de comparar los resultados con una muestra de referencia, sin incorporación del residuo (PTM). Las mediciones de fluidez se realizaron en dos instancias: al concluir el mezclado (t0) y a los 20 minutos de finalizado el mismo (t20). La resistencia a compresión, se determinó a los 7 y 28 días. La conductividad térmica se determinó a los 28 días de edad, sobre muestras con reemplazo en volumen de TM en dos condiciones de humedad (seco, S y semisaturado, A). Las sustituciones fueron de 50 (TM50S, TM50A) y 100% (TM100S y TM100A); las mismas fueron comparadas con una muestra sin reemplazo (PTM) y con un reemplazo de 100% de perlas de poliestireno expandido (I100).

La capacidad drenante se determinó a los 28 días sobre cinco hormigones (Tabla 1) con 100% de TM (HDTM), con arena natural silícea de densidad de 2590 kg/m^3 en dos porcentajes de reemplazo 70 y 50: HDATM70 y HDATM50, respectivamente; y con binder de densidad de 2600 kg/m^3 en dos porcentajes de reemplazo 70 y 50: HDBTM70 y HDBTM50, respectivamente. Las dosificaciones de las mezclas de hormigón drenante se realizaron siguiendo el método desarrollado por el Instituto del Cemento Portland Argentino (ICPA), el cual permite diseñar mezclas de manera sencilla sin requerir equipamiento sofisticado.

Tabla 1. Dosificaciones de los hormigones para evaluar permeabilidad al agua

	TM, kg	Arena, kg	Binder, kg	Agua, L	Cemento, kg
HDTM	1500	0	0	100	285
HDATM50	750	1057	0	108	285
HDATM70	1050	635	0	80	285
HDBTM50	694	0	980	120	381
HDBTM70	970	0	588	120	381

4.3 RESULTADOS

Caracterización del TM

En la Tabla 2 se presentan los datos de la composición química del CPN, del CPC y del TM. La mayor diferencia entre los cementos se observa en la pérdida por calcinación, esto se atribuye a los MCS que integran el CPC. En el caso del TM, como constituyentes principales está el SiO_2 seguido del $Al_2O_{3\ y}$ del Na_2O, y una perdida por calcinación que representa la masa combustible (humedad más hidrocarburos). En la Figura 4 la imagen del TM con dos determinaciones de EDS, las cuales confirman la composición química del residuo.

En la Figura 5, se muestra el espectro obtenido mediante DRX en la que observa una estructura cristalina coincidente a una zeolita (Z) sintética de tipo A ($Na_2Al_2SiO_7H_2O$), compuesta por sodio, aluminio y sílice.

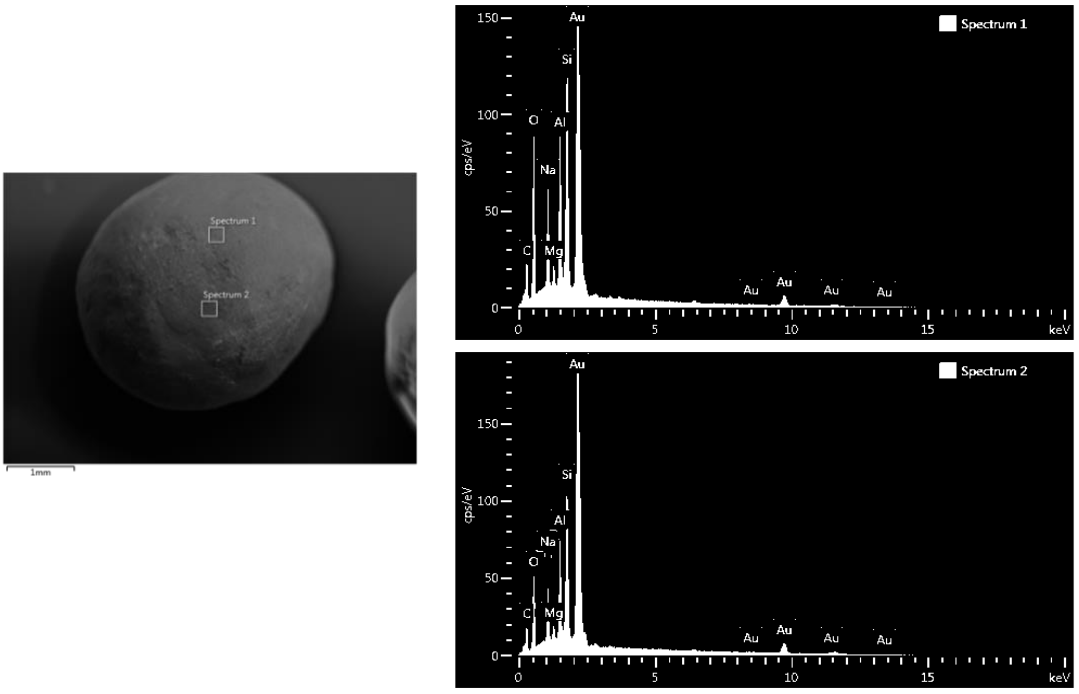

Figura 4. Imagen del TM y EDS

La microscopia de barrido de las caras, interna y externa, de los TM (Figura 6) presenta rugosidades y diferentes niveles de superficies en ambos cortes de la muestra. En la parte interna se distingue cierta porosidad característica de las zeolitas.

Tabla 2. Composición química del CPN, del CPC y del TM

Composición, %	CPN	CPC	TM
Al_2O_3	3,99	4,06	24,13
CaO	60,77	55,64	0,33
Cr_2O_3	-	-	0,01
Fe_2O_3	4,06	3,31	0,72
K_2O	0,96	1,13	0,50
MgO	0,59	1,21	1,99
Na_2O	0,03	0,30	10,00
P_2O_5	-	-	0,12
SO_3	2,20	2,34	3,40
SiO_2	20,07	21,08	36,66
TiO_2	-	-	0,10
LOI 1000	2,83	8,98	21,63

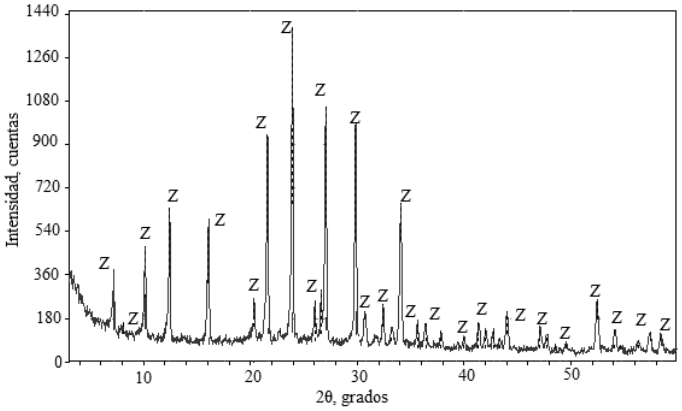

Figura 5. Espectro de DRX del TM

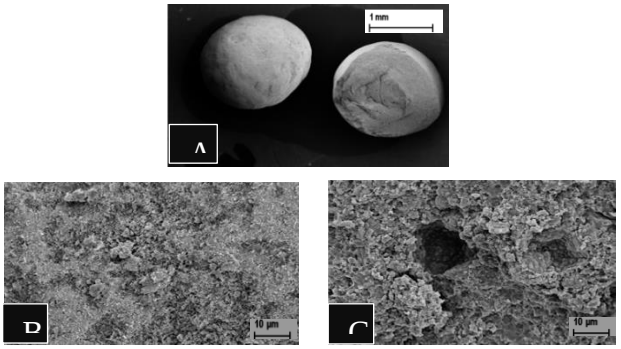

Figura 6. Microscopia SEM.
A) Caras externa e interna de TM (29X), B) Cara externa (1500X), C) Cara interna (1500X)

En las imágenes TEM (Figura 7) se observan diferentes estructuras con poca presencia de canales, se podría establecer que los hidrocarburos modificaron la estructura de la zeolita original mediante la aglomeración de material en las aberturas.

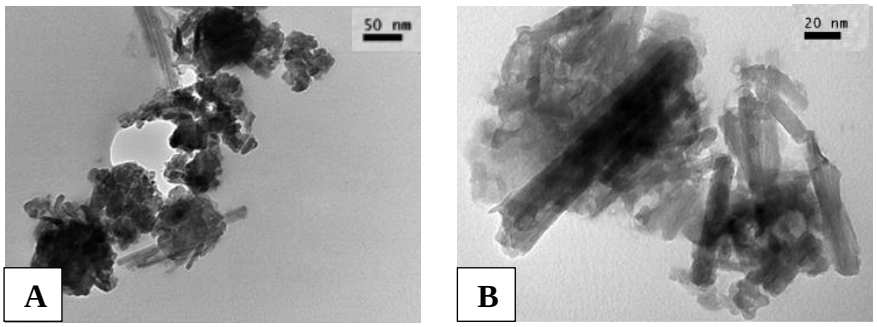

Figura 7. Microscopia TEM
A) 100000X, B) 200000X

Los resultados de las determinaciones de densidad a granel (PU) en estado seco, densidad relativa real (d_1) y absorción (A) se detallan en la Tabla 3. Estos parámetros fueron de gran importancia para realizar las diferentes dosificaciones de las mezclas.

Tabla 3. Densidades y absorción

PU, kg/m^3	d_1	A, %
880	1,84	13,6

Con el objetivo de estudiar el uso de tamices como material cementíceo suplementario, se realizó la molienda del material original utilizando un molino de bolas para dar origen al TMm. La densidad absoluta del TMm resulto de 1,33 g/cm^3. Los tamaños de las partículas de los cementos y del TMm se presentan en la Tabla 4. Los valores D representan el diámetro de las partículas: D_{90} significa que el 90% de las partículas de la muestra tienen un valor de diámetro especificado o menor, D_{50} representa el diámetro medio de las partículas, y D_{10} es el tamaño que tiene el 10% de partículas con un diámetro inferior a este valor. Se desprende que el TMm tiene una mayor finura que los cementos.

Tabla 4. Diámetros característicos de los materiales

Muestra	D_{10}, µm	D_{50}, µm	D_{90}, µm
CPN	2,0	12,0	34,8
CPC	1,8	15,5	46,5
TMm	0,9	2,9	6,3

La granulometría del TM se presenta en la Tabla 5, de la que se desprende el tamaño nominal de las partículas varía entre 1,2 y 4,8 mm.

Tabla 5. Análisis granulométrico

Tamiz	Retenido Acumulado, %
N°4	-
N°8	91
N°16	99
N°30	99

De los análisis realizados se puede confirmar que el material TM se trata de una zeolita sintética, además por EDS (Figura 3), se observaron picos de carbono, posiblemente por la presencia de hidrocarburos en la superficie, lo que también fue observado por la pérdida de masa en la composición química. Los picos de oro (Au) corresponden al material utilizado para cubrir la muestra y facilitar el flujo de cargas durante la observación. El contenido de elementos químicos no varía en las diferentes posiciones de la superficie. Esto se debe probablemente a la distribución uniforme de hidrocarburos en los tamices.

TM como material cementíceo suplementario

En la Tabla 6 se detalla el requerimiento de agua para las pastas de consistencia normal como relación a/mc y los tiempos de fraguado.

Tabla 6. Agua de consistencia normal y tiempos de fraguado

Muestra	a/mc	Tiempos de fragüe, min		Duración del fraguado, min
		Inicial	Final	
PTMm	0,25	130	210	80
TMm15	0,275	120	295	175
TMm25	0,30	70	300	230

La demanda de agua para la pasta de consistencia normal aumentó con el incremento del nivel de reemplazo; sin embargo el tiempo inicial de fraguado disminuyó y el final aumentó, resultando en definitiva un aumento de casi 300% en la duración del fraguado para la pasta TMm25 respecto de la pasta PTMm.

La fluidez de las pastas de cemento, patrón y con la incorporación de TMm, expresada en función de las variaciones del diámetro de extensión se muestra en la Figura 8. Se observa en ambos casos, que a lo largo de los tiempos estudiados (5, 15, 30, 60 y 180 minutos) la fluidez disminuye. La muestra de TMm25 presenta el menor extendido de los diámetros obtenidos. Para las pastas TMm15 y TMm25 el ensayo finalizó a los 60 y 30 minutos, respectivamente, debido a que el diámetro de extensión

obtenido en esos tiempos coincide con la dimensión inferior del mini cono usado en el estudio.

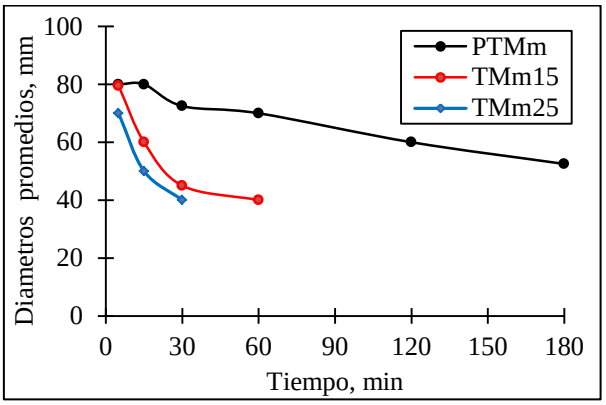

Figura 8. Mini slump de pastas

La Figura 9 muestra los resultados de la tasa de evolución del calor (mW/g) y el calor acumulado liberado (J/g) para todas las muestras. Las curvas de velocidad de liberación de calor son similares en cuanto al número de máximos observados, presentando cada una seis puntos singulares: primer, segundo y tercer máximos (1M, 2M y 3M) y primero, segundo y tercer mínimos (1m, 2m y 3m). Los más representativos son 1m, 2M y 3M, por lo que son los que se tienen en cuenta para el análisis.

Después del primer máximo (cuyo valor no se detalla debido a las características de la medición: la mezcla se realiza manualmente fuera del equipo), se produce la hidrólisis inicial de los componentes del cemento y la formación de etringita (cuando en la muestra hay cantidades suficientes de C_3A y yeso) con una elevada tasa de liberación de calor, arribando al 1m a los 150 min, con una tasa de 0,20 mW/g. El periodo durmiente es breve y, a continuación, el ritmo de las reacciones se acelera debido a la enorme síntesis de SCH, dando lugar al 2M a los 930 min con una intensidad de 1,14 mW/g. El 3M se produce con la misma intensidad que el 2M a los 1170 min.

Cuando la muestra de PTMm se sustituyó con 15% y 25% de TMm, la aparición del 1m se retrasó y la del 2M se adelantó; la velocidad de desprendimiento de calor aumentó con el contenido de TMm en ambos casos. El 3M se retrasó en el caso de la muestra TMm15 y se adelantó en el de la muestra TMm25, con intensidades inferiores y superiores a las de la muestra PTMm, respectivamente. El calor total para ambas muestras fue inferior al de la muestra PTMm, pero aumentó a medida que se incrementaba el porcentaje de sustitución.

Las modificaciones producidas podrían atribuirse al efecto de dilución presente a lo

largo del desarrollo, manifestado en el retraso de 1m y la disminución de la intensidad de calor liberación de calor de 2M. Además, el efecto de estimulación física se hizo presente al actuar las partículas de TMm como centros de nucleación de los productos de hidratación del cemento (principalmente hidróxido de calcio), observado por el aumento de la intensidad de 1m y el avance de 2M. También puede detectarse una interacción química de la fase de alúmina del TMm mediante el avance y el aumento de la intensidad del 3M, todo ello con un porcentaje de sustitución progresivo. Todos estos efectos se representaron en el calor total generado durante las primeras 48 h de hidratación, como se muestra en la Tabla 7.

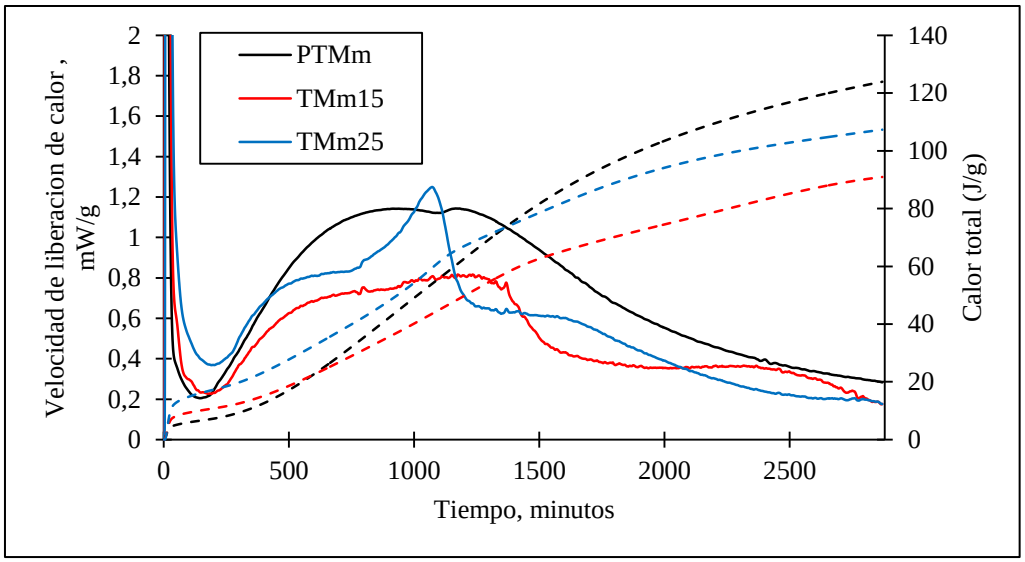

Figura 9. Calorimetría de las pastas

Tabla 7. Puntos singulares de las curvas de calorimetría

% de reemplazo	0	15	25
Calor total, J/g	124	91	107

Los resultados representativos de Fratini se muestran en la Figura 10. Se observa la concentración de HC en relación con la isoterma de solubilidad para la muestra PTMm y con respecto a su extensión prevista para las muestras TMm15 y TMm25.

A los 7 días de edad, el punto de la muestra PTMm se sitúa por encima de la isoterma de solubilidad, en la zona de puzolanicidad negativa, como era de esperar al tratarse de cemento sin adiciones. Para las muestras TMm15 y TMm25 los puntos se localizan en la zona de puzolanicidad positiva mostrando consumo/fijación de hidróxido de calcio por el TMm. El consumo/fijación/intercambio catónico de CaO es mayor a medida que aumenta el porcentaje de sustitución. También se observa un alto valor en la concentración de OH^- que puede atribuirse precisamente al intercambio de Na por Ca del TMm ya que aumenta con el porcentaje de sustitución.

La Figura 11 muestra los valores de fluidez de los morteros, una vez finalizado el mezclado. A medida que el reemplazo de TMm es mayor, la fluidez de los morteros disminuye respecto al mortero patrón. La estructura rugosa y porosa de la zeolita, así como su gran superficie específica, crean una estructura compleja y con mayor cantidad de vacíos que la muestra patrón [28]; un fenómeno que se manifiesta en una pérdida de consistencia de las mezclas a medida que se incrementa la incorporación de zeolita [29].

