MODIFICACIÓN DE LA MORFOLOGÍA DE LA CENIZA DE CASCARILLA DE ARROZ POR MOLIENDA DE ALTA ENERGÍA Y SU EFECTO EN LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS DE PASTAS DE CEMENTO PORTLAND ADICIONADAS

M. Ospina[1], R.M. de Gutierrez[1], S. Delvasto[1], J. Monzó[2], M.V. Borrachero[2], J. Payá[2]*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (2): 577-584

MODIFICACIÓN DE LA MORFOLOGÍA DE LA CENIZA DE CASCARILLA DE ARROZ POR MOLIENDA DE ALTA ENERGÍA Y SU EFECTO EN LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS DE PASTAS DE CEMENTO PORTLAND ADICIONADAS

M. Ospina[1], R.M. de Gutierrez[1], S. Delvasto[1], J. Monzó[2], M.V. Borrachero[2], J. Payá[2]*

1: Grupo de Materiales Compuestos, CENM, Universidad del Valle. Cali, Colombia.
2: Grupo de Investigación en Química de los Materiales de Construcción. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España

** E-mail: michelospina@hotmail.com*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008

Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

Las **adiciones** puzolánicas de alta superficie específica como la ceniza de cascarilla de arroz (CCA) modifican el comportamiento en estado fresco de los materiales cementicios adicionados, dificultando la incorporación de este tipo de adiciones sin la utilización de algún tipo de aditivo plastificante. En este artículo se muestra como al modificar las propiedades morfológicas de dos tipos de CCA con diferente nivel de amorficidad a través de molienda convencional en un molino de bolas y por molienda de alta energía en un molino de atrición, se puede reducir el efecto de la incorporación de CCA en las propiedades reologicas de las pastas adicionadas. Se estudiaron los aspectos geométricos de las partículas utilizando granulometría laser y microscopía electrónica, adicionalmente se midió el esfuerzo de fluencia y viscosidad en pastas de cemento adicionadas con un 10% de CCA, encontrando una modificación importante en las constantes reologicas de estas pastas. Lo anterior, manifiesta la importancia de la transformación por vía mecánica de la superficie de la CCA y viabiliza la posibilidad de utilizar en la industria de la construcción este residuo agroindustrial.

Palabras Claves: *de cascarilla de arroz, Propiedades reológicas, Puzolanas*

Abstract

Pozzolanic Additions with high specific surface as rice hush ash (RHA) modifies the behaviour of fresh blended cementitious materials, being difficult to mix those cements without the use of plasticizers. This article shows that the modification of the morphological properties of two types of RHA with different level of amorphous silica through milling in a conventional ball mill and for grinding in a high energy attrition mill can reduce the effect of incorporation of RHA on rheological properties of the blended portland cement pastes. The geometric aspects of particle size distribution were observed by laser granulometry and by electronic microscopy. Additionally, it was measured the yield stress and the viscosity of a cementitious paste added with 10% of RHA, finding a significant change in the rheological constants. This finding shows the importance of mechanics transformation of the RHA surface to make feasible the use in the construction industry of this agro-industrial waste.

Keywords*: Rice husk ash, rheological properties, Pozzolan*

1. INTRODUCCION

La cascarilla de arroz es un subproducto agroindustrial de difícil disposición siendo comúnmente utilizado como combustible dejando como residuo las cenizas[1-3]; según las condiciones de quema estas cenizas pueden contener un alto contenido de sílice amorfa por lo que resulta interesante la utilización de estas como puzolana en el concreto basado en cemento Portland [4-**6**]. La utilización de la ceniza de cascarilla de arroz (CCA) como adición puzolánica ayuda a reducir el impacto ambiental causado por la producción del cemento, en la medida que permite el reemplazo parcial de este en los materiales cementícios.

La ceniza obtenida al quemar completamente la cascarilla corresponde al 17.8% de la masa original [7], contiene aproximadamente un 95% de SiO2, el 5% restante corresponde a trazas de diferentes

óxidos principalmente K_2O [8-11]. La superficie específica es una propiedad importante en la CCA, debido a la estrecha relación que tiene con el porcentaje de sílice amorfa, la reactividad y el tamaño de partícula [12]. La obtención, bajo condiciones controladas, de este material no es sencilla, debido a la baja densidad de la cascarilla y a la necesidad de gasificar el 80% de la materia orgánica. Esto obliga a diseñar procesos que garanticen la obtención de una ceniza altamente amorfa sin sacrificar la rentabilidad, también se requiere modificar mecánicamente la morfología de estas cenizas ya que su origen orgánico genera partículas irregulares y porosas [13, 14] que pueden afectar procesos posteriores. Al respecto aun existen dificultades para su desarrollo industrial como adición puzolánica en el cemento Pórtland [15]. Un aspecto importante a estudiar es la reología de los materiales de cemento Pórtland adicionados con CCA, de manera que se pueda establecer las condiciones óptimas de obtención de estas cenizas.