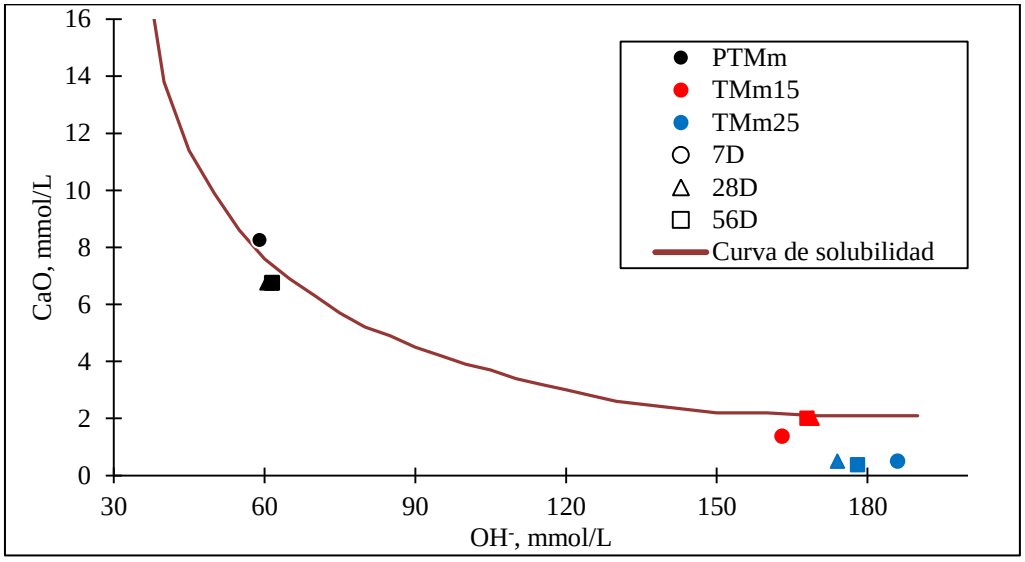

Figura 10. Prueba de Fratini

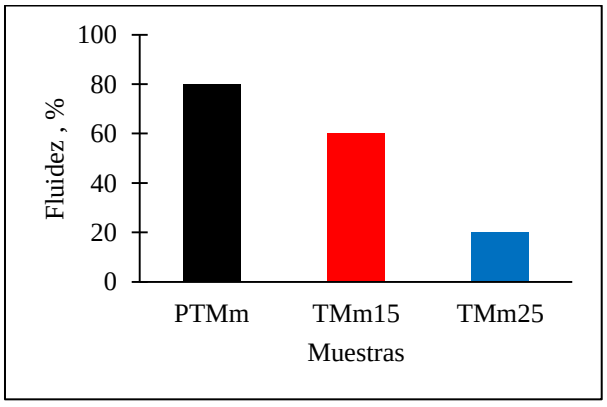

Figura 11. Fluidez de morteros

Los TMm tienen una densidad significativamente inferior a la del cemento y el reemplazo utilizado es en peso. Por lo tanto, el volumen que ocupa el residuo incorporado respecto al cemento que reemplaza es mayor, aumentando el número de partículas que se agregan. En consecuencia, la cantidad de partículas a humedecer es mayor y menor el agua disponible para favorecer la fluidez. Este fenómeno podría explicar la disminución registrada en la fluidez de las mezclas, tanto en pastas como en morteros, que se incrementa junto con el porcentaje de reemplazo.

En la Figura 12 se representan las resistencias a compresión de todas las mezclas

para las edades de 7, 28, 56 y 90 días y en la Tabla 8, se indican los valores de los IRR. Se puede observar que, la resistencia a compresión disminuye a medida que se incrementa el reemplazo de TMm por el cemento portland normal, respecto al mortero patrón, para todas las edades ensayadas. Estas mermas disminuyen a lo largo del tiempo, para ambas sustituciones. Se produce la menor pérdida de resistencia (5%) para la muestra TMm15, a los 90 días de edad. Mientas que, la mayor merma se produce a los 7 días para el mayor de los porcentajes de reemplazo (25%), siendo del 37%.

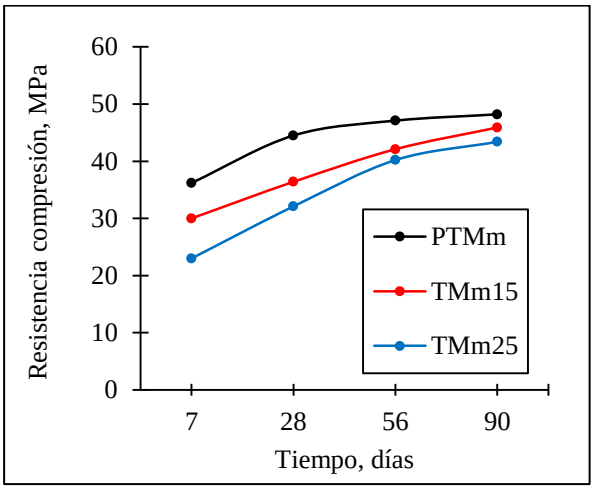

Figura 12. Resistencias a compresión

Tabla 8. IRR de TMm15 y TMm25 a todas las edades ensayadas.

Edad, días	TMm15	TMm25
7	0,83	0,64
28	0,82	0,72
56	0,89	0,85
90	0,95	0,90

En la Figura 13 se grafican los resultados de expansión obtenidos en el MABM [30], para cada una de las muestras elaboradas con CPN. Se observa que todas las muestras ensayadas superan el límite de expansión establecido por norma de 0,10% a los 16 días de edad. Sin embargo, la incorporación de TMm genera una clara atenuación de la reacción. Por esta razón, se decidió utilizar un CPC40 ya que las adiciones presentes en el cemento compuesto podrían contribuir a la reducción de la expansión. Además, este tipo de cemento es uno de los comercialmente disponibles en la zona y probablemente el que podría utilizarse para ser reemplazado parcialmente por el desecho en la industria local.

En la Figura 14, se observan las curvas de expansión de las distintas muestras con CPC obtenidas en el MABM. En primer lugar, se observa que el uso de un cemento portland compuesto reduce significativamente la expansión de las barras sin incorporación del residuo. Específicamente, las muestras patrón con CPN presentan una expansión de 0,57%, mientras que las barras de mortero patrón elaboradas con CPC muestran una expansión menor, de 0,23%.

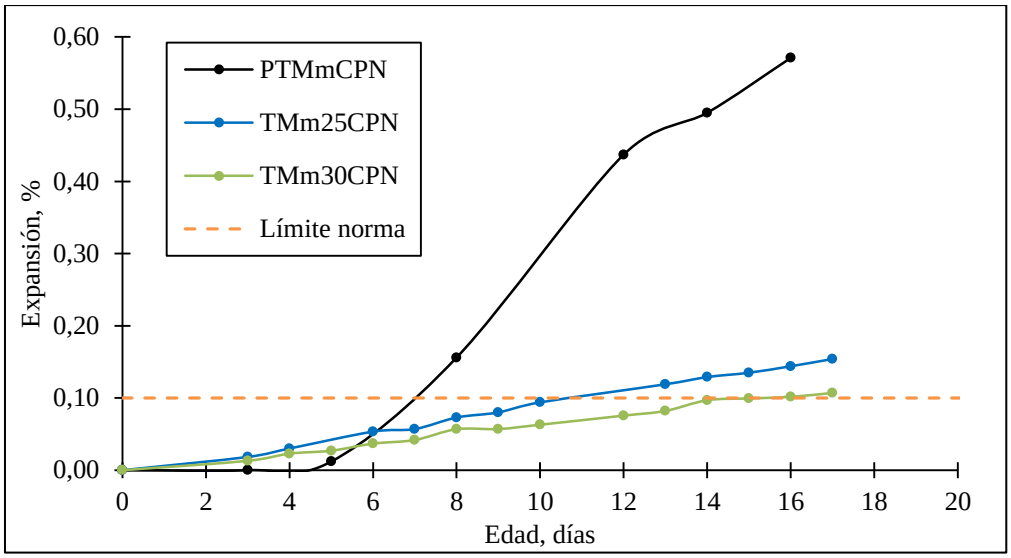

Figura 13. Expansión en el MABM con CPN

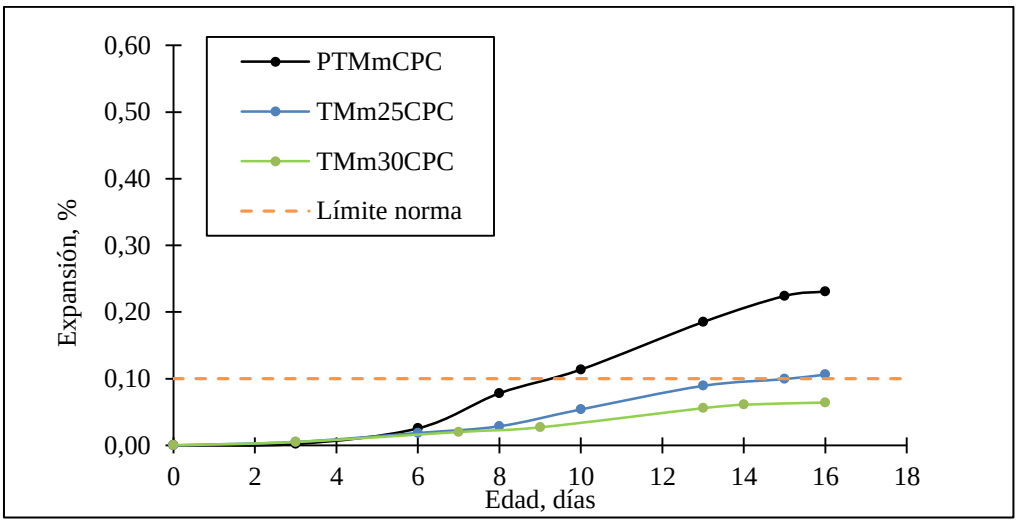

Figura 14. Expansión en el MABM con CPC

Si bien se observa que a los 16 días de edad la muestra TMm25CPC supera el valor establecido por norma de 0,10%, la expansión fue significativamente menor a la muestra patrón (0,11%). Al evaluar la expansión en las barras TMm30CPC a los 16 días (0,06%) se observa una clara atenuación de la reacción ya que se mantiene por debajo del límite establecido por la norma. Esto indica que a medida que aumenta el porcentaje de TMm en reemplazo del cemento, se genera una disminución en la expansión de las barras de mortero.

En la Tabla 9 se presentan las ECO2 de los morteros. Para la muestra PTMm, aproximadamente el 94% de las ECO2 se debe a la producción y transporte del CPN. La sustitución del CPN por TMm reduce la ECO2 en un 14% y un 23% para los morteros TMm15 y TMm25, respectivamente. Por lo tanto, el uso del TMm en morteros mejora su desempeño ambiental al reducir la huella de CO_2, valoriza el

residuo y disminuye el consumo de materias primas al reemplazar parte del cemento. Además, contribuye a la gestión sostenible de residuos al evitar su generación, el tratamiento previo a su disposición y la necesidad de un sitio para su almacenamiento final.

En la Tabla 10 se presentan los resultados de lixiviación en las aguas de curado de los morteros. Sólo se detectaron señales de emisión significativa para aluminio, calcio, azufre, potasio y silicio. Todos los valores de los elementos peligrosos detectados por la prueba son inferiores a los límites permisibles establecidos por la Ley Provincial N° 5965 [31] para la protección de cursos de agua.

Tabla 9. ECO_2 de los materiales que componen los morteros

Muestra	ECO_2 por m^3 de mortero, kg de CO_2 equivalente/m^3				
	CPN	Arena	Agua	TMm	Total
PTMm	362,98	21,00	2,25	0,00	386,23
TMm15	308,53	21,00	2,25	0,17	331,95
TMm25	272,23	21,00	2,25	0,28	295,76

Tabla 10. Elementos detectados en el agua de curado de las muestras

mg/L	PTMm	TMm15	TMm25	Límites [31]
Al	< 0,05	0,20	2,20	15
As	< 0,10	< 0,10	0,11	0,5
B	0,054	0,061	0,077	2
Ba	0,072	0,024	0,039	2
Ca	2,00	1,60	1,00	s/e
Cr	0,109	0,096	0,112	2
K	501	344	207	s/e
Mg	1,60	0,23	0,26	s/e
Ni	0,005	0,005	0,006	s/e
P	< 0,05	< 0,05	< 0,05	s/e
S	7,00	14,10	36,50	s/e
Si	25,10	45,70	38,20	s/e
Sr	0,104	0,024	0,027	s/e
V	0,007	0,036	0,092	s/e
Hidrocarburos totales	< 5	< 5	< 5	50

s/e: sin especificar

TM como agregado fino

Las Figuras 15 y 16 muestran los valores de fluidez de los morteros, una vez finalizado el mezclado (t0) y luego de 20 minutos (t20), respectivamente. En los dos tiempos estudiados se puede observar que para los morteros en los que se utilizó el TM en estado seco, a medida que aumenta el porcentaje de TM incorporado, se verifica un

menor extendido de las mezclas. El mortero elaborado con un 75% de TM fue el que registró la mayor pérdida de fluidez en t0, respecto al mortero patrón (22%). Este efecto se acentúa en las mediciones luego de 20 minutos de finalizado el mezclado, respecto del medido inicialmente, en los que la pérdida de fluidez llega a un máximo para las mezclas con el mayor porcentaje de reemplazo de TM (TM75S). Este hecho puede atribuirse a la elevada absorción que presentan los TM utilizados en estado seco, que se manifiesta en una menor disponibilidad de agua en la pasta, disminuyendo su fluidez.

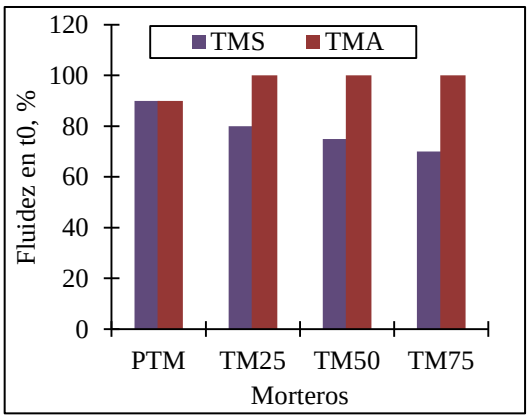

Figura 15. Fluidez de los morteros en t0

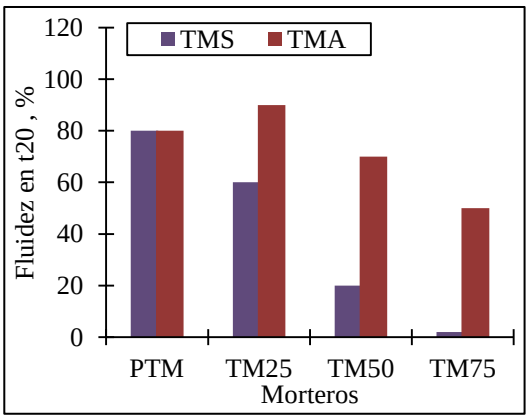

Figura 16. Fluidez de los morteros en t20

El comportamiento de los morteros elaborados con TM con el 50% del agua de absorción, fue diferente. Al momento de concluir el mezclado, mediciones t0, la fluidez de todos los morteros aumentó respecto al patrón en un 11%, independientemente, del porcentaje de TM incorporado. En las mediciones t20, realizadas 20 minutos después del mezclado, se verificó una disminución de la fluidez en todos los morteros, respecto a las mediciones iniciales, siendo mayor la pérdida a medida que se incrementa el porcentaje de TM incorporado. El exceso de agua disponible, en un primer momento, generó el aumento del extendido de las mezclas, pero esta disponibilidad se redujo pasados los 20 minutos, debido a la elevada absorción del TM. Aun así, al incorporar un 50% del agua de absorción se puede trabajar con los morteros con el mayor porcentaje de reemplazo (TM75A), con una pérdida en su fluidez del 38% respecto al mortero patrón, dado que con la muestra en estado seco (TM75S) la pérdida es del 100%.

Se realizaron ensayos de resistencia a compresión a 7 y 28 días de edad, sólo sobre las barras de mortero elaboradas con TM con el 50% del agua de absorción. Al momento del moldeo de los prismas, se verificó la presencia de gran cantidad de burbujas de aire aflorando en la superficie y cierta dificultad para su terminación. Este inconveniente se acentuó a medida que el porcentaje de TM incorporado aumentaba, de

manera tal que fue necesario volver a enrasar las barras, debido al incremento de volumen registrado. Este fenómeno podría estar relacionado con el contenido de Al presente en el TM, sumado a la porosidad abierta de la matriz [32]. En la Figura 17 se representan las resistencias a compresión de todas las mezclas para las dos edades ensayadas y en la Tabla 11 los valores de IRR.

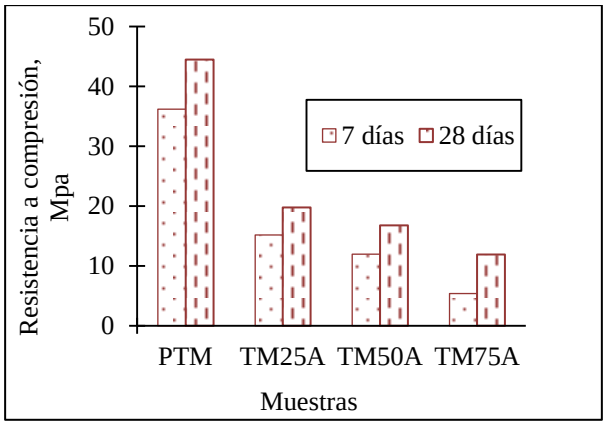

Figura 17. Resistencias a compresión

Tabla 11. IRR deTM25A, TM50A y TM75A a todas las edades ensayadas.

Edad, días	TM25A	TM50A	TM75A
7	0,42	0,33	0,15
28	0,44	0,38	0,27

Se puede observar que para las resistencias a compresión el reemplazo de TM por la arena natural genera una disminución significativa, respecto al mortero patrón, para ambas edades ensayadas. Esta importante merma se produce para el menor de los porcentajes de reemplazo (25%) y crece a medida que éste aumenta, registrándose la mayor pérdida en las muestras TM75A, con un valor de resistencia a compresión a los 28 días de edad del 27% del mortero patrón. Esta considerable disminución en las resistencias mecánicas puede atribuirse a dos factores: el posible incremento de la relación a/c efectiva de los morteros, en los que se adicionó el 50% del agua de absorción y al posible aumento de porosidad provocada por el alto contenido de burbujas de aire.

En la Tabla 12 se detallan los valores de λ, obtenidos mediante el equipo de conductividad térmica a los 28 días de edad. Se puede observar que a medida que el porcentaje de reemplazo de TM es mayor, el valor de λ disminuye respecto al mortero patrón. Es decir, los morteros con incorporación de TM generan una mejor aislación con respecto al patrón. En la Figura 18 se presenta la relación entre los valores de conductividad térmica respecto a las densidades de los morteros. Se observa que en los morteros más densos, el coeficiente λ es mayor. Esto se puede atribuir a la menor densidad que tienen los morteros con los residuos, debido a la mayor porosidad y al aumento de la cantidad de aire (vacíos) en los mismos. Las matrices cementíceas que contienen el TM con el agua de absorción, presentan un coeficiente de conductividad

térmica levemente menor que aquellas en las que se incorporó el TM en estado seco. Por otro lado, los menores valores de conductividad térmica fueron registrados en las muestras con la incorporación de perlas de poliestireno (I100).

Tabla 12. Valores de conductividad térmica, W/m°C

PTM	I100	TMS		TMA	
		TM50S	TM100S	TM50A	TM100A
1,07	0,17	0,71	0,43	0,63	0,34

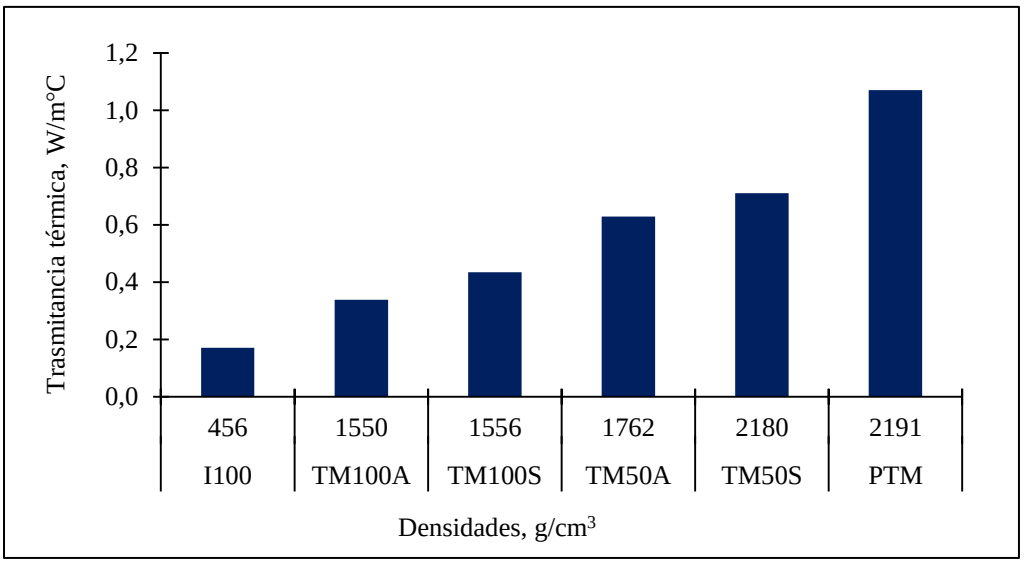

Figura 18. Relación entre densidades y conductividad térmica de las muestras

En la Tabla 13 se observan los resultados de los coeficientes de permeabilidad (Kp) de los hormigones a los 28 días de edad. La mayor permeabilidad se observa en la muestra HDTM (reemplazo total de arena por TM), reduciéndose considerablemente a medida que se reemplaza por arena y binder. En los hormigones HDBTM70 y HDBTM50, se observa una pérdida de permeabilidad importante con respecto al patrón, sin embargo, entre los diferentes reemplazos no hay diferencias significativas. Mientras que, en las mezclas HDATM70 y HDATM50, el coeficiente Kp presenta una reducción mayor en comparación con HDTM, obteniéndose la mínima capacidad drenante en HDATM50. Este cambio ocurre debido a la disminución de los huecos entre partículas al incorporar arena. La misma razón explica la disparidad entre HDATM50 y HDATM70. El hormigón permeable generalmente presenta coeficientes de permeabilidad en valores que oscilan entre 0,4 y 1,2 cm/s [33]. En este estudio, se observó que las mezclas que incluyeron TM tendieron a mostrar valores de permeabilidad superiores a esos límites. Sin embargo, al añadir el 50% de agregado fino a las mezclas, el valor de Kp disminuyó. Este comportamiento es coherente con otro

estudio, en lo que la incorporación de arena en un 15% resultó en una reducción de la permeabilidad, pasando de 0,81 a 0,44 cm/s [34].

Tabla 13. Valores del coeficiente de permeabilidad (Kp) en los hormigones

Hormigones	Kp, cm/s
HDTM	2,70
HDATM70	1,73
HDATM50	0,95
HDBTM70	1,10
HDBTM50	1,20

La Tabla 14 muestra los resultados del análisis de lixiviación en las aguas de curado de los morteros. Todos los valores de los elementos peligrosos detectados por la prueba son inferiores a los límites permisibles establecidos por la Ley Provincial N° 5965 [31] para la protección de cursos de agua.

Tabla 14. Elementos detectados en el agua de curado de las muestras

mg/L	PTM	TM25	TM50	TM75	Límites [31]
Al	1,10	3,30	< 0,10	0,96	15
As	0,10	0,10	0,12	0,13	0,5
B	1,80	0,30	-	0,16	2
Ba	-	0,03	0,01	0,01	2
Ca	20	0,70	0,29	0,43	s/e
Cr	0,01	0,02	0,04	0,11	2
K	61	34	33	32	s/e
Mg	0,01	0,04	0,04	0,02	s/e
Na	52	720	1200	1800	s/e
Ni	0,01	0,03	0,02	0,04	s/e
P	0,05	0,05	0,10	0,11	s/e
S	2	17	55	220	s/e
Si	2,1	18	52	18	s/e
Sr	1,50	0,03	0,03	0,02	s/e
V	< 0,01	0,02	0,03	0,05	s/e
Hidrocarburos totales	< 5	< 5	< 5	< 5	50

s/e: sin especificar

4.4 DISCUSIÓN

La incorporación de tamices moleculares influye en las propiedades de las mezclas cementíceas:

-En primer lugar, el estudio del comportamiento cuando se utilizan TMm en reemplazo del cemento, muestra que actúan como MCS, como lo describe Costafreda [35]. La interacción se presenta desde las primeras edades a través de la determinación del agua de consistencia normal, los tiempos de fraguado, la fluidez y la pérdida de fluidez medida con el cono de Kantro y la calorimetría de conducción. Dadas las características del TMm en cuanto a su naturaleza (zeolita) y sus propiedades físicas (baja densidad, alta absorción y elevada finura) ejerce una estimulación de carácter físico que resulta en un aumento en la cantidad de agua para lograr la pasta de consistencia normal, en concordancia con la pérdida de fluidez [36]. A su vez, los tiempos de fraguado inicial disminuyen, así como también se aceleran las reacciones observadas por el avance del 2M y 3M de las curvas calorimétricas; y tanto las velocidades de liberación de calor como el calor total generado durante las primeras 48 h, aumentan a medida que el porcentaje de sustitución es mayor.

Al preparar los morteros para evaluar la resistencia mecánica, en principio se observa una pérdida de la fluidez creciente con el porcentaje de reemplazo, debida a la estimulación física antes mencionada. Pues, como el reemplazo se realiza en peso, el volumen ocupado por los TMm es mucho mayor en comparación con el que ocupa el cemento reemplazado. Sin embargo, el desarrollo de la resistencia a compresión se mantiene por debajo del porcentaje del nivel de sustitución hasta los 28 días. A partir de entonces, comienza a ser compensada por la reacción puzolánica, confirmada por medio del ensayo de Fratini, alcanzando a los 90 días un IRR de 0,95 y 0,90 para los morteros TMm15 y TMm25, respectivamente. Los estudios realizados demuestran que los TMm se comportan en principio de manera similar a las zeolitas naturales; pero posteriormente y debido a su alta concentración de SiO_2 y Al_2O_3 reactivos [37-41], reaccionan químicamente con el HC liberado durante la hidratación del cemento, favoreciendo la formación de gel SCH y aluminatos adicionales [42-45] dando lugar a la reacción puzolánica.

Los resultados del ACV muestran que la adopción de TMm como reemplazo de cemento para su uso como MCS, tiene un efecto favorable en la reducción de las emisiones de CO_2 en un porcentaje similar al nivel de reemplazo.

Además, debido al alto porcentaje de Na_2O que presenta el TM y a que las puzolanas son efectivas para mitigar la RAS al reaccionar con el hidróxido de calcio generado durante la hidratación del cemento, se realizaron ensayos para determinar el posible efecto deletéreo del mismo en presencia de agregados reactivos. Los resultados muestran que tanto las expansiones con un cemento portland normal (CPN) como con un cemento portland compuesto (CPC) resultaron atenuadas, siendo este efecto mayor a medida que aumenta el porcentaje de sustitución y al utilizar el CPC en vez del CPN, lo cual pudo deberse a la disminución de la alcalinidad de la solución de poros [46-51], por efecto de la reacción puzolánica.

-En segundo lugar, se estudia la incorporación de TM en morteros y hormigones como reemplazo del agregado fino. De la misma manera que sucede con los TMm, a medida que el porcentaje de reemplazo de los TM es mayor, la fluidez disminuye. La gran absorción de los TM influye en la trabajabilidad de las muestras debido a que absorben una parte importante del agua de la mezcla, lo que hace que la matriz sea más seca [52]. Esto también se traduce en el aumento de la pérdida de las resistencias a compresión con el nivel creciente de sustitución. Aunque se ajusta la cantidad de agua para compensar la absorción del agregado, la hidratación del cemento también se ve afectada por el aumento de la relación a/c efectiva [53, 54]. Una posible solución a este inconveniente podría ser pre-humedecer el agregado antes de incorporarlo a la mezcla, asegurando que ya esté saturado y no absorba agua adicional durante el proceso de fraguado; o aplicar tratamientos previos como una lechada de cemento al TM [55].

Se estudiaron además, dos aplicaciones debido a las características propias de los TM. Por un lado, por su baja densidad que contribuye a reducir el peso de la mezcla se analizó su uso para elaborar materiales con capacidad aislante. Además, por poseer partículas de tamaño homogéneo que favorecen la formación de una matriz con poros interconectados, se estudió su utilización para realizar mezclas con capacidad drenante.

Dado que, aproximadamente tres cuartas partes del volumen de un hormigón suele estar ocupado por agregados, el tipo y el volumen de estos en una matriz son los que más influyen en su conductividad térmica [56]. La capacidad de conducción de energía térmica de un material está dada por su densidad, mientras más denso es un elemento mayor es su conductividad térmica [57]. Por esa razón, los morteros estudiados con incorporación de TM tienen una menor conductividad térmica con respecto al mortero patrón. Así el mortero con 100% de reemplazo de arena por TM disminuye su conductividad térmica en un 68% con respecto al mortero sin reemplazo. Sin embargo,

en los morteros con perlas de poliestireno (utilizado específicamente para este fin) se reduce la conductividad térmica en un 85% con respecto al patrón sin incorporación del residuo.

Otra característica particular de un material monogranular al ser usado como agregado, es proporcionar una mayor tasa de permeabilidad, pero con una baja resistencia a la compresión [58]. Aprovechando la forma redondeada y la granulometría acotada de los TM se estudió la permeabilidad de hormigones con su incorporación (50, 70 y 100% de reemplazo) en diferentes dosificaciones. En todos los hormigones ensayados, se observa que el TM presenta un potencial interesante para su aplicación en hormigones drenantes como único agregado. Los valores del coeficiente de permeabilidad aumentaron con respecto a los valores típicos del hormigón drenante, en un máximo de 125% con la utilización de TM. Pues, como el TM tiene partículas de igual tamaño hay menos finos que puedan rellenar los espacios vacíos entre los granos más grandes. Como resultado, se generan espacios vacíos interconectados, permitiendo que el agua circule más fácilmente a través del material [59].

- Por otra parte, los resultados del análisis del lixiviado sugieren un posible beneficio ambiental asociado con el uso de los TM, dado que las determinaciones de los elementos peligrosos son inferiores a los límites establecidos por la normativa.

En esta perspectiva, la incorporación de los TM en mezclas cementíceas es una alternativa sostenible para su disposición final. Su uso como MCS no sólo genera menos emisiones de CO_2, sino que también interactúa con la matriz cementícea para el aporte de resistencia y la atenuación de la RAS. Además, su incorporación como agregado fino en morteros y hormigones produce: en el caso de los morteros una mejora sustancial en cuanto a la aislación térmica; y en el caso de los hormigones favorece la capacidad drenante. No obstante, es necesario trabajar sobre su elevada absorción que dificulta la trabajabilidad de todas las mezclas, afectando su resistencia mecánica. Finalmente, la concentración de elementos contaminantes en el agua de curado de todas las mezclas con TMm y TM, resultó por debajo de los límites establecidos en la Ley Provincial N° 5965 de protección a vertidos o cursos de agua.

4.5 CONCLUSIONES

El objetivo de este capítulo era encontrar una mejor solución a la eliminación final de residuos industriales como los tamices moleculares. Para ello, se estudiaron

pastas y morteros con la incorporación de TMm para su uso como MCS, y morteros y hormigones con la sustitución de agregado fino por TM. Se evaluó además, la lixiviación de contaminantes, extrayéndose las siguientes conclusiones:

- La incorporación de TMm en las matrices cementíceas disminuye significativamente la fluidez.
- Según la calorimetría, la adición de TMm produce una estimulación de las reacciones de hidratación al provocar un avance de 2M y 3M, que compensa el efecto de dilución.
- El ensayo de Fratini, en las muestras con TMm, muestra puzolanicidad positiva después de 7 días, y este hecho aumenta con la elevación del porcentaje de sustitución.
- El reemplazo de cemento por TMm en un 15% y 25% afecta significativamente las resistencias a compresión a las primeras edades. Sin embargo, este decrecimiento es menos pronunciado con el tiempo.
- El reemplazo de TMm en cementos sería una alternativa para atenuar la RAS cuando se utilizan agregados reactivos. En esta investigación, un reemplazo del 30% de un CPC presentó expansiones menores al limite máximo permitido por la norma.
- El reemplazo de cemento por TMm permite reducir las ECO_2 y disminuir el uso de materia prima para fabricar el cemento, mejorando el rendimiento ambiental de los morteros y agregando valor a un material de descarte.
- Los ensayos de lixiviación de las aguas de curado de las mezclas con TMm indican valores por debajo de los permitidos por la normativa.
- El reemplazo de agregado fino natural por TM afecta significativamente las características y propiedades de las mezclas cementíceas analizadas. La elevada absorción que presentan los TM utilizados en estado seco genera una disminución en la fluidez de los morteros, con ellos elaborados. Este efecto podría compensarse con la incorporación de parte del agua de absorción de los TM y con el uso de aditivos reductores de agua. No sería recomendable el uso de este residuo en mezclas cementíceas con fines estructurales, debido a la considerable disminución en las resistencias mecánicas de los morteros con ellos

elaborados.

- La incorporación de TM dentro de morteros cementíceos mejora la aislación térmica respecto a morteros tradicionales.
- Los TM presentan un potencial interesante para su aplicación en hormigones drenantes como único agregado o en reemplazo de los agregados convencionales, como arena o binder.
- Los ensayos de lixiviación de las aguas de curado de las mezclas con TM indican valores por debajo de los permitidos por la normativa.

En resumen, los residuos de tamices moleculares generados en una industria local pueden ser inmovilizados en una matriz cementícea, ya que no causan lixiviación por encima de los límites establecidos y contribuyen a la reducción de las emisiones de CO_2 en materiales a base de cemento. Este residuo no sólo puede estabilizarse dentro de una matriz cementícea, sino que tiene otras aplicaciones de uso debido a las características del material. Sin embargo, es necesario profundizar en el análisis de las dosificaciones para que puedan ser utilizados como agregado con fines estructurales.

4.6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Zangana, M. Study the efficiency of molecular sieve type 4ª as drying agent. Trabajo final de posgrado. Baghdad University, 2004.

2. Nematzadeh, M., Tayebi, M., & Samadvand, H. Prediction of ultrasonic pulse velocity in steel fiber-reinforced concrete containing nylon granule and natural zeolite after exposure to elevated temperatures. Construction and Building Materials, 273, 2021.

3. Bonavetti, V., Rahhal, V., Locati, F., Irassar, E. F., Marfil, S. A., & Maiza, P. Utilización de una zeolita natural de la provincia de Chubut como adición mineral activa. En Memoria del VIII Congreso Internacional y 22a. Reunión Técnica de la Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón, Olavarría, Argentina, 2022.

4. Tikalsky, P. J., Huffman, M. V., Barger, G. M., Hulshizer, A. J., Popovics, S., Call, B. M., Jensen, J. S. Use of raw or processed natural pozzolans in concrete. In American Concrete Institute, 1-24, 2001.

5. Chenarboni, H. A., Lajevardi, S. H., MolaAbasi, H., Zeighami, E. The effect of zeolite and cement stabilization on the mechanical behavior of expansive soils. Construction and Building Materials, 272, 1-10, 2020.

6. Poon, C. S., Lam, L., Kou, S. C., Lin, Z. S. A study on the hydration rate of natural zeolite blended cement pastes. Construction and building materials, 13(8), 427-432, 1999.

7. Chan, S. Y., Ji, X. Comparative study of the initial surface absorption and chloride diffusion of high performance zeolite, silica fume and PFA concretes. Cement and Concrete Composites, 21(4), 293-300, 1999.

8. Shekarchi, M., Ahmadi, B., Azarhomayun, F., Shafei, B., Kioumarsi, M. Natural zeolite as a supplementary cementitious material–A holistic review of main properties and applications. Construction and Building Materials, 409, 1-17, 2023.

9. Malhotra, V. M., Mehta, P. K. Pozzolanic and cementitious materials. Crc Press. 2004

10. Tran, Y. T., Lee, J., Kumar, P., Kim, K. H., Lee, S. S. Natural zeolite and its application in concrete composite production. Composites Part B: Engineering, 165, 354-364, 2019.

11. Ashrafian, A., Shahmansouri, A. A., Akbarzadeh Bengar, H., Behnood, A. Post-fire behavior evaluation of concrete mixtures containing natural zeolite using a novel metaheuristic-based machine learning method. Archives of Civil and Mechanical Engineering, 22(2), 101, 2022.

12. Gowram, I., Beulah, M., Mohamed, M. M. I., Ibrahim, S. A. M., Puneeth, V., Moussa, S. B., Nasr, S. Experimental and finite element studies on the mechanical properties of high-strength concrete using natural zeolite and additives. Alexandria Engineering Journal, 109, 989-993, 2024.

13. Yu, Z., Yang, W., Zhan, P., Liu, X., Chen, D. Strengths, microstructure and nanomechanical properties of concrete containing high volume of zeolite powder. Materials, 13(18), 4191, 2020.

14. Zangana, M. H., Ibraheem, F. H., Khaleel, S. I., Al-Dahhan, M. H. Recycling of spent moleclular sieves from oil and gas industry: North Gas Company as a case study. En 2017 International Conference on Environmental Impacts of the Oil and Gas Industries: Kurdistan Region of Iraq as a Case Study (EIOGI), 54-58, 2017.

15. Deneanu, N., Dulama, M., Teoreanu, I. Some aspect on the conditioning of the molecular sieves waste. Romanian Journal of Physics, 54, 844-850, 2009.

16. Costafreda Mustelier, J. L., Rosell Lam, M., Calvo Pérez, B. Estudio del comportamiento puzolánico de algunas zeolitas de Iberoamérica empleando el método de la conductividad eléctrica. En VII Congreso Ibérico y X Congreso Nacional de

Geoquímica, 2009.
17. Rahhal, V. F., Bonavetti, V. L., Talero, R. Hidratación temprana de cementos con mediano y alto contenido de adiciones minerales cristalinas. Revista de la Construcción, 4(2), 13-24, 2005.
18. Weitkamp, J., Puppe, L. Catalysis and zeolites: fundamentals and applications. Springer Science & Business Media. 2013.
19. Naiqian, F., Changchen, M., Xihuang, J. Natural zeolite for preventing expansion due to alkali-aggregate reaction. Cement, Concrete and Aggregates, 14(2), 1992.
20. Gayoso Blanco R. Diseño de hormigones y morteros ligeros de alta resistencia empleando zeolitas naturales sin presaturación. Propiedades físico-mecánicas y estructurales. En VI Congreso Internacional sobre patología y recuperación de estructuras CINPAR, Córdoba. 2010.
21. Khalaf A., Nooman M., Kohail M., Nasr E. The effect of zeolite on the properties of the LightWeight. Concrete international journal of scientific and engineering research, 9 (6), 303-308, 2018.
22. Zhang J., Ding X., Wang Q. Effective solution for low shrinkage and low permeability of normal strength concrete using calcined zeolite particles. Construction and Building Materials, 160, 57–65, 2018.
23. Neville, A. Tecnología del Concreto, 1ª edición. Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto A.C., México D.F. 1999.
24. Sosa, M. E. Estudio de la contracción por secado en morteros y hormigones elaborados con agregados finos reciclados. Trabajo final de doctorado. Universidad Nacional de La Plata, 2018.
25. Short A., Kinniburg W. Lightweight concrete. 3rd ed., Great Britain: Galliard Ltd., Great Yormouth, 1978, 464 pág.
26. Díaz A. E., Hernández A. L., Ortiz H. G., Bárcena H. Construcción de un equipo térmico aplicando el método de la placa caliente con guarda. En I reunión de trabajo de la Asociación Argentina de energías renovables y medio ambiente, 7, 31-42, 2019.
27. Carrasco, M.F., Rautenberg, D.P, Positieri, M. J. Hormigón drenante: diseño, características y aplicaciones. Revista Hormigón, 61, 5-23, 2022.
28. Yılmaz, B., Uçar, A., Öteyaka, B., Uz, V. Properties of zeolitic tuff (clinoptilolite) blended portland cement. Building and environment, 42(11), 3808-3815, 2007.
29. Raggiotti, B. B., Positieri, M. J., Oshiro, Á. Natural zeolite, a pozzolan for structural concrete. Procedia Structural Integrity, 11, 36-43, 2018.

30. Instituto Argentino de Normalización y Certificación. IRAM 1674. Agregados. Determinación de la reactividad alcalina potencial. Método acelerado de la barra de mortero.14 pág, 1997.

31. Gobierno de la Provincia de Buenos Aires. Ley Provincial Nº5965. Ley de protección a las fuentes de provisión y a los cursos y cuerpos receptores de agua y a la atmósfera. 1958.

32. Lemos Micolta, E. D., Chilito Bolaños, L.C., Maya Soto, J. C., Gomez Gomez, A., Rojas Manzano, M.A. Uso de la escoria de aluminio en el concreto – revisión del estado del arte. En IX Congreso Internacional AATH y 23º Reunión técnica, 125-132, 2020.

33. ACI Committee 522, Specification for Pervious Concrete Pavement, 522.1-3, American Concrete Institute, Farmington Hills.

34. Alaica A.L, Dolatabadi M.H., Sucic A., Shehata, M. Optimizing the strength and permeability of pervious concrete. Conference of the transportation association of Canada, 20 pág, 2010.

35. Costafreda Mustelier, J. L., Calvo Pérez, B., Parra y Alfaro, J. L. Contribución de la zeolita natural a las resistencias mecánicas de cementos, morteros y hormigones. En IX Jornadas Iberoamericanas de Materiales de Construcción. Quito, Ecuador. 2011.