En este trabajo se han producido cenizas con diferentes características de amorfidad y morfología, utilizando diferentes procedimientos térmicos y mecánicos y se evalúa el efecto de estas modificaciones en las propiedades reológicas de pastas cementicias adicionadas.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales utilizados

Cemento

El cemento utilizado es un cemento Portland CEM I-52.2R (Normativa Europea) cuya composición se puede observar en la tabla 1.

Tabla 1. Composición química del cemento utilizado

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	PF
22.05	5.44	3.64	62.53	2.43	3.75	1.42	1.6

Ceniza de cascarilla de arroz (CCA)

Se utilizó dos tipos de CCA. La primera, denominada CCA amorfa (A), se obtuvo a partir de un tratamiento termoquímico que garantiza en un gran porcentaje la conservación de la estructura amorfa de la sílice; la segunda, denominada CCA cristalina (C), se obtuvo a temperaturas mayores de 700°C, temperatura en la que empieza la transformación de la ceniza de amorfa a cristalina. Posteriormente las cenizas obtenidas fueron sometidas a un tratamiento mecánico de conminución utilizando dos sistemas de molienda diferentes: una molienda simple de baja energía en un molino de bolas de alúmina convencional y una molienda de alta energía en un molino de atrición. En la tabla 2 se presenta la codificación asignada a cada una de las cenizas obtenidas por estos procedimientos descritos.

Tabla 2. Codificación de las CCA utilizadas.

	Molienda de Baja energía (1)	*Molienda de Alta energía (2)*
CCA amorfa (A)	A1	A2
CCA cristalina (C)	C1	C2

A cada una de estas cenizas se les determinó: el tamaño y distribución de partículas utilizando un equipo de granulometría láser Mastersizer 2000 de Malvern Instrument y sus características morfológicas utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM).

2.2 Preparación de Mezclas y Ensayos

Se prepararon, para cada tipo de las muestras de ceniza incluidas en la Tabla 2, pastas de cemento Pórtland (Tabla 1) adicionadas en un 10% de CCA como reemplazo del cemento, utilizando en todos los casos una relación agua cemento constante de 0,45. Posteriormente se evalúo el efecto de la incorporación de estas adiciones en las propiedades reologicas de las pastas utilizando para estas mediciones un viscosímetro rotacional.

3. RESULTADOS Y ANALISIS

3.1 Granulometría

En las figuras 1 y 2 se puede observar el efecto que tiene la molienda en las cenizas de tipo amorfo, encontrando una reducción del tamaño de partícula de 10,10μm (obtenido en el molino de bolas de baja energía) a 7,74 μm (obtenido en el molino de atrición), también se puede observar que la distribución en ambos casos es monomodal.

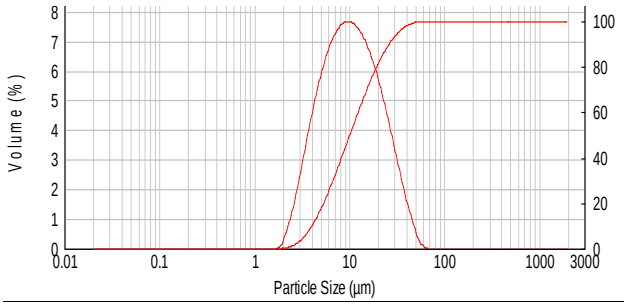


Figura 1. Dispersión granulométrica de la ceniza A1 (Tamaño medio 10,10 µm)

En las figuras 3 y 4 se puede observar el efecto que tiene la molienda en las cenizas cristalinas, a diferencia de lo que se observa en las cenizas amorfas, la variación del tamaño medio de la ceniza cristalina debido a los diferentes tipos de molienda no es significativo, ya que el tamaño medio de partícula pasa de 7,55 µm (obtenido en el molino de bolas) a 7,49 µm (obtenido en el molino de atrición), también se puede observar que la distribución en ambos casos es bimodal.