36. Jiajian, C., Ng, P.L., Kwan, A. Effects of superfine zeolite on strength, flowability and cohesiveness of cementitious paste. Cement and Concrete Composites, 83,101-110, 2017.

37. Ahmadi, B., Shekarchi, M. Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material. Cement and concrete composites, 32(2), 134-141, 2010.

38. Burris, L. E., Juenger, M. C. The effect of acid treatment on the reactivity of natural zeolites used as supplementary cementitious materials. Cement and concrete research, 79, 185-193, 2016.

39. Rahhal, V. F., Pavlík, Z., Tironi, A., Castellano, C. C., Trezza, M. A., Černý, R., Irassar, E. F. Effect of cement composition on the early hydration of blended cements with natural zeolite. Journal of thermal analysis and calorimetry, 128, 721-733, 2017.

40. Vejmelková, E., Koňáková, D., Kulovaná, T., Keppert, M., Žumár, J., Rovnaníková, P., Černý, R. Engineering properties of concrete containing natural zeolite as supplementary cementitious material: Strength, toughness, durability, and hygrothermal performance. Cement and concrete composites, 55, 259-267, 2015.

41. Lyu, Y., Huang, H., Ye, G., De Schutter, G. Autogenous shrinkage of low water-binder ratio cement pastes with supplementary cementitious materials. In Fourth International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies

(SCMT4), 1-9, 2016.
42. Poon, C. S., Lam, L., Kou, S. C., Lin, Z. S. A study on the hydration rate of natural zeolite blended cement pastes. Construction and building materials, 13(8), 427-432, 1999.
43. Ortega, E. A., Cheeseman, C., Knight, J., Loizidou, M. Properties of alkali-activated clinoptilolite. Cement and concrete research, 30(10), 1641-1646, 2000.
44. Caputo, D., Liguori, B., Colella, C. Some advances in understanding the pozzolanic activity of zeolites: The effect of zeolite structure. Cement and concrete composites, 30(5), 455-462, 2008.
45. Perraki, T., Kakali, G., Kontoleon, F. The effect of natural zeolites on the early hydration of Portland cement. Microporous and mesoporous materials, 61(1-3), 205-212, 2003.
46. Cenzano, M. D. C., Ramos Maita, Á., Ulo Quispe, C. R. Inhibición de la reacción álcali-agregado utilizando puzolana natural. Revista Investigación y Desarrollo, 6, 20 pág, 2011.
47. Tapas, M. J., Sofia, L., Vessalas, K., Thomas, P., Sirivivatnanon, V., Scrivener, K. Efficacy of SCMs to mitigate ASR in systems with higher alkali contents assessed by pore solution method. Cement and concrete research, 142, 106353, 2021.
48. Chihaoui, R., Siad, H., Senhadji, Y., Mouli, M., Nefoussi, A. M., Lachemi, M. Efficiency of natural pozzolan and natural perlite in controlling the alkali-silica reaction of cementitious materials. Case Studies in Construction Materials, 17, 1-11, 2022.
49. Kim, T., Olek, J., Jeong, H. Alkali–silica reaction: Kinetics of chemistry of pore solution and calcium hydroxide content in cementitious system. Cement and Concrete Research, 71, 36-45, 2015.
50. Figueira, R. B., Sousa, R., Coelho, L., Azenha, M., De Almeida, J. M., Jorge, P. A. S., Silva, C. J. R. Alkali-silica reaction in concrete: Mechanisms, mitigation and test methods. Construction and building materials, 222, 903-931, 2019.
51. Duchesne, J., Bérubé, M. A. The effectiveness of supplementary cementing materials in suppressing expansion due to ASR: Another look at the reaction mechanisms part 2: Pore solution chemistry. Cement and concrete research, 24(2), 221-230, 1994.
52. Yam, J. L. C., Carcaño, R. S., Moreno, É. I. Influencia de los agregados pétreos en las características del concreto. Ingeniería, 7(2), 39-46, 2003.
53. Solís-Carcaño, R. G., Alcocer-Fraga, M. A. Durabilidad del concreto con agregados

de alta absorción. Ingeniería, investigación y tecnología, 20(4), 1-13, 2019.

54. Solís, R. G., Moreno, E., Arjona, E. Resistencia de concreto con agregado de alta absorción y baja relación a/c. Revista Alconpat, 2(1), 21-28, 2012.

55. Moro, J. M. Caracterización y durabilidad de hormigones reciclados: corrosión de armaduras. Trabajo final de doctorado. Universidad Nacional del Sur, 2016.

56. Sargam, Y., Wang, K., Alleman, J. E. Effects of modern concrete materials on thermal conductivity. Journal of materials in civil engineering, 32(4), 2020.

57. Hou Huang, D. E., Caicedo Chica, J. L., Falconí Pincay, A. A. Hormigones livianos de alto desempeño. Trabajo final de tesis de grado. Facultad de Ingenierías en Ciencias de la Tierra, 2009.

58. Kevern, J. T., Biddle, D., Cao, Q. Effects of macrosynthetic fibers on pervious concrete properties. Journal of materials in civil engineering, 27(9), 1-6, 2015.

59. Instituto del Cemento Portland Argentino, ICPA. Ficha técnica. Hormigones porosos, 12. Disponible online en: https://icpa.org.ar/wp-content/uploads/2019/04/ICPA-FT-012Hormigones-porosos.pdf

CAPITULO 5

CATALIZADORES

En este capítulo se presenta el análisis de un caso específico de residuos de catalizadores (CAT), extraído del punto de acopio de una refinería de petróleo de la ciudad de Bahía Blanca.

5.1 INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la utilización de catalizadores ha experimentado un aumento sustancial en las plantas petroquímicas de todo el mundo, especialmente en procesos destinados a convertir fracciones de alto punto de ebullición del crudo en diversos productos químicos y combustibles [1]. Esta aplicación generalizada de catalizadores es prevalente tanto en refinerías de petróleo como en el sector petroquímico en general, lo que inevitablemente resulta en la acumulación de desechos considerables al finalizar su vida útil. El diverso espectro de procesos petroquímicos que emplean catalizadores incluye disgregación, reformado de combustibles, hidrotratamiento, hidrogenación, oxidación, isomerización y muchos otros, lo que agrava aún más el problema [2]. Los catalizadores asumen un papel fundamental en diversos procesos químicos, actuando como agentes que facilitan y aumentan la velocidad con la que ocurre una reacción química. Estos catalizadores confieren mayor eficiencia a la conversión de materias primas en productos finales valiosos. Sin embargo, durante el proceso catalítico, el catalizador puede sufrir transformaciones que eventualmente lo degradan o lo hacen menos eficiente, lo que plantea un problema importante: la gestión de los desechos de catalizadores.

En el relevamiento de esta tesis, se obtuvieron desechos de catalizador de una industria petroquímica en la región de Bahía Blanca. Este material, durante su vida útil, se emplea en el proceso de craqueo en lecho catalítico. Este proceso permite la obtención de fracciones de combustible que duplican en volumen a las obtenidas mediante la destilación convencional, a partir de una cantidad determinada de crudo.

Los catalizadores, caracterizados por su composición química consisten principalmente en aluminosilicatos, presentan una opción viable para su integración como materiales suplementarios en mezclas de cemento [3-5]. El reciente aumento de interés en la utilización de desechos de catalizadores como materiales de construcción se deriva de su potencial para manifestar propiedades puzolánicas. En consecuencia, la comunidad científica se encuentra activamente comprometida en investigaciones

continuas que buscan explorar la aplicabilidad y beneficios de este enfoque innovador dentro del sector constructivo.

Estudios realizados con catalizadores post-uso de procesos de craqueo catalítico han revelado un notable comportamiento como puzolanas altamente activas, atribuible a sus distintas características fisicoquímicas y composición sílico-aluminosa. Cuando se introducen como un componente adicional dentro de matrices cementíceas, sirviendo como medio de disposición final, estos catalizadores muestran el potencial de sustituir un porcentaje del aglutinante mejorando simultáneamente múltiples propiedades del hormigón [3,6]. No obstante, la característica distintiva de este material en comparación con las puzolanas tradicionales reside en su excepcional reactividad, notablemente evidente en períodos breves de tiempo [7].

El uso de catalizadores desechados de unidades de craqueo catalítico como materiales puzolánicos en la producción de cemento y hormigón presenta una serie de ventajas notables [8]. La naturaleza puzolánica de este material ha sido rigurosamente investigada confirmando su capacidad para reaccionar con el HC, de manera similar a la sílice [9]. Un estudio de viabilidad integral centrado en la reintegración de catalizadores de desecho revela su potencial para sustituir hasta un 15-20% del cemento [10] o un 10% de los agregados finos sin comprometer la calidad de los morteros [11]. Sin embargo, dada su variabilidad en cuanto a su composición, observaciones empíricas de diversas investigaciones sugieren que la incorporación de este material de desecho como adición no afecta negativamente las propiedades mecánicas o la trabajabilidad, siempre que se emplee un reemplazo del 5% con respecto al peso del cemento [12].

La mayoría de los catalizadores contienen generalmente un componente activo, como una zeolita estabilizada, un material de relleno, como arcilla, y un aglutinante, generalmente basado en alúmina, sílice o, en algunos casos, fuentes de fosfato [13]. Los materiales que contienen zeolitas pueden ser efectivos en inhibir la RAS por diferentes razones. Las zeolitas pueden disminuir la concentración de iones alcalinos en la solución de poro a través del intercambio catiónico, adsorción y reacción puzolánica [14]. Además, su reactividad estaría relacionada a su elevada superficie específica, favoreciendo su disolución en la solución de poro y la consecuente precipitación de fases de SCH o aluminosilicatos de calcio hidratado (CASH) [15-17]. Estos materiales además, pueden contener vidrio volcánico, altamente inestable en condiciones alcalinas, favoreciendo la generación de SCH y CASH adicionales [18].

A continuación, se desarrolla el plan de trabajo descripto en el capítulo 2.

5.2 MATERIALES Y METODOS

En primer lugar, se llevó a cabo la caracterización del catalizador (CAT) de acuerdo con lo expresado en el capítulo 2, con el objetivo de evaluar sus propiedades y determinar las posibles alternativas de uso como MCS.

El CAT (Figura 1) se utilizó en las pastas y morteros como reemplazo parcial del cemento, considerando dos niveles de reemplazo en peso: 15% (C15) y 25% (C25), para comparar sus resultados con una mezcla de referencia sin incorporación del residuo (PC). Se utilizó un CPN de densidad 3,09 g/cm^3, arena normalizada [19] y agua desmineralizada para el mezclado y curado de las probetas; la puzolanicidad se determinó a los 7, 28 y 56 días y la resistencia a la compresión a los 7, 28, 56 y 90 días. Se evaluó además, el CO_2 emitido por los morteros elaborados, considerando una distancia media de transporte de 18 km de los CAT desde la planta de refinación hasta las plantas de hormigón premezclado.

Figura 1. Residuo de catalizador

Además, se elaboraron 2 hormigones, PC y C15, preparados con un cemento CPC 40, como agregado fino se utilizó una arena silícea con módulo de finura (Mf) de 2,75, como agregado grueso, canto rodado con tamaño máximo nominal de 3/8", y agua de red. En este caso, se utilizó un cemento compuesto con fines prestacionales ya que es uno de los comercialmente disponibles en la zona y probablemente el que podría utilizarse para ser reemplazado parcialmente por el desecho industrial local. Las dosificaciones de los hormigones se detallan en la Tabla 1.

Tabla 1. Dosificaciones de hormigones PC y C15

Hormigón	Agua, L	Cemento, kg	Agregado fino, kg	Agregado grueso, kg	Catalizador, kg
PC	150	300	596	1352	-
C15	150	255	596	1352	45

5.3 RESULTADOS

Caracterización del CAT

En la Tabla 2 se informan las composiciones químicas del CPN y CAT, determinadas por FRX. En el caso del CAT, como constituyentes principales está el Al_2O_3, seguido del SiO_2 y una perdida por calcinación que representa la masa combustible (humedad más hidrocarburos).

El patrón de DRX (Figura 2) del CAT muestra picos de difracción nítidos coincidentes con una faujasita (F) (un subgrupo de zeolita). Se observa una estructura cristalina, aunque con una notable presencia de material amorfo aparente en el rango de 2θ de 15° a 30°.

Tabla 2. Composición química del CPN y del CAT.

Composición, %	CPN	CAT
Al_2O_3	3,99	47,98
BaO	-	0,01
Ca_2O	60,77	0,53
Cr_2O_3	-	0,02
Fe_2O_3	4,06	1,00
K_2O	0,96	0,12
MgO	0,59	0,23
MnO	-	0,01
Na_2O	0,03	0,47
P_2O_5	-	0,66
SO_3	2,20	0,08
SiO_2	20,07	44,02
TiO_2	-	0,45
LOI 1000	2,83	2,19

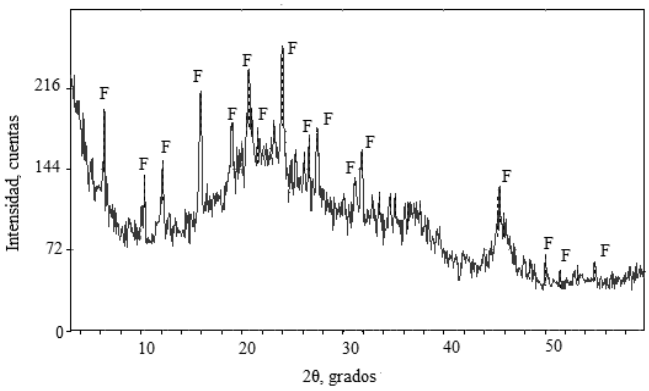

Figura 2. Espectro de Rayos X

El examen bajo el SEM revela la presencia de partículas menores de 1 mm (Figura 3). Además, se realizó una prueba granulométrica utilizando un sedígrafo para determinar el tamaño de las partículas del CAT. Se determinó que la mayoría de las partículas presenta un tamaño dentro del rango de 30 a 200 µm (Figura 4). Los tamaños de las partículas del CPN y del CAT se presentan en la Tabla 3. Los valores D representan el diámetro de las partículas: D_{90} significa que el 90% de las partículas de la muestra tienen un valor de diámetro especificado o menor, D_{50} representa el diámetro medio de las partículas, y D_{10} es el tamaño que tiene el 10% de partículas con un diámetro inferior a este valor. Se desprende que el CAT tiene una mayor finura que el cemento. Además, se determinó la densidad del CAT y del CPN, siendo de 1,67 g/cm³ y 3,09 g/cm³, respectivamente.

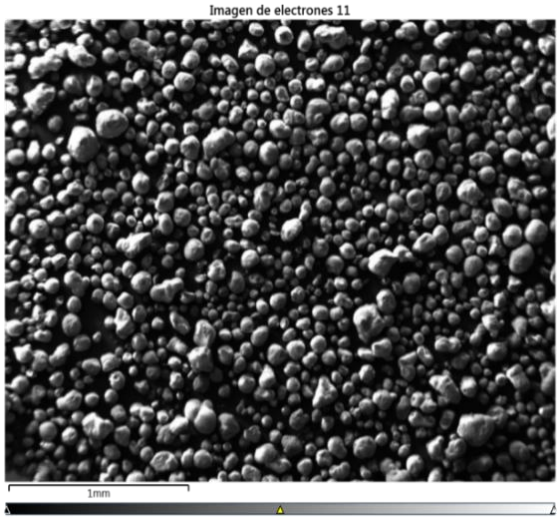

Figura 3. Microscopia SEM

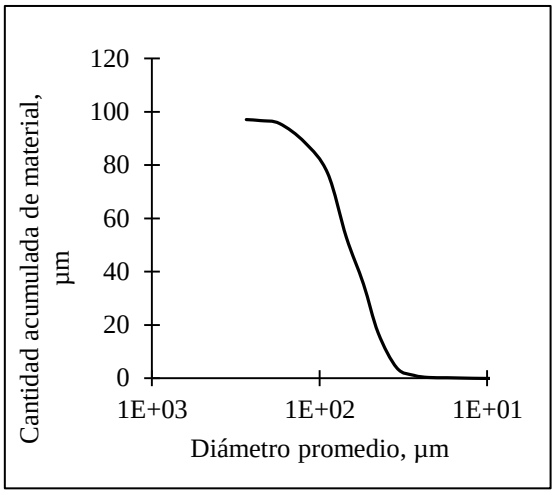

Figura 4. Distribución de partículas

Tabla 3. Diámetros característicos de los materiales

Muestra	D_{10}, µm	D_{50}, µm	D_{90}, µm
CPN	2,0	12,0	34,8
CAT	38,9	67,4	101,3

Mezclas cementíceas

En la Tabla 4 se detalla el requerimiento de agua para las pastas de consistencia normal como relación a/mc y los tiempos de fraguado.

Tabla 4. Agua de consistencia normal y tiempos de fraguado

Muestra	a/mc	Tiempos de fragüe, min		Duración del fraguado, min
		Inicial	Final	
PC	0,25	130	210	80
C15	0,27	50	200	150
C25	0,29	40	195	155

Se observa que el reemplazo del cemento por CAT adelantó el tiempo de fraguado inicial y el tiempo de fraguado final, en comparación con la muestra de referencia. La mayor diferencia en el tiempo de fraguado inicial se observó en C25 en comparación con PC (90 minutos antes). Por otro lado, cuanto mayor es el reemplazo de cemento por CAT, antes ocurre el fin de fragüe.

La Figura 5 muestra la fluidez y la perdida de fluidez en pastas, medida en función del diámetro extendido. En las pastas con la incorporación de CAT, la fluidez es menor que la de la pasta PC en todas las edades ensayadas. La pérdida de fluidez fue aumentando a medida que incrementaba el porcentaje de sustitución. Para las pastas C15 y C25, la prueba finalizó a los 120 y 60 min, respectivamente.

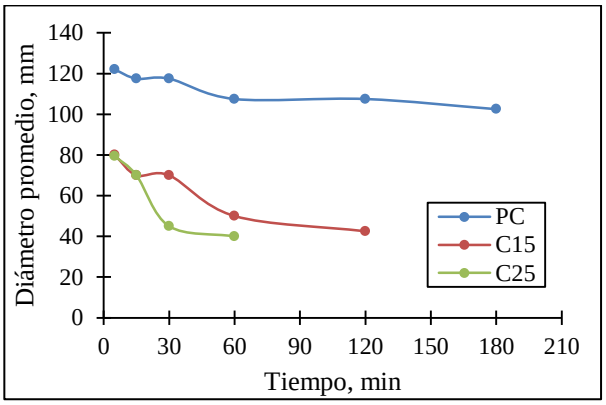

Figura 5. Ensayo de mini slump para pastas.

En la Figura 6 se presentan los resultados de la velocidad de liberación de calor

(mW/g) y el calor acumulado liberado (J/g), para todas las pastas durante las primeras 48 h de hidratación. Las curvas de liberación de calor presentan un comportamiento similar en cuanto al número de máximos observados, cada una con seis puntos singulares: primero, segundo y tercer máximos (1M, 2M y 3M) y primero, segundo y tercer mínimos (1m, 2m y 3m).

Después del primer máximo (cuyo valor no se detalla debido a las características de la medición: la mezcla se realiza manualmente fuera del equipo), se produce la hidrólisis inicial de los componentes del cemento y la formación de etringita (cuando en la muestra hay cantidades suficientes de C_3A y yeso) con una elevada tasa de liberación de calor, arribando al 1m a los 150 min, con una tasa de 0,20 mW/g. El periodo durmiente es breve y, a continuación, el ritmo de las reacciones se acelera debido a la enorme síntesis de SCH, dando lugar al 2M a los 930 min con una intensidad de 1,14 mW/g. El 3M se produce con la misma intensidad que el 2M a los 1170 min.

Cuando la muestra de PC se sustituyó con 15% y 25% de CAT, la aparición del 1m se retrasó y la del 2M se adelantó; la velocidad de desprendimiento de calor aumentó con el contenido de CAT en ambos puntos singulares. En el 3M se produjo un leve adelanto de 10 y 20 min, para las pastas C15 y C25 respectivamente. El calor total para ambas muestras fue inferior al de la muestra PC, pero aumentó a medida que se incrementaba el porcentaje de sustitución.

Las modificaciones producidas podrían atribuirse al efecto de dilución presente a lo largo del desarrollo, manifestado en el retraso de 1m y la disminución de la intensidad de liberación de calor de 2M y 3M. Además, el efecto de estimulación física observado por el adelanto del 2M, se hizo presente al actuar las partículas de CAT como centros de nucleación de los productos de hidratación del cemento (principalmente hidróxido de calcio). Todos estos efectos se representaron en el calor total generado durante las primeras 48 h de hidratación, como se muestra en la Tabla 5.

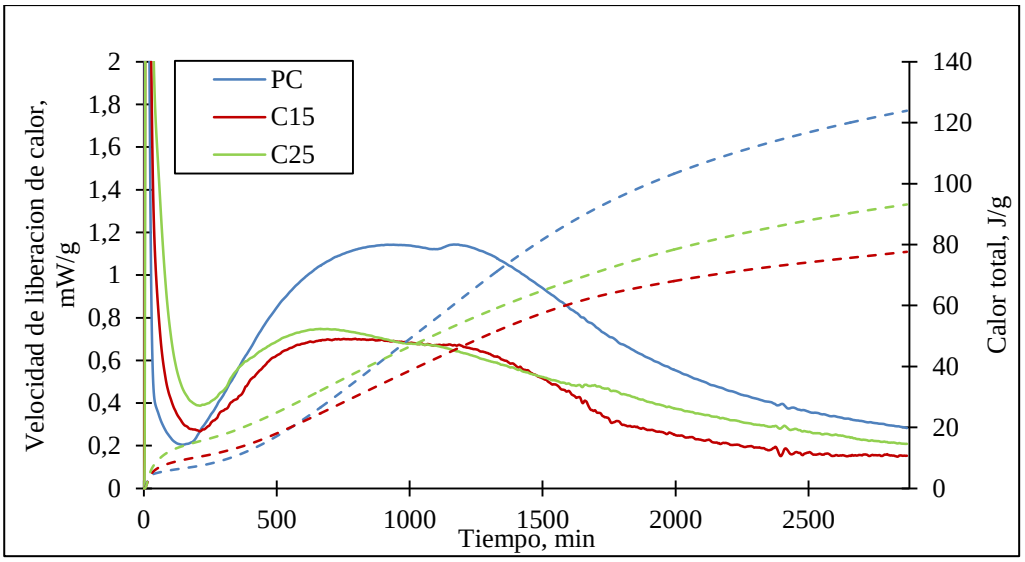

Figura 6. Calorimetría de las pastas

Tabla 5. Puntos singulares de las curvas de calorimetría

% de reemplazo	0	15	25
Calor total, J/g	124	78	93

Los resultados representativos de Fratini se muestran en la Figura 10. Se observa la concentración de HC en relación con la isoterma de solubilidad para la muestra PC, C15 y C25.

A los 7 días de edad, el punto de la muestra PC se sitúa por encima de la isoterma de solubilidad, en la zona de puzolanicidad negativa, como era de esperar al tratarse de un cemento sin adiciones. Para las muestras C15 y C25 los puntos se localizan en la zona de puzolanicidad positiva a los 28 y 56 días de edad, mostrando el consumo/fijación de HC por el CAT.

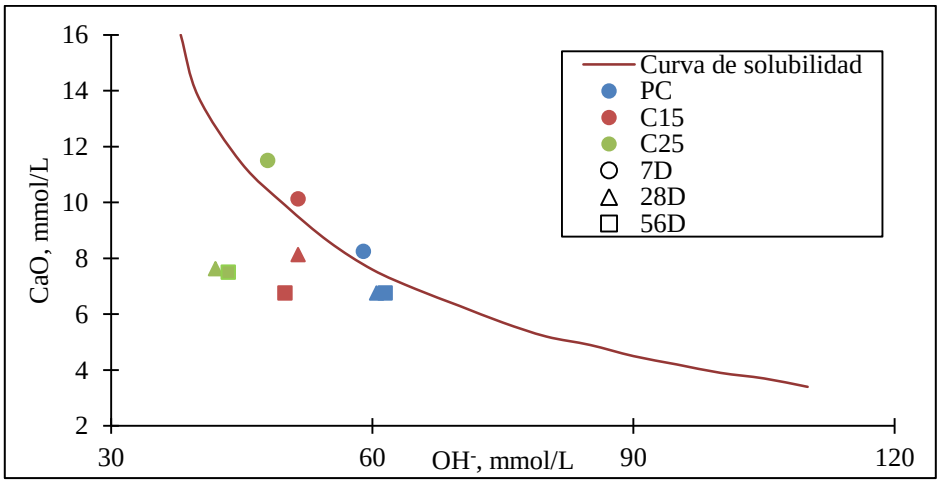

Figura 7. Ensayo de Fratini

En la Figura 8 se presentan los valores de la fluidez de las mezclas de mortero, una vez finalizado el mezclado. Es evidente que a medida que se incorpora un mayor porcentaje de CAT en los morteros, la capacidad de extendido de las mezclas disminuye. El mortero que contenía un 25% de CAT presentó la reducción más significativa en la fluidez en comparación con el mortero patrón (75%).

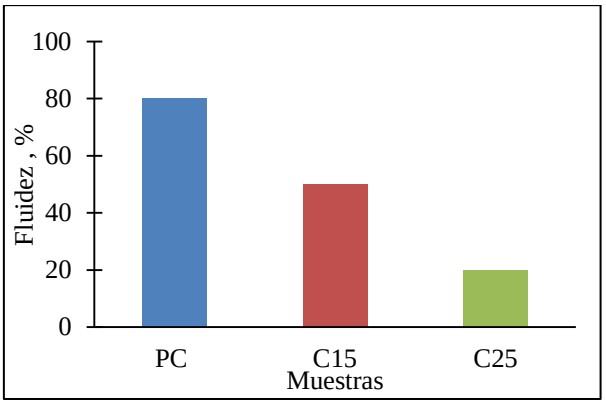

Figura 8. Fluidez de los morteros con diferentes reemplazos de CAT.

La densidad del CAT difiere significativamente de la del cemento, y la sustitución se realizó con respecto al peso. Como resultado, el volumen ocupado por el residuo incorporado en relación con el cemento que reemplaza es notablemente mayor. Además, por su distribución granulométrica y su mayor finura, se incrementó el número de partículas introducidas en la mezcla, lo que intensificó aún más este efecto. Por esta razón, se requiere humedecer una mayor cantidad de partículas, y queda menos agua disponible para contribuir a la fluidez.

En la Figura 9 se presenta el desarrollo de la resistencia a compresión de los morteros con diferentes niveles de reemplazo de CAT, desde los 7 hasta los 90 días y en la Tabla 6, se indican los valores de los IRR. La resistencia a la compresión disminuyó a medida que aumentó el porcentaje de reemplazo de CPN por CAT. Para todas las edades estudiadas, esta pérdida no es muy significativa con adiciones del 15% de CAT, mientras que para el 25% de sustitución, la pérdida es del orden del 41% y 38% a los 56 y 90 días, respectivamente. Sin embargo, se observa que los valores de IRR aumentan a lo largo del tiempo, para los dos reemplazos estudiados. Lo que indica que las pérdidas de resistencia se reducen progresivamente con el avance de la hidratación. A medida que aumenta la cantidad de CAT, disminuye el contenido de CPN, lo que lleva a un aumento en la relación a/c efectiva [20], a lo cual debió sumarse la compactación deficiente por la gran pérdida de fluidez. Esto provoca que el efecto de dilución

comience a compensarse en el mortero C15 a los 28 días, mientras que en el C25 no se observa compensación ni siquiera a los 90 días.

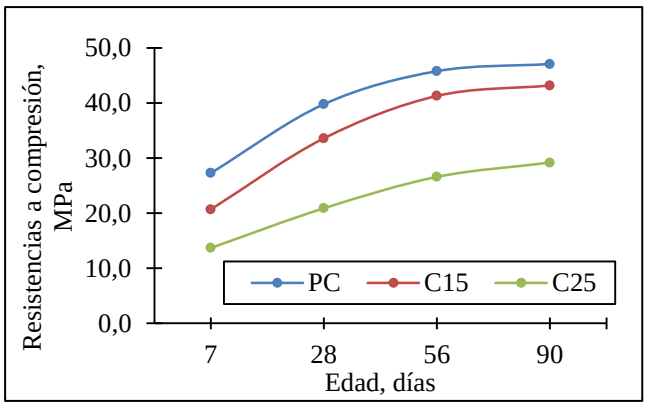

Figura 9. Resistencias a compresión

Tabla 6. IRR de C15 y C25 a todas las edades ensayadas.

Edad, días	C15	C25
7	0,76	0,50
28	0,84	0,53
56	0,90	0,58
90	0,92	0,62

En la Figura 10 se grafican los resultados de expansión obtenidos en el MABM [21], para cada una de las muestras. Si bien se observa que a los 16 días de edad el mortero C15 supera el valor límite establecido por la norma de 0,10% para ser considerado resistente a la RAS, dicho mortero presenta una reducción importante en la expansión con respecto al mortero patrón de 0,57% a 0,17%. Al evaluar la expansión en las barras C25 a los 16 días se observa que se presenta por debajo del límite máximo establecido (0,04%). Esto indica que a medida que aumenta el porcentaje de CAT en reemplazo del cemento, se genera una disminución en la expansión de las barras de mortero. Los CAT podrían utilizarse como medida preventiva para disminuir la expansión producida de la arena reactiva de la zona de Médanos, teniendo en cuenta que se necesita al menos, un 25% de reemplazo del cemento con el fin de mantenerse por debajo del límite establecido por la norma.

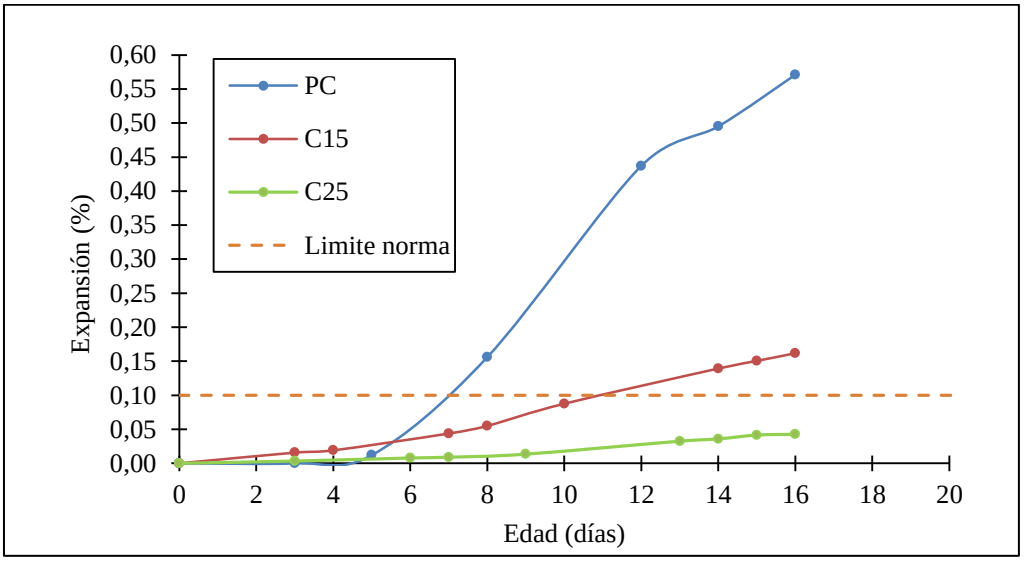

Figura 10. Expansión en el método acelerado de la barra de mortero.

Con respecto a las ECO_2, en la Tabla 7 se presentan los valores de las emisiones parciales y totales de cada uno de los morteros. Se observa que para el mortero PC, aproximadamente el 94% de la ECO_2 se debe a la producción y transporte del CPN. La sustitución del CPN por CAT reduce la ECO_2 en un 14% y un 23% para los morteros C15 y C25, respectivamente. Por lo tanto, el reemplazo de CAT por cemento en morteros mejora su desempeño ambiental al reducir la huella de CO_2, y simultamente valoriza un residuo al contribuir con la disminución del consumo de materias primas.

Tabla 7. ECO_2 de los materiales que componen los morteros

Mortero	ECO_2 por m^3 de mortero, kg de CO_2 equivalente/m^3				
	CPN	Arena	Agua	CAT	Total
PC	362,98	21,00	2,25	0,00	386,23
C15	308,53	21,00	2,25	0,17	331,95
C25	272,23	21,00	2,25	0,28	295,76

Por su parte, la concentración de hidrocarburos en el agua de curado se midió después de 56 días de inmersión de cada uno de los morteros para evaluar los posibles riesgos ambientales asociados con la presencia de CAT, que podrían afectar negativamente la calidad del agua subterránea [22]. La Tabla 8 muestra los resultados del ensayo de lixiviación.

Tabla 8. Cantidad de hidrocarburos totales

Mortero	Hidrocarburos totales, mg/L
PC	< 5
C15	< 5
C25	< 5

Los valores detectados de hidrocarburos son inferiores al límite permitido (50 mg/L) establecido por la Ley Provincial Nº5965 [23] para protección de cursos de agua. Esto indica que la matriz cementícea logró retener los hidrocarburos, impidiendo su lixiviación y reduciendo así el riesgo de contaminación.

Para estudiar el comportamiento del hormigón con incorporación de CAT, se optó por analizar el reemplazo del 15% (C15) en comparación con el patrón (PC). Esta decisión se tomó debido a que, en los ensayos con morteros, un reemplazo del 25% afectó significativamente la resistencia en relación con el mortero patrón. En la Tabla 9 se detallan los parámetros obtenidos para los hormigones en estado fresco. Se observa, al igual que en las pastas y los morteros, que la incorporación del CAT influye significativamente en la fluidez de las mezclas. En cuanto al aire incorporado, se observa que no hay diferencias significativas en los valores registrados. Esto es consistente con el comportamiento del PUV, ya que ambos parámetros están

directamente relacionados. El contenido de aire afecta la densidad de la mezcla, y por eso es lógico que variaciones mínimas en el aire incorporado resulten en cambios igualmente pequeños en el PUV [24].

Tabla 9. Parámetros de las mezclas de hormigón en estado fresco

Muestras	Asentamiento, cm	PUV, g/cm^3	Aire, %
PC	10	2,352	2,4
C15	5	2,353	2,2

En la Figura 11 y Tabla 10 se presentan los resultados de las resistencias a compresión de los hormigones analizados a diferentes edades. A los 28 días de edad, se observa un incremento en la resistencia del hormigon C15 con respecto al hormigon PC. Sin embargo, en las demás edades analizadas, la resistencia fue menor respecto del patrón. Las pérdidas de resistencia se reducen con el tiempo, alcanzando valores de 3,8% y 3,6% a los 56 y 90 días, respectivamente.

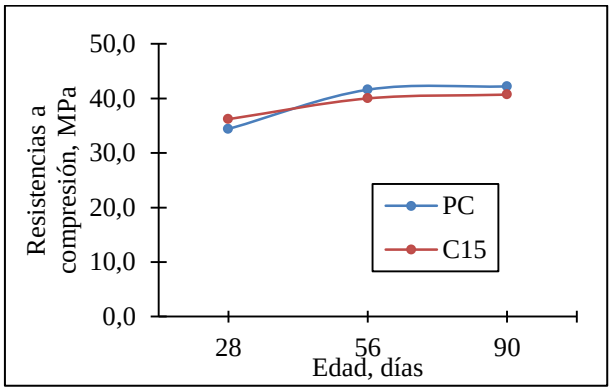

Figura 11. Resistencias a compresión

Tabla 10. IRR de C15 a todas las edades ensayadas.

Edad, días	C15
28	1,05
56	0,96
90	0,96

Los valores de IRR revelan que las diferencias de resistencia entre PC y C15 son poco significativas. En comparación con los morteros, las pérdidas de resistencia en el hormigón son mucho menores e, incluso, a los 28 días se observó una mayor resistencia en el hormigón C15 con respecto al patrón. El volumen de pasta es relativamente mayor en los morteros que los hormigones, por eso el efecto de la baja de resistencia por la presencia de CAT es mayor en los morteros que en los hormigones.

5.4 DISCUSION

Dado que el catalizador (CAT) analizado corresponde a una zeolita sintética, se considera su potencial aplicación como MCS. Investigaciones previas han demostrado que las zeolitas pueden emplearse en compuestos cementíceos, permitiendo alcanzar un desempeño mecánico similar o incluso superior [25]. Por ello, se decidió evaluar su uso como reemplazo parcial del cemento. La incorporación de CAT influye en las

propiedades de las mezclas cementíceas, cuando es usado como MCS, tanto en pastas, como en morteros y hormigones.

Su uso como sustituto parcial del cemento presenta interacción en las pastas, desde las primeras edades a través de la determinación del agua de consistencia normal, los tiempos de fraguado, la fluidez y la pérdida de fluidez medida con el cono de Kantro y la calorimetría de conducción. Dadas las características del CAT en cuanto a su naturaleza (parte zeolita y parte material amorfo) y sus propiedades físicas (baja densidad, alta absorción [26] y elevada finura) ejerce una estimulación de carácter físico que provoca el aumento de la cantidad de agua para la pasta de consistencia normal, en concordancia con la pérdida de fluidez. A su vez los tiempos de fraguado inicial disminuyen, así como también se aceleran las reacciones observadas por el avance del 2M y 3M de las curvas calorimétricas; no obstante, el efecto de dilución se hace presente al disminuir el calor total generado durante las primeras 48 h de hidratación.

Luego, al preparar los morteros para evaluar la resistencia mecánica, en principio se observa una pérdida de la fluidez creciente con el porcentaje de reemplazo, pues como el reemplazo se hizo en peso, el volumen ocupado por el CAT fue mucho mayor en comparación con el que ocupaba el cemento. Sin embargo, el desarrollo de la resistencia a compresión se mantiene por debajo del porcentaje del nivel de sustitución para ambos porcentajes de reemplazo hasta los 28 días. A partir de entonces, para el C15 dicho efecto comienza a ser compensado mostrando una ganancia sobre la dilución a los 56 y 90 días (IRR: 0,90 y 0,92 a 56 y 90 días, respectivamente). Sin embargo, para el C25 hasta los 90 días se mantiene por debajo del nivel de sustitución, aunque muestra una tendencia creciente a acercarse a dicho nivel, conforme con la evolución de las reacciones (IRR: 0,58 y 0,62 a 56 y 90 días, respectivamente). La evolución de la IRR se atribuye a la reacción puzolánica, confirmada por medio del ensayo de Fratini.

Los estudios realizados demuestran que los catalizadores se comportan en principio de manera similar a las zeolitas naturales; pero posteriormente y debido a su alta concentración de SiO_2 y Al_2O_3 reactivos, reaccionan químicamente con el hidróxido de calcio liberado durante la hidratación del cemento, favoreciendo la formación de gel CSH y aluminatos adicionales dando lugar a la reacción puzolánica [27].

Los resultados del ACV muestran que la adopción de CAT como reemplazo de cemento para su uso como MCS, tuvo un efecto favorable en la reducción de las

emisiones de CO_2 en un porcentaje similar al nivel de reemplazo.

Además, debido a la capacidad de intercambio catiónico que poseen las zeolitas (faujasita en este caso) y a que las puzolanas son efectivas para mitigar la RAS al reaccionar con el HC generado durante la hidratación del cemento; se evaluó su reemplazo en cemento para disminuir el efecto deletéreo de la RAS en presencia de agregados reactivos. Los resultados muestran que las expansiones de los morteros con niveles de sustitución de 15 y 25% por el CPN resultan atenuadas, siendo este efecto mayor a medida que aumenta el porcentaje de sustitución, lo cual puede deberse a la disminución de la alcalinidad de la solución de poros, por efecto de la reacción puzolánica, así como a su estructura interna que permite alojar a los productos de expansión originados por la RAS.

Por su parte el comportamiento de un hormigón en el que se reemplaza un 15% de CPN por CAT, provoca al igual que en las pastas y los morteros una disminución de la fluidez. La presencia del CAT influye en la trabajabilidad del hormigón debido a su elevadad absorción lo que produjo que la matriz sea más seca; sin embargo, el comportamiento de la resistencia mecánica del hormigón fue siempre superior al nivel de sustitución, alcanzando un IRR entre 0,95 y 1,00 (1,05, 0,96 y 0,96 a 28, 56 y 90 días, respectivamente). Este fenómeno podría estar relacionado con estudios previos publicados por otros autores [28, 29], que sugieren porcentajes óptimos de catalizadores como MCS entre el 10 y el 15%. Dichos porcentajes han demostrado un incremento en las resistencias a la compresión de las mezclas entre un 10% y un 26%, respectivamente. Es relevante señalar que estos aumentos son más evidentes a edades tempranas, debido al efecto del residuo incorporado en la aceleración de las reacciones durante el proceso de endurecimiento [30].

Finalmente, los resultados del análisis del lixiviado sugieren un posible beneficio ambiental asociado con el uso de los CAT, dado que las determinaciones de los hidrocarburos totales lixiviados al agua de curado de todas las probetas, siempre resulto menor al límite de 50 mg/L, establecido por la Ley Provincial N° 5965 para protección de cursos de agua.

La incorporación de los CAT en una matriz cementícea es una alternativa sostenible para su disposición final. Su uso como MCS no sólo genera menos emisiones de CO_2, sino que también interactúa con la matriz cementícea para el aporte de resistencia y la atenuación de la RAS. No obstante, es necesario trabajar sobre su elevada absorción que dificulta la trabajabilidad de todas las

mezclas. Finalmente, la concentración de elementos contaminantes en el agua de curado de todas las mezclas con CAT, resultó por debajo de los límites establecidos en la normativa vigente.

5.5 CONCLUSIONES

El objetivo de este capítulo era encontrar una mejor solución a la eliminación final de residuos industriales como los catalizadores. Para ello, se estudiaron pastas, morteros y hormigones con la incorporación de CAT para su uso como MCS. Se evaluó también, la lixiviación de contaminantes, extrayéndose las siguientes conclusiones:

- La incorporación de CAT en las matrices cementíceas disminuye significativamente la fluidez.
- La utilización del CAT afecta significativamente el inicio del fraguado. Sin embargo, en cuanto al tiempo final de fraguado, no se observan diferencias significativas
- Según la calorimetría, tanto la tasa de evolución del calor como el calor acumulado liberado durante las primeras 48 h disminuyen con la incorporación de CAT.
- El CAT utilizado presenta actividad puzolánica positiva según la prueba de Fratini después de los 7 días de edad.
- El reemplazo de CAT por cemento en morteros, afecta las resistencias a compresión en todas las edades ensayadas. El efecto de dilución comienza a ser compensado en morteros con reemplazos del 15% a los 28 días.
- El reemplazo de CAT en cementos sería una alternativa para atenuar la RAS cuando se utilizan agregados reactivos. En esta investigación, reemplazos del 25% presentaron expansiones menores al limite máximo permitido por la norma.
- El reemplazo de CPN por CAT permite reducir las ECO_2 en la elaboración de morteros y, reducir el uso de materia prima, mejorando el rendimiento ambiental de los morteros y agregando valor a un material de descarte.
- La cantidad de hidrocarburos totales en las aguas de curado de los morteros resultan por debajo de los límites legales en la prueba de lixiviación.

- En hormigones, el reemplazo de cemento por 15% de CAT aumenta la resistencia a compresión a las primeras edades. A tiempos más avanzados este comportamiento se revierte, sin embargo, la resistencia se mantiene por encima del 95% del patrón.

En resumen, los residuos de catalizadores originados en una industria local pueden ser inmovilizados en una matriz cementícea, ya que no causan lixiviación por encima de los límites establecidos y contribuyen a la reducción de las emisiones de CO_2 cuando se utilizan en reemplazo del cemento. Los resultados indican que la incorporación de este residuo en reemplazo de hasta un 15% de cemento en mezclas cementíceas, constituye una alternativa viable para su disposición final. Y siempre que la resistencia mecánica no sea un factor limitante, el reemplazo puede ser del 25%.

5.6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Payá J., Borrachero, M. V., Monzó, J., Soriano, L. Estudio del comportamiento de diversos residuos de catalizadores de craqueo catalítico (FCC) en cemento portland. Materiales de construcción, 59, 296, 37-52, 2009.

2. Nan, S., Hung-Yuan, F., Zong-Huei, C., FuShung L. Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution. Cement and concrete research, 3, 1773-1783, 2000.

3. Neves, R., Vicente, C., Castela, A., Montemor, M.F. Durability performance of concrete incorporating spent fluid cracking catalyst. Cement and concrete composites, 55, 308–314, 2015.

4. Hosseini, P., Moradian, M., Esmaili, A. H., Ghorbani, M., Shekarchi, M., Sharifi, E. Performance of pozzolanic admixtures on mechanical and durability properties of concrete. 2nd International conference on Microstructural-related Durability of Cementitious Composites. Amsterdam, Paises Bajos. 2007.

5. Ferella, F., Innocenzi, V., Maggiore, F. Oil refining spent catalysts: a review of possible recycling technologies. Resources, conservation and recycling, 108, 10-20, 2016.

6. Soriano, L., Payá, J., Monzó, J., Borrachero, M. V., Tashima, M. M. High strength mortars using ordinary Portland cement–fly ash–fluid catalytic cracking catalyst residue ternary system (OPC/FA/FCC). Construction and building materials, 106, 228-235, 2016.

7. Jung-Hsiu W., Wan-Lung W., Kung-Chung H. The effect of waste oil-cracking

catalyst on the compressive strength of cement pastes and mortars. Cement and concrete Research, 33, 245-253, 2003.

8. Allahverdi, A., Shahrbabaki, M. N., Ghezelasheghi, M., Mahinroosta, M. Sulfate resistance of RFCC spent catalyst-blended Portland cement. Boletin de la sociedad española de cerámica y vidrio, 58, 103-114, 2019.

9. Pacewska B., Wilinska I., Kubissa J. Use of spent catalyst from catalytic cracking in fluidized bed as a new concrete additive. Thermochim 322 (2), 175–181, 1998.

10. Su, N., Fang, H. Y., Chen, Z. H., Liu, F. S. Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution. Cement and concrete research, 30(11), 1773-1783, 2000.

11. Su, N., Chen Z.H., Fang H.Y. Reuse of spent catalysts as fine aggregate in cement mortar. Cement concrete composite, 23 (1), 111–118, 2001.

12. Yongqi Da, T., Minhao Wang, C. S., Rongsheng Xu, R. Y. The effect of spent petroleum catalyst powders on the multiple properties in blended cement. cement and concrete research, 231, 117-203, 2020.

13. Marschall, M. S., Seifert, M., Hauck, M., Busse, O., Weigand, J. J. Selective conversion of spent cracking catalyst to faujasite-structured zeolites. Materials today communications, 41, 1-10, 2024.

14. Feng, N., Hao, T. Mechanism of natural zeolite powder in preventing alkali-silica reaction in concrete. Advances in Cement Research, 10 (3), 101-108, 1998.

15. Držaj, B., Hočevar, S., Slokan, M., Zajc, A. Kinetics and mechanism of reaction in the zeolitic tuff–CaO–H_2O system at increased temperature. Cement and concrete research, 8(6), 711-720, 1978.

16. Mertens, G., Snellings, R., Van Balen, K., Bicer-Simsir, B., Verlooy, P., Elsen, J. Pozzolanic reactions of common natural zeolites with lime and parameters affecting their reactivity. Cement and Concrete Research, 39 (3), 233-240, 2009.

17. Snellings, R., Mertens, G., Gasharova, B., Garbev, K., Elsen, J. The pozzolanic reaction between clinoptilolite and portlandite: a time and spatially resolved IR study. European journal of mineralogy, 22 (6), 767-777, 2010.

18. Bonavetti, V.L., Rahhal, V.F., Locati, F., Irassar, E.F., Marfil, S., Maiza, P. Pozzolanic activity of argentine vitreous breccia containing mordenite. Materiales de construcción, 70 (337), 1-15, 2020.

19. Instituto Argentino de Normalización y Certificación. IRAM 1633. Arena normalizada. 13 pág, 2011.

20. Irassar, E. F., Bonavetti, V. L., Menéndez, G., Carrasco, M. F. Hidratación y propiedades de cemento ternarios con filler calcáreo y escoria. Revista Alconpat, 5(2), 84-96, 2015.

21. Instituto Argentino de Normalización y Certificación. IRAM 1674. Agregados. Determinación de la reactividad alcalina potencial. Método acelerado de la barra de mortero.14 pág, 1997.

22. Kongngoen, P., Phetwarotai, W., Assabumrungrat, S., Phusunti, N. Possible use of spent FCC catalyst for upgrading of wax from the pyrolysis of plastics to liquid fuel. Journal of analytical and applied pyrolysis, 173, 106076, 2023.

23. Gobierno de la Provincia de Buenos Aires. Ley Provincial Nº5965. Ley de protección a las fuentes de provisión y a los cursos y cuerpos receptores de agua y a la atmósfera. 1958.

24. Celik, K., Jackson, M. D., Mancio, M., Meral, C., Emwas, A. H., Mehta, P. K., Monteiro, P. J. High-volume natural volcanic pozzolan and limestone powder as partial replacements for portland cement in self-compacting and sustainable concrete. Cement and concrete composites, 45, 136-147, 2014.

25. Luo, W., Li, B., Xu, M., Pang, C., Lester, E., Kow, K. W. Accelerated curing of cement mortar: In-situ carbonation utilising CO_2-impregnated faujasite. Construction and building materials, 388, 131639, 2023.

26. Su, N., Fang, H. Y., Chen, Z. H., Liu, F. S. Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution. Cement and concrete research, 30 (11), 1773-1783, 2000.

27. Trochez, J. J., Torres Agredo, J., Mejía de Gutiérrez, R. Estudio de la hidratación de pastas de cemento adicionadas con catalizador de craqueo catalítico usado (FCC) de una refinería colombiana. Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, (55), 26-34, 2010.

28. Paya J., Borrachero MV., Monzó J., Soriano L. Estudio del comportamiento de diversos residuos de catalizadores de craqueo catalítico (FCC) en cemento Portland. Materiales de construcción, 59(296), 37-52, 2009.

29. Tseng, Y.S., Huang, C.L., Hsu, K.C. La actividad puzolánica de un catalizador de FCC residual calcinado y su efecto sobre la resistencia a la compresión de materiales cementosos. Investigación sobre cemento y hormigón, 35(4), 782-787, 2018.

30. Izquierdo, S., Diaz, J., Mejía, R., Torres, J. Cemento adicionado con un residuo del proceso de craqueo catalítico (FCC): hidratación y microestructura. Revista ingeniería

de construcción, 28(2), 141-154, 2013.

CAPITULO 6

REMANENTE DE TÓNER

En este capítulo se presenta el análisis de remante de tóner negro (TW), extraído de imprentas y locales de fotocopiado de la ciudad de Bahía Blanca, para evaluar la alternativa de realizar la disposición final de este desecho en matrices cementíceas.

6.1 INTRODUCCIÓN

La industria electrónica, impulsada por las demandas de la sociedad, produce una cantidad sustancial de residuos sólidos, comúnmente denominados residuos electrónicos, que consisten en metales como hierro, acero, aluminio, cobre, ciertos metales pesados, vidrio de pantallas y muchos plásticos. Se han aplicado distintos enfoques y procedimientos para facilitar la recuperación de componentes específicos de los residuos electrónicos. Para recuperar los elementos de los residuos electrónicos, se lleva a cabo un proceso de desmontaje. Los dispositivos se separan en diferentes partes, como marcos metálicos, circuitos de impresión, fuentes de alimentación y plásticos [1, 2]. Algunos materiales se incineran, aunque el proceso de combustión es perjudicial para el medio ambiente debido a la emisión de gases tóxicos.

Los principales problemas del reciclado de los residuos electrónicos son, el alto contenido de materiales tóxicos y contaminantes y, la complejidad de las tecnologías para llevar a cabo una separación adecuada. La inclusión de residuos electrónicos triturados (plásticos y vidrios debidamente separados de los componentes contaminantes) en el hormigón como sustitución parcial del agregado grueso ha sido estudiada [3, 4]. La creciente demanda mundial de producción de cartuchos de tinta y tóner ha provocado una importante acumulación de estos residuos que amenaza el medio ambiente [5]. Su uso como materia prima secundaria en otras industrias es un enfoque prometedor para la gestión de los residuos de tinta [6, 7].

El tóner es un polvo fino, compuesto principalmente de hierro y carbono, que, debido a la atracción electrostática o magnetográfica, la presión y el calor, se fija al papel para imprimir imágenes o textos. La composición del tóner presenta variaciones significativas entre las distintas variantes de color. Los principales componentes de los tóneres de color son cromo, cobre, cianuros inorgánicos, polímeros acrílicos, reveladores fotográficos y partículas termoplásticas. La composición química y el tamaño de las partículas convierten la eliminación final del tóner en un grave problema, ya que las prácticas inadecuadas de eliminación pueden provocar la contaminación del

medio ambiente [8]. Por ejemplo, la suspensión prolongada de partículas finas de tóner (< 10 µm) en el aire puede suponer un riesgo para la salud de las personas [9]. El tóner puede causar neumopatía granulomatosa (afección en los pulmones con formación de tumores) y adenopatía mediastínica (afección en un ganglio linfático situado en los pulmones) debido al tamaño de sus partículas. Además, si no se toman las precauciones adecuadas, puede provocar alteraciones en las vías respiratorias como estornudos, tos crónica, irritaciones en la piel y los ojos e incluso dolores de cabeza [10].

Generalmente, los cartuchos de tinta de las impresoras suelen desecharse en los residuos domésticos sin una regulación específica, lo que hace que los vertederos se contaminen con plásticos y tinta que puede contener sustancias químicas nocivas. Por eso, los cartuchos de tóner deben retirarse de las impresoras antes de ser reciclados, ya que contienen polvo de tóner, una sustancia fina que puede ser peligrosa para la salud y el medio ambiente si no se maneja correctamente. Además, estos cartuchos están hechos de materiales que pueden ser reciclados de manera más eficiente si se separan adecuadamente. En Argentina, se generan aproximadamente 488000 toneladas anuales de residuos electrónicos, dentro de las cuales se incluyen impresoras y fotocopiadoras, que forman parte de los equipos de oficina desechados [11]. Dado que alrededor del 10% del polvo de tóner permanece en los cartuchos [12], se calcula que anualmente se desechan unas 7200 toneladas de remanente de tóner en el mundo [11]. En el relevamiento realizado en esta tesis, se obtuvieron remanentes de tóner negro descartados de locales de fotocopiado y centros de impresión.

El uso de tóner procedente de cartuchos reciclados en la producción de mezclas asfálticas para pavimentos flexibles ha dado buenos resultados [13,14]. El polvo reciclado se homogeneiza y luego se aglomera para producir partículas de 1 a 3 mm de diámetro. Durante el proceso de aglomeración, se pueden añadir uno o más materiales adicionales, como aceite de motor reciclado. El asfalto modificado con tóner reciclado ofrece importantes ventajas energéticas, ambientales y estructurales. Su comportamiento distintivo radica en que la mezcla con tóner puede procesarse a temperaturas entre 20 y 50°C inferiores a las requeridas para el asfalto convencional, lo que resulta en una significativa reducción del consumo energético durante su elaboración. Este proceso también contribuye a la sostenibilidad al disminuir la cantidad de tóner que finaliza en vertederos, reduciendo así los residuos sólidos. Adicionalmente, permite una menor dependencia de materiales derivados del crudo en la construcción de carreteras. El producto final, enriquecido con polímeros reciclados, presenta una alta resistencia

mecánica, lo que reduce la formación de grietas, minimiza los costos de mantenimiento y aumenta la durabilidad de las superficies viales [15]. Además, se informó que las características reológicas del ligante asfáltico mejoran al utilizar un 12% de tóner [16], y los ligantes modificados con polímeros mostraron un aumento de la viscosidad [17].

La viabilidad del reciclado de polvo de tóner remanente en la industria del hormigón no se ha investigado completamente. Se observó una disminución de la resistencia cuando el tóner recuperado de cartuchos de impresora se utilizó como pigmento al sustituir cemento por tóner en 5, 10 y 20% en peso, aunque no se observó ningún impacto en la velocidad de hidratación de las pastas [18]. A continuación, se desarrolla el plan de trabajo descripto en el capítulo 2.

6.2 MATERIALES Y MÉTODOS

Se llevó a cabo la caracterización del tóner (TW) de acuerdo con lo expresado en el capítulo 2, con el objetivo de evaluar sus propiedades y determinar las posibles alternativas de uso como MCS. El TW (Figura 1) se utilizó en pastas y morteros como sustituto parcial del cemento portland normal (CPN), considerando cuatro niveles de sustitución en peso: 2,5 (T2,5), 5 (T5), 10 (T10) y 15% (T15). También se realizó una muestra de referencia sin la sustitución de CPN por TW (T0). El cemento tenia una densidad de 3,09 g/cm^3. Para los morteros se utilizó arena normalizada [19], cemento CPN y agua desmineralizada para mezclar y curar las probetas. La puzolanicidad se determinó a los 7 y 28 días y la resistencia a la compresión a los 7, 28 y 56 días. Se evaluó además, el CO_2 emitido por los morteros elaborados sin y con la incorporación de TW, considerando una distancia media de transporte de 9 km del TW desde las imprentas hasta las plantas de hormigón premezclado.

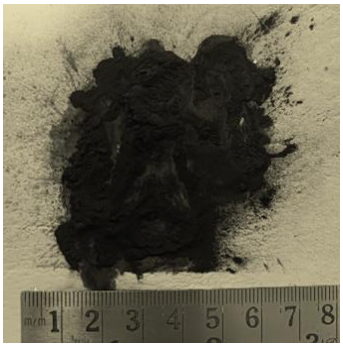

Figura 1. Tóner remanente

6.3 RESULTADOS

Caracterización del TW

En la Tabla 1 se presentan las composiciones químicas del CPN y del TW, determinadas por FRX. Se observa que el TW está constituido mayoritariamente por un material que se pierde en la calcinación y de lo restante, el Fe_2O_3 es el componente más significativo. La presencia de sílice y alúmina es poco significativa, por eso es de esperar que no se haya reacción puzolánica., lo que concuerda con lo establecido con algunos autores [20]. La LOI 1000 del CPN proviene de la caliza utilizada como componente minoritario.

Tabla 1. Composición química del CPN y del TW.

Composición, %	CPN	TW
Al_2O_3	3,99	< 0,01
BaO	-	< 0,01
CaO	60,77	< 0,01
Cr_2O_3	-	0,04
Fe_2O_3	4,06	4,98
K_2O	0,96	< 0,01
MgO	0,59	< 0,01
MnO	-	< 0,01
Na_2O	0,03	< 0,01
P_2O_5	-	< 0,01
SO_3	2,2	0,06
SiO_2	20,07	0,27
SrO	-	< 0,01
TiO_2	-	0,03
LOI 1000	2,83	92,97

El patrón DRX (Figura 2) del TW muestra picos de difracción agudos a 2θ de 29,369° (64,1%), 30,166° (72,5%), 35,525° (100%), 43,198° (48,4%), y 57,044° (28%), pero mayoritariamente está constituido por masa amorfa que podría representar a los polímeros (formados por cadenas de átomos de carbono) que constituyen el TW.

El examen mediante microscopio electrónico de barrido evidencia la presencia de partículas de menos de 10 µm en relación con el cemento (Figura 3). Se trata de una característica importante, ya que contribuiría a aumentar el área disponible de las partículas de cemento para su hidratación. La densidad del TW es de 1,1 g/cm^3, 2,81 veces inferior a la del cemento.

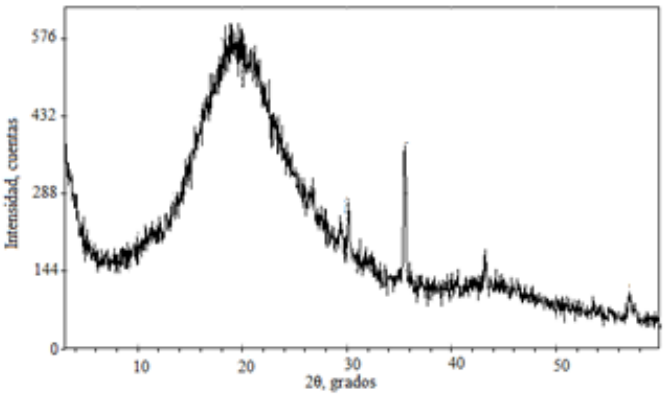

Figura 2. Espectro de DRX del TW

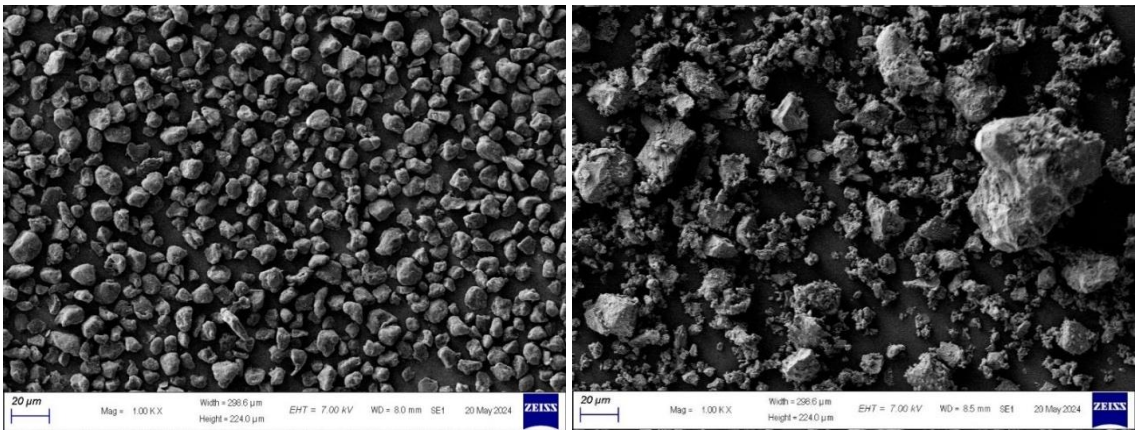

Figura 3. Microscopia SEM de TW (izquierda) y CPN (derecha)

Mezclas cementíceas

En la Tabla 2 se detalla el requerimiento de agua para las pastas de consistencia normal como relación a/mc y los tiempos de fraguado.

Tabla 2. Agua de consistencia normal y tiempos de fraguado

Pastas	a/mc	Tiempos de fragüe, min		Duración del fraguado, min
		Inicial	Final	
T0	0,25	130	210	80
T2,5	0,26	110	230	120
T5	0,26	110	225	115
T10	0,29	115	225	110
T15	0,33	115	210	95

A medida que aumenta el nivel de sustitución del cemento por TW, también incrementa la cantidad de agua necesaria para alcanzar la pasta de consistencia normal. Esto se debe a que aumenta la superficie que debe ser humedecida por ser menor el tamaño de sus partículas y su densidad. Se observa además, que la sustitución del cemento por TW adelantó el tiempo de fraguado inicial y retrasó el tiempo de fraguado

final, en comparación con la pasta de referencia. La máxima diferencia en el tiempo de fraguado inicial se observó para las pastas T2,5 y T5 en comparación con la pasta T0 (20 minutos antes). En cuanto al tiempo de fraguado final, la diferencia máxima en comparación con la pasta T0 se observó para la pasta T2,5 (20 minutos más tarde). Sin embargo, desde un punto de vista práctico, estas diferencias (10 a 20 min) no representan una preocupación importante para su uso en morteros y hormigones en aplicaciones de construcción. A medida que se incrementa el nivel de sustitución del cemento por TW, la duración del fraguado se reduce. Esto puede atribuirse al efecto de estimulación sobre la hidratación del cemento ejercido por las pequeñas partículas de TW a modo de centros de nucleación en los iones que se desprenden durante el proceso de reacción.

En la Figura 4 se presenta la fluidez y la pérdida de fluidez de las pastas, medidas en función del diámetro extendido. En el caso de la pasta T15 no exhibió fluidez. Para las pastas T2,5, T5 y T10, la prueba finalizó a los 45, 35 y 10 minutos, respectivamente y la la fluidez fue siempre inferior a la de la pasta de referencia (T0) en todos los tiempos estudiados. Las mismas causas que provocaron el aumento de la relación a/mc para las pastas de consistencia normal, fueron las que contribuyeron a la pérdida de fluidez.

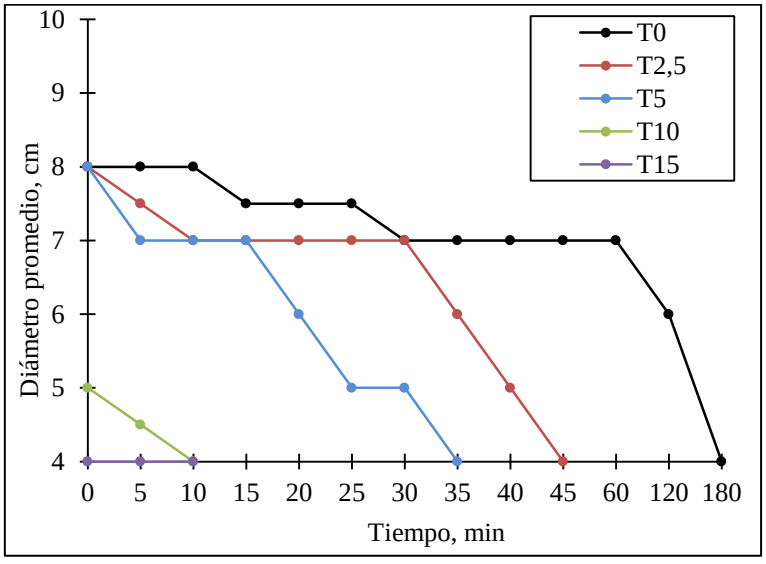

Figura 4. Ensayo de mini-slump para pastas

El carbono es un material sólido que, en cantidades significativas, puede actuar como reductor de la fluidez en matrices cementíceas. Si se añade en cantidades excesivas, la mezcla se vuelve menos trabajable debido a las propiedades hidrófilas del carbono. La fluidez disminuyó al aumentar el contenido de polvo de tóner, lo que es similar al caso de su sustitución en asfaltos [21]. Esta disminución puede atribuirse al

contenido de carbono presente, a la mayor superficie específica y a la menor densidad del TW; y en el caso que ocupa esta tesis, al requerimiento de agua por parte del cemento durante su hidratación [22].

En la Figura 5 se presentan los resultados de la tasa de evolución del calor (mW/g) y del calor acumulado liberado (J/g) para todas las muestras. Las curvas de la tasa de liberación de calor son similares en cuanto al número de máximos observados, presentando cada una seis puntos singulares: primer, segundo y tercer máximos (1M, 2M y 3M) y primer, segundo y tercer mínimos (1m, 2m y 3m).

Después del primer máximo (cuyo valor no se detalla debido a las características de la medición: la mezcla se realiza manualmente fuera del equipo), se produce la hidrólisis inicial de los componentes del cemento y la formación de etringita (cuando en la muestra hay cantidades suficientes de C_3A y yeso) con una elevada tasa de liberación de calor, arribando al 1m a los 150 min, con una tasa de 0,20 mW/g. El periodo durmiente es breve y, a continuación, el ritmo de las reacciones se acelera debido a la enorme síntesis de SCH, dando lugar al 2M a los 930 min con una intensidad de 1,14 mW/g. El 3M se produce con la misma intensidad que el 2M a los 1170 min.

La inclusión de TW en reemplazo en parte del cemento en las mezclas provoca un aumento de la a/c efectiva, reduciendo la cantidad de partículas disponibles para la hidratación. Como resultado, al haber menos cemento presente, se observa una disminución de la velocidad de hidratación en todas las curvas calorimétricas y también una reducción en el calor total, mayor al porcentaje de sustitución (representada por las líneas a rayas y en la Tabla 3), dado que el TW ha actuado a modo de un agente disipador de calor.

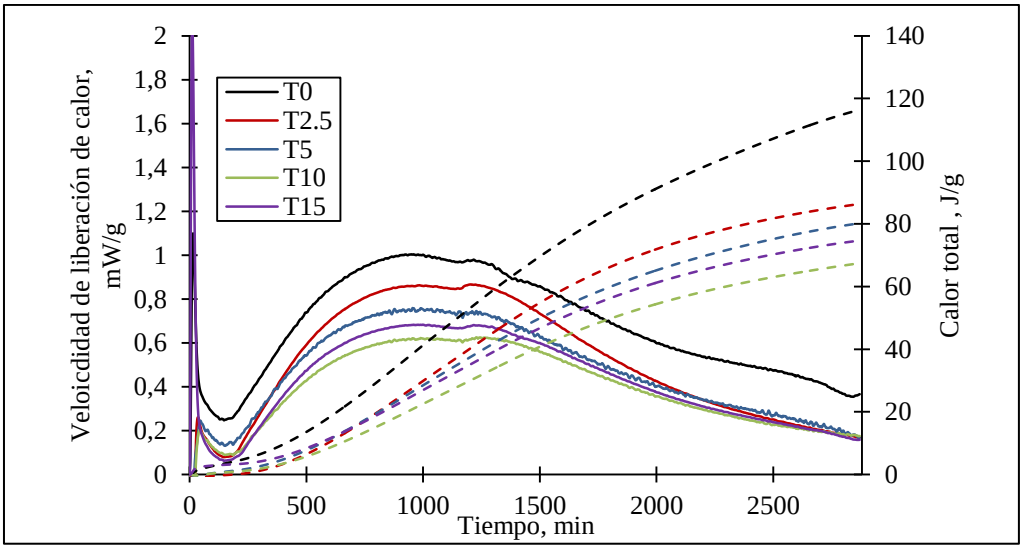

Figura 5. Calorimetría de las pastas

Tabla 3. Puntos singulares de las curvas de calorimetría

% de reemplazo	0	2,5	5	10	15
Calor total, J/g	116	86	80	75	67

En la Figura 6 se presentan los resultados de la prueba Fratini de muestras T0, T2,5, T5, T10 y T15. A los 7 y 28 días, todas las muestras se sitúan por encima de la isoterma de solubilidad, lo que indica que TW no consume el CH liberado por el CPN. Este comportamiento no se observa en las muestras T2,5 y T5 a los 28 días de edad; sin embargo, se encuentran dentro del rango de error del método. Por lo tanto, el TW no presenta actividad puzolánica según el ensayo de Fratini, como se observó en el análisis quimico por su baja presencia de silice y alúmina.

En la Figura 7 se grafican las curvas de las resistencias a compresión de los morteros, a 7, 28 y 56 días, y en la Tabla 4 se presentan los resultados del IRR para todas las mezclas. La resistencia a la compresión disminuye a medida que aumenta el porcentaje de sustitución de CPN por TW. Para todas las edades estudiadas, esta pérdida no es muy significativa con reemplazdos de hasta el 5% de TW, mientras que, para dosis superiores, 10 y 15% de TW, la pérdida es del orden del 11 y 17% a los 28 días y del 15 y 20% a los 56 días, respectivamente.

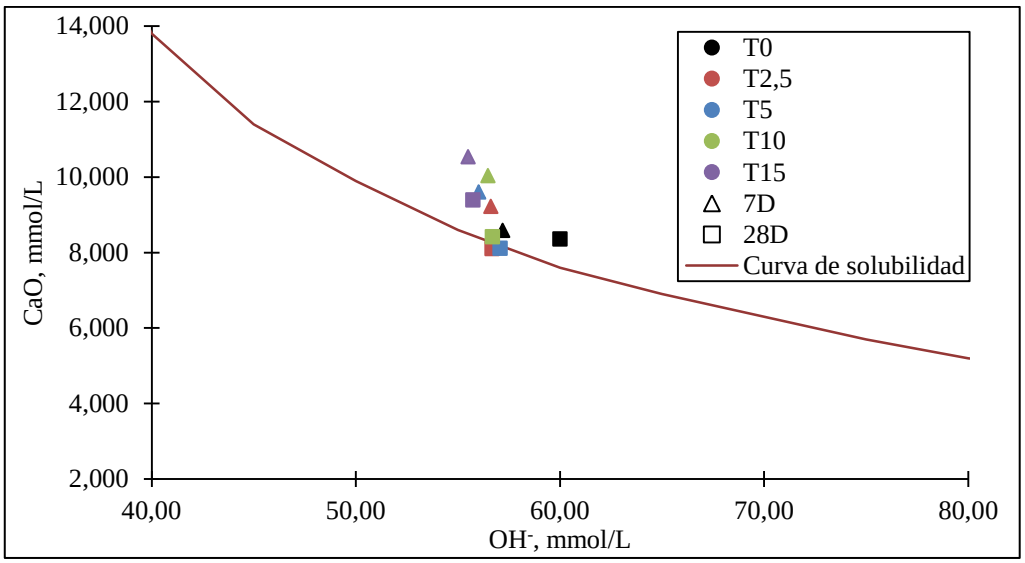

Figura 6. Ensayo de Fratini

La resistencia comparable que presentaron los morteros T2,5 y T5 con respecto al mortero T0, en las edades estudiadas puede atribuirse al efecto filler de las partículas de TW, que se sitúan entre los granos de cemento, lo que aumenta su área de contacto con el agua y conduce a una tasa de hidratación más rápida [23] que compensa el efecto de dilución [24, 25]. Como el material no es puzolánico, el efecto de dilución se evidenció

aún mas a los 28 y 56 días de edad, y se potenció con el aumento de la relación a/c efectiva (de 0,50 para el mortero T0 a 0,56 y 0,59 para los morteros T10 y T15, respectivamente) [26].

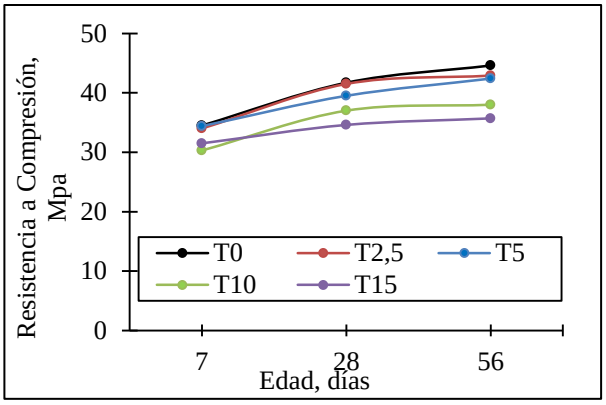

Figura 7. Resistencias a compresión

Tabla 4. IRR de T2,5, T5, T10 y T15 a todas las edades ensayadas.

Edad, días	T2,5	T5	T10	T15
7	0,99	0,99	0,88	0,91
28	0,99	0,94	0,89	0,83
56	0,96	0,95	0,85	0,80

En la Tabla 5 se presentan las ECO_2 de los materiales componentes de los morteros y las ECO_2 totales. Se observa que, para el mortero T0, cerca del 94% de la ECO_2 se debe a la producción y transporte del CPN. En cambio, cuando se aumenta la sustitución del cemento por TW, las ECO_2 de los morteros disminuyen, alcanzando una reducción del 14% para el mortero T15. Esto indica que el uso de TW en reemplazo de parte del CPN aparece como una alternativa interesante en cuanto al comportamiento ambiental ya que permite revalorizar residuos que pueden afectar a la salud humana, así como reducir las emisiones de CO_2 de los materiales de construcción.

Tabla 5. ECO_2 de los materiales que componen los morteros

Muestra	ECO_2 por m^3 de mortero, kg de CO_2 equivalente/m^3			
	CPN	Arena	TW	Total
T0	362,98	21,00	0,00	386,23
T2,5	353,91	21,00	0,03	377,19
T5	344,83	21,00	0,06	368,14
T10	326,68	21,00	0,11	350,04
T15	308,53	21,00	0,17	331,95

En la Tabla 6 se presentan los resultados de la prueba de lixiviación del agua de curado de los morteros a los 56 días de inmersión. Sólo se detectaron señales de emisión significativas para el aluminio, el calcio, el potasio, el sodio, el azufre y el silicio. Estos elementos forman parte de la composición química del cemento y no del TW, por lo que no se observa lixiviación de elementos peligrosos para la salud humana. Por otra parte, todos los valores detectados son inferiores a los límites permitidos establecidos por la Ley Provincial Nº5965 [27] para la protección de cursos de agua.

Tabla 6. Elementos detectados en el agua de curado de las muestras

mg/L	T0	T2,5	T5	T10	T15	Límites [27]
Al	4,2	< 0,19	-	< 0,19	-	15
B	0,05	-	0,05	0,09	0,05	2
Ba	0,01	0,01	0,01	0,05	0,02	2
Ca	0,34	0,74	0,40	0,69	1,10	s/e
Cr	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	2
Cu	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	2
Fe	< 0,01	0,01	0,01	< 0,01	0,03	2
K	94	92	99	100	88	s/e
Li	0,13	0,07	0,10	0,09	0,17	s/e
Mg	0,02	0,05	0,02	0,05	0,05	s/e
Na	48	28	43	45	79	s/e
S	11	9	7,2	3,6	1,1	s/e
Si	20	18	13	15	13	s/e
Sr	0,01	0,02	0,01	0,06	0,03	s/e
Zn	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,08	2

s/e: sin especificar

6.4 DISCUSIÓN

El tóner (TW) influye en las propiedades de las mezclas cementíceas cuando es usado como MCS, tanto en pastas como en morteros.

Su uso como sustituto parcial del cemento presenta interacción en las pastas desde las primeras edades a través de la determinación del agua de consistencia normal, los tiempos de fraguado, la fluidez y la pérdida de fluidez medida con el cono de Kantro y la calorimetría de conducción. Dadas las características del TW en cuanto a su composición y sus propiedades físicas (baja densidad y elevada finura) ejerce una estimulación de carácter físico haciendo que se aumentara la cantidad de agua para la pasta de consistencia normal, en concordancia con la pérdida de fluidez, sobre todo por la mayor cantidad de partículas a lubricar; sin embargo, la influencia en cuanto a los tiempos de fraguado no resulta significativa. Tampoco presentan relevancia los adelantos o retrasos en la ocurrencia del 2M y 3M; lo que sí puede ser registrado es el efecto de dilución que se hace presente al disminuir las velocidades de liberación de calor a lo largo de todo el ensayo durante las primeras 48 h de hidratación.

Luego al preparar los morteros para evaluar la resistencia mecánica, en principio se observa un aumento de la coloración de las mezclas hacia el color negro. En cuanto al desarrollo de la resistencia a compresión su efecto positivo sólo ocurre a las primeras edades y con el avance de la hidratación disminuye, marcando una ausencia total de actividad puzolánica, tal como se anticipa por su composición química y por la demostración por medio del ensayo de Fratini. En consecuencia, el IRR disminuye con

la edad mostrando no sólo el efecto de dilución, sino también el efecto del aumento de la relación a/c efectiva (de 0,50 a 0,51, 0,53, 0,55 y 0,59 para 0, 2,5, 5, 10 y 15% de reemplazo, respectivamente), resultando en un IRR a los 56 días por debajo del nivel de sustitución (0,96, 0,95, 0,85 y 0,80 para 2,5, 5, 10 y 15% de reemplazo, respectivamente). El efecto de relleno produciría una alteración en la porosidad inicial de la mezcla por las finas partículas de TW que rellenan los espacios entre los granos de cemento [28]. Si la incorporación del TW se mantiene por debajo del limite del máximo empaquetamiento, existiría la posibilidad de un ligero aumento de la resistencia, especialmente a edades tempranas [29, 30]. En caso contrario, si la incorporación del TW supera dicho limite, puede producirse un efecto de aflojamiento de las partículas del cemento, aumentando la porosidad.

Los estudios realizados demuestran que el TW, dadas sus características incrementa la demanda de agua, sin embargo este hecho no interfiere significativamente en la cinética de las reacciones de hidratación del cemento. Por su parte en la resistencia mecánica se acusa el efecto de dilución, que sumado al aumento de la relación a/c efectiva, hacen necesario limitar su porcentaje de sustitución en el cemento, cuando se use como material de construcción. No obstante, desde el punto de vista ambiental su uso es prometedor pues:

- Los resultados del ACV muestran que la adopción del TW como reemplazo de cemento para su uso como MCS, tuvo un efecto favorable en la reducción de las emisiones de CO_2 en un porcentaje similar al nivel de reemplazo; y
- Los resultados del análisis del lixiviado sugieren un posible beneficio ambiental asociado con el uso del TW, dado que las determinaciones de los elementos contaminantes totales lixiviados al agua de curado de todas las probetas, siempre resultó menor a los límites establecidos por la Ley Provincial N°5965 para la protección de cursos de agua.

Luego del análisis realizado, se puede establecer que la incorporación del TW en mezclas cementíceas es una alternativa sostenible para su disposición final. Su uso como MCS no sólo genera menos emisiones de CO_2, sino que la sustitución de hasta 5%, que aumenta mínimamente la demanda de agua, no provoca cambios en la cinética de las reacciones y la resistencia mecánica de los morteros sólo se reduce hasta un 5%. Finalmente, la concentración de elementos contaminantes en el agua de curado de todas las mezclas con TW, resultó por debajo de los límites establecidos en la Ley Provincial N° 5965 para la protección de cursos de agua.

6.5 CONCLUSIONES

El objetivo de este capítulo era encontrar una mejor solución a la eliminación final del remanente del tóner (TW). Para ello, se estudiaron pastas y morteros con la incorporación de TW para su uso como MCS. Se evaluó también, la lixiviación de contaminantes, extrayéndose las siguientes conclusiones:

- La presencia de TW reduce la fluidez de las mezclas.
- Según la calorimetría, tanto la tasa de evolución del calor como el calor acumulado liberado durante las primeras 48 h disminuyen a medida que aumenta el porcentaje de sustitución del cemento portland por TW. Sin embargo, las variaciones en los tiempos de fraguado generadas por la incorporación del TW en las mezclas cementíceas no son relevantes.
- El TW no muestra actividad puzolánica según la prueba de Fratini.
- La sustitución del cemento portland por TW no afecta significativamente a la resistencia a la compresión a edades tempranas. Sin embargo, el efecto de dilución se hace más visible a edades más avanzadas. Por otra parte, la disminución de la resistencia a la compresión no es muy relevante hasta sustituciones del 5% por TW.
- El uso de TW en mezclas cementíceas podría contribuir a la reducción de las emisiones de CO_2 en un porcentaje similar al nivel de sustitución.
- Todos los elementos peligrosos evaluados resultan por debajo de los límites legales en la prueba de lixiviación.

En resumen, el tóner remanente descartado en imprentas y fotocopiadoras de la ciudad de Bahía Blanca, puede ser inmovilizados en una matriz cementícea, ya que no causa lixiviación por encima de los límites establecidos y contribuye a la reducción de las emisiones de CO_2 en materiales a base de cemento. De acuerdo con los resultados obtenidos, una sustitución de hasta un 5% es la más adecuada, ya que valores superiores provocan una reducción significativa de la resistencia, situándose considerablemente por debajo de la de un CP40.

6.6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Tsatsis, D. E., Valta, K. A., Vlyssides, A. G., Economides, D. G. Assessment of the impact of toner composition, printing processes and pulping conditions on the deinking of office waste paper. Journal of environmental chemical engineering, 7(4), 103258, 2019.

2. Bhavan, J. S., Joy, J., Pazhani, A. Identification and recovery of rare earth elements from electronic waste: Material characterization and recovery strategies. Materials today communications, 36, 106921, 2023.4.

3. Bulut, H. A., Şahin, R. A study on mechanical properties of polymer concrete containing electronic plastic waste. Composite structures, 178, 50-62, 2017.

4. Luhar, S., Luhar, I. Potential application of E-wastes in construction industry: A review. Construction and building materials, 203, 222-240, 2019.

5. Ruan, J., Li, J., Xu, Z. An environmental friendly recovery production line of waste toner cartridges. Journal of hazardous materials, 185(2-3), 696-702, 2011.

6. Hammani, S., Barhoum, A., Nagarajan, S., Bechelany, M. Toner waste powder (TWP) as a filler for polymer blends (ldpe/hips) for enhanced electrical conductivity. Materials, 12(19), 3062, 2019.

7. Kreiker, J., Peisino, L. E., Gaggino, R., Gómez, M., Laria, J. G. Árido sintético de plásticos de RAEE. Una alternativa sustentable para morteros y componentes constructivos. Arquitecno, 10, 58-64, 2017.

8. Autrán, R. R., Cortés, L. G. A., Sarmiento, M. G. G. Estudio sobre el impacto de contratación y uso de cartuchos de impresión y tóner no originales en instituciones públicas. Infotec, México, 1-35, 2015.

9. Yordanova, D., Angelova, S., Dombalov, I. Utilisation options for waste toner powder. Journal of environment science, 3, 140-144, 2014.

10. Pellegrino, L. A., Chiozzi, L. J., Pinatti, A. B., Ramírez, V. I. Riesgos de la gestión ambientalmente inadecuada de RAEE. Definición y pasos para un tratamiento sustentable. Brazilian Journal of Animal and Environmental Research, 4(3), 4783-4796, 2021.

11. Asociación civil Basura Cero. Informe de residuos electrónicos, 2021. Disponible online en: https://eleconomista.com.ar/sociedad-redes/en-argentina-generan-500000-toneladas-residuos-electronicos-ano-n43761

12. Huang, J.; Li, X.; Kumar, G.S.; Deng, Y.; Gong, M.; Dong, N. Rheological Properties of Bituminous Binder Modified with Recycled Waste Toner. Journal of Cleaner Production, 317, 128415, 2021.

13. Khedaywi, T. S. Study on utilising waste toner in asphalt cement. Road materials and pavement design, 15(2), 446-454, 2014.

14. Solaimanian, M., Kennedy, T. W., Tripathi, R. Performance characteristics of asphalt binders and mixtures modified by waste toner. Transportation research record,

1638(1), 120-128, 1998.
15. Yildirim, Y., Hazlett, D., Davio, R. Toner-modified asphalt demonstration projects. Resources, conservation and recycling, 42(3), 295-308, 2004.
16. Notani, M. A., Mokhtarnejad, M. Investigating the rheological and self-healing capability of toner-modified asphalt binder. Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Construction Materials, 173(3), 123-131, 2020.
17. Yildirim, Y. Polymer modified asphalt binders. Construction and building materials, 21(1), 66-72, 2007.
18. Newlands, M., Csetenyi, L., Zheng, L. Feasibility of recovered toner powder as an integral pigment in concrete. Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Construction Materials, 172(4), 201-212, 2019.
19. Instituto Argentino de Normalización y Certificación. IRAM 1633. Arena normalizada. 13 pág, 2011.
20. Alfonso Cujia Manjarrez, C. Influencia de Diferentes Porcentajes Del Residuo de Tóner de Fotocopiadora En Las Propiedades Mecánicas Del Concreto Arquitectónico Producido Con Cemento Portland Blanco. Trabajo final de Licenciatura, Universidad de La Salle, Bogotá, Colombia, 2014.
21. Ali Khuwaja, Z.; Aziz Memon, N.; Qudoos Malano, A re-claiming waste toner powder as modifier to improve performance characteristics of asphalt: a way towards sustainability. International. Research journal of modernization in engineering technology and science, 3, 2582–5208, 2021.
22. Morales-Segura, M., Porras-Amores, C., Villoria-Sáez, P., Caballol-Bartolomé, D. Characterization of gypsum composites containing cigarette butt waste for building applications. Sustainability, 12(17), 7022, 2020.
23. Bonavetti, V. L., Rahhal, V. F. Interacción de adiciones minerales en pastas de cemento. Revista de la Construcción, 5(2), 33-41, 2006.
24. Bonavetti, V. L., Irassar, E. F. The effect of stone dust content in sand. Cement and concrete research, 24(3), 580-590, 1994.
25. Bonavetti, V. L., Rahhal, V. F. Morteros de cemento portland con adición de filler calizo. Hormigón, 30, 37-54, 1996.
26. Irassar, E. F., Bonavetti, V. L., Menéndez, G., Carrasco, M. F. Hidratación y propiedades de cemento ternarios con filler calcáreo y escoria. Revista Alconpat, 5(2), 84-96, 2015.

27. Gobierno de la Provincia de Buenos Aires. Ley Provincial Nº5965. Ley de protección a las fuentes de provisión y a los cursos y cuerpos receptores de agua y a la atmósfera. 1958.
28. Rahhal, V.; Eperjesi, L. Adiciones Minerales. En Ese Material Llamado Hormigón. Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón: Buenos Aires, Argentina, 79-92, 2016.
29. Clariá, M.A.; Irassar, F.; Lopez, R.; Bonavetti, V. Cementos. En Ese Material Llamado Hormigón. Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón: Buenos Aires, Argentina, 2016.
30. Menéndez, G. V. B. B., Bonavetti, V., Irassar, E. F. Strength development of ternary blended cement with limestone filler and blast-furnace slag. Cement and Concrete Composites, 25(1), 61-67, 2003.

CAPITULO 7

CONCLUSIONES

7.1 CONCLUSIONES GENERALES

La presente tesis doctoral ha permitido analizar diversos residuos de la industria petrolera, evaluando su capacidad de estabilización dentro de mezclas cementíceas como método para su disposición final. Los resultados obtenidos a lo largo de esta investigación muestran que todos los residuos estudiados pueden ser incorporados con éxito en matrices cementíceas, dado que los resultados de los análisis de los lixiviados proporcionan valores menores a los establecidos por la normativa vigente. Esta posibilidad de estabilización representa una solución eficiente para la disposición final de estos desechos, evitando la contaminación del entorno y reduciendo la necesidad de recurrir a vertederos especiales.

La utilización de estos residuos en matrices cementíceas no sólo proporciona una alternativa para mitigar los impactos negativos de la disposición inadecuada de desechos industriales, sino que también contribuye a la sostenibilidad de la industria de la construcción. Al aprovechar los desechos de la industria petrolera, es posible reducir la cantidad de recursos naturales necesarios, promoviendo así una economía circular que disminuye la huella ecológica de ambas industrias. El mayor beneficio se obtiene cuando el residuo se emplea como MCS, ya que las reducciones de las emisiones de CO_2 son equivalentes al porcentaje de sustitución del cemento.

En particular, las AH pueden ser inmovilizadas en una matriz cementícea como reemplazo parcial del agregado fino. Sin embargo, es necesario profundizar en el estudio de las mezclas cementíceas para optimizar su uso, minimizar la pérdida de resistencia y que puedan ser usadas con fines constructivos.

La incorporación del TMm y el CAT en reemplazo del cemento en mezclas cementíceas representa una alternativa sostenible para su disposición final. Estos materiales, utilizados como MCS no sólo contribuyen a la reducción de emisiones de CO_2, sino que también interactúan favorablemente con la matriz cementícea, aportando resistencia y ayudando a mitigar la RAS.

La utilización del TM como agregado fino en morteros y hormigones produce, en el caso de los morteros una mejora sustancial en cuanto a la aislación térmica. Además, el TM presenta un potencial interesante en hormigones drenantes cuando se utiliza como único agregado.

La incorporación del TW en mezclas cementíceas es una alternativa sostenible para su disposición final. Su uso como MCS no sólo genera menos emisiones de CO_2, sino que la sustitución de hasta 5%, que aumenta mínimamente la demanda de agua, no provoca cambios en la cinética de las reacciones y la resistencia mecánica de los morteros sólo se reduce hasta un 5%.

Las mezclas que incorporan AH, TMm, TM, CAT y TW presentan dificultades en cuanto a su trabajabilidad, lo que repercute negativamente en su resistencia mecánica. Por ello, es fundamental desarrollar estrategias que mejoren esta propiedad para garantizar un comportamiento estructural adecuado.

Es importante resaltar que, en un contexto global de creciente preocupación por el cambio climático y la escasez de recursos, el estudio y la correcta gestión de los residuos industriales se convierten en un factor clave para la protección del medio ambiente. La implementación de tecnologías que favorezcan la reutilización y valorización de estos materiales beneficia a la reducción de la contaminación, abre nuevas posibilidades para el desarrollo de soluciones innovadoras y sostenibles en la industria de la construcción.

A modo de resumen se detalla en la Figura 1 un cuadro comparativo de los resultados obtenidos con los diferentes residuos estudiados.

	AH	TM	CAT	TW
¿ESTABILIZADO?	✓	✓	✓	✓
USO EN MATRICES CEMENTÍCEAS	Reemplazo del agregado fino	TMm como MCS y TM en reemplazo del agregado fino	Como MCS	Como MCS
SUSTITUCIONES ANALIZADAS	25, 35, 50 y 100%	15, 25 y 30% de TMm 50, 75 y 100% de TM	15 y 25%	2.5, 5, 10 y 15%
POSIBLES APLICACIONES	Morteros y hormigones de baja exigencia estructural	Usos no estructurales con ventajas térmicas, drenantes y atenuación de RAS	Morteros con aporte de resistencia y atenuación de la RAS	Morteros de muy baja exigencia estructural
¿CUMPLE NORMATIVA AMBIENTAL?	✓	✓	✓	✓

Figura 1. Cuadro comparativo de los resultados

7.2 RECONOCIMIENTO A LA INVESTIGACIÓN DESARROLLADA

Como resultado del trabajo de investigación desarrollado durante la realización de esta tesis doctoral, se han generado diversas contribuciones científicas, que incluyen publicaciones en revistas, presentaciones en congresos nacionales e internacionales, así como la obtención de becas y premios. A continuación, se detallan los trabajos publicados en el marco de esta investigación:

- "Circular Economy Approach: Recycling Toner Waste in Cement-Based Construction Materials". Peralta Ring, R., Cordoba, G., Delbianco, N., Priano, C., Rahhal, V. (2024). Sustainability, 16 (11), 4707. https://doi.org/10.3390/su16114707
- "Final Disposal of Molecular Sieves in Cement Mortars". Peralta Ring, R., Priano, C., Rahhal, V. (2024). In: Banthia, N., Soleimani-Dashtaki, S., Mindess, S. (eds) Smart & Sustainable Infrastructure: Building a Greener Tomorrow. ISSSI 2023. RILEM Bookseries, vol 48. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-53389-1_14
- "Incorporación de suelos contaminados con hidrocarburos en morteros cementíceos". R. Peralta Ring, N. Delbianco, C. Priano. Revista Argentina de Ingeniería, 10 (19), (2022), pp. 55-59. ISSN 2314-0925.
- "Reutilización de un residuo industrial en matrices cementiceas". Peralta Ring, R., Delbianco, N., Priano, C. 31° Jornadas de Jóvenes Investigadores, 6 al 8 de noviembre de 2024, Montevideo, Uruguay.
- "Utilización de tamices moleculares molidos como puzolana para inhibir la reactividad de un agregado fino". Peralta Ring, R., Bornoud C., Delbianco, N., Priano, C., Rahhal, V., XI Congreso Internacional y 25° Reunión Técnica, 9 al 13 de septiembre de 2024, Córdoba, Argentina.
- "Estudio de hormigones drenantes con la utilización de tamices moleculares". Verney, J., Enriquez, I., Peralta Ring, R. V Jornadas Nacionales de Ingeniería y Sociedad, 23 y 24 de mayo de 2024, Bahía Blanca, Argentina.
- "Estudio preliminar de la utilización de tamices moleculares en hormigones drenantes". Rocío Peralta Ring, Juan Verney, Ignacio Enríquez, Carla Priano, Viviana Rahhal. III Jornadas de Jóvenes Investigadores en Tecnología del Cemento y el Hormigón, 2 y 3 de noviembre de 2023, Bahía Blanca, Argentina.

- “Incorporación de residuos de catalizadores en matrices cementiceas”. R. Peralta Ring, N. Delbianco, C. Priano. IV Congreso de Energías Sustentables, 15 al 17 de Marzo de 2023, Bahía Blanca, Argentina.
- “Estudio de la conductividad térmica de morteros con la incorporación de tamices moleculares”. R. Peralta Ring, N. Delbianco, C. Priano, J.M. Moro. X Congreso Internacional y 24° Reunión técnica “Ingeniera Eugenia Valente”, 31 de octubre al 4 de noviembre de 2022, Buenos Aires, Argentina.
- “Estudio de factibilidad de uso de residuos industriales en morteros cementíceos”. R. Peralta Ring. Seleccionado para ser presentado en la XXVIII Jornada de Jóvenes Investigadores JJI 2021 de la AUGM, Universidad de Santiago de Chile, 10 a 12 de noviembre de 2021.
- “Incorporación de tamices moleculares molidos en morteros”. R. Peralta Ring y C. Priano. II Jornadas de Jóvenes Investigadores en Tecnología del Cemento y el Hormigón, 14 y 15 de octubre de 2021, plataforma virtual.
- “Incorporación de suelos contaminados con hidrocarburos en morteros cementiceos”. R. Peralta Ring, N. Delbianco, C. Priano. 5° Congreso Argentino de Ingeniería, 3° Congreso Latinoamericano de Ingeniería y 11° Congreso Argentino de Enseñanza de la Ingeniería. CADI/CLADI CAEDI 2021. 5 a 7 de octubre de 2021, CABA, modalidad online. ISBN (edición digital) 978-987-88-1872-6. Trabajo seleccionado para ser publicado en la Revista Argentina de Ingeniería (RADI), publicación científica del Consejo Federal de Decanos de Ingeniería (CONFEDI).
- “Estudio de factibilidad de la utilización de tamices moleculares en mezclas cementiceas”. R. Peralta Ring, C. Priano, N.F. Ortega. IX Congreso Internacional y 23ª Reunión Técnica de la Asociación Argentina de Tecnología del Hormigón, 4 al 6 de noviembre de 2020, La Plata, Argentina. ISBN (edición digital) 978-987-47035-2-1, pp 213-220.
- “Final disposal of toner waste in cement mortars”. R. Peralta Ring, C. Priano, N.F. Ortega. 18th LACCEI Latin American and Caribbean Consortium of Engineering Institutions, International Multi-Conference for Engineering, Education, and Technology. 29 al 31 de julio de 2020, Virtual Edition.
- "Relevamiento de residuos industriales factibles de reciclar para sus usos en

hormigones". R. Peralta Ring, N. Ortega, C. Priano. IV Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología Ambiental, 2 al 5 de diciembre de 2019, Florencio Varela, Argentina. ISBN (edición digital) 978-987-46096-4-9.

Las ayudas recibidas fueron:

- Beca para la presentación y exposición de trabajo en las 31° Jornadas de Jóvenes Investigadores de AUGM en Montevideo, 6 al 9 de noviembre de 2024.
- PhD TRAVEL GRANT para la presentación y exposición de trabajo en 77th RILEM Annual Week en Vancouver, 4 al 8 de septiembre de 2023.
- Beca para asistir y participar en "Construccion sostenible e inclusiva: talleres practicos", organizado por el Instituto Eduardo Torroja y Agencia Española de Cooperación Internacional para el Desarrollo, 17 al 23 de abril de 2023.
- Beca para realizar una estancia de investigación mediante el Programa ESCALA de posgrado AUGM en la Facultad de Ingeniería UDELAR, Montevideo, agosto a octubre de 2022.

Además, el tema de la tesis doctoral fue premiado por el Puerto de Bahía Blanca en el Smart Port Lab Challenge 2024, un concurso orientado a buscar proyectos que posean soluciones innovadoras a problemáticas actuales y que impacten en el sector industrial local. Esta investigación aporta una solución estratégica para la ciudad de Bahía Blanca y sus alrededores, ya que la localidad cuenta con un polo petroquímico de gran relevancia que alberga diversas industrias generadoras de residuos, lo que hace que la búsqueda de alternativas para su valorización y reutilización en el sector de la construcción sea especialmente relevante, no sólo para reducir el impacto ambiental, sino también para fomentar la sostenibilidad y el desarrollo económico en la región. Parte de esta investigación en cuanto al estudio sobre los tamices moleculares, ha permitido la formalización de un convenio de colaboración entre la empresa Transportadora de Gas del Sur (TGS) y el equipo de investigación, para analizar la viabilidad práctica del proyecto y su posible implementación a gran escala.

7.3 PROPUESTAS PARA FUTUROS TRABAJOS

Como línea de investigación futura, se propone estudiar la incorporación de diversos residuos derivados de procesos de filtrado industrial, con el objetivo de explorar la viabilidad de integrar una variedad de desechos en matrices de hormigón, buscando

establecer un equilibrio entre las características y propiedades de estos residuos. En este contexto, se pretende analizar residuos de diferentes tipos de sistemas filtrantes, que hayan cumplido su vida útil en procesos industriales de adsorción y/o remoción de especies no deseadas.

Dentro del convenio con la empresa TGS, se escala el estudio realizado en esta tesis doctoral y se proyecta el desarrollo de prototipos de hormigón incorporando tamices moleculares, adaptados a las aplicaciones específicas de uso, con el fin de evaluar su viabilidad y rendimiento. Se analiza también, la sostenibilidad de los hormigones propuestos, considerando los impactos generados en el ciclo de vida y su lineamiento con los Objetivos de Desarrollo Sostenible establecidos por la Asamblea General de las Naciones Unidas.