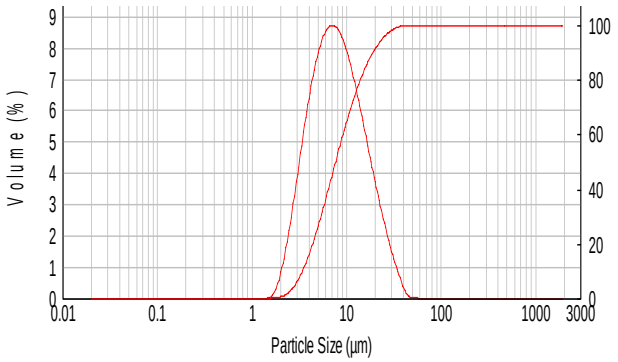


Figura 2. Dispersión granulométrica de la ceniza A2 (Tamaño medio 7,74 µm)

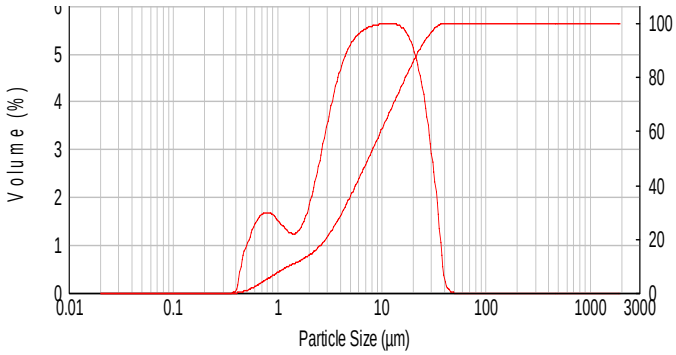


Figura 3. Dispersión granulométrica de la ceniza C1 (Tamaño medio 7,55 µm)

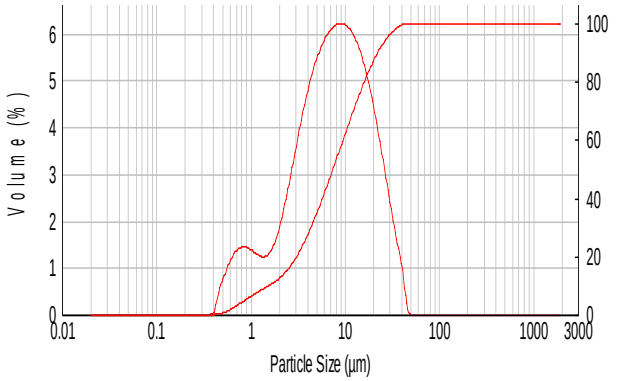


Figura 4. Dispersión granulométrica de la ceniza C2 (Tamaño medio 7,49 µm)

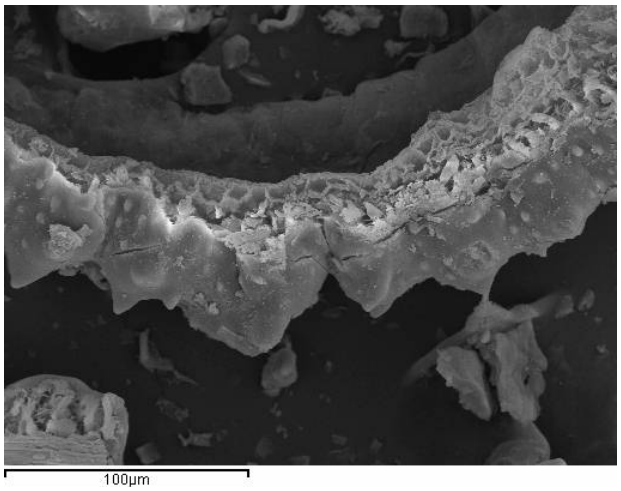
3.2 Microscopía Electrónica

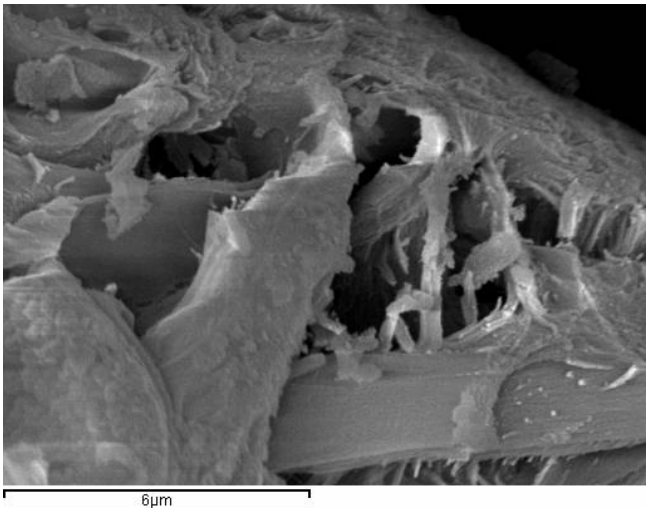
A través de microscopía electrónica se puede observar la diferencia superficial entre las cenizas amorfas y cristalinas, así como el efecto que tiene los diferentes tipos de molienda en estas cenizas.

En la figura 5 se ve el efecto de la temperatura de obtención en la textura superficial de las partículas, encontrando que en el caso de las partículas cristalinas esta superficie es lisa y la porosidad es reducida debido a la sinterización causada por el contenido de álcalis en la cascarilla de arroz y las altas temperaturas de obtención.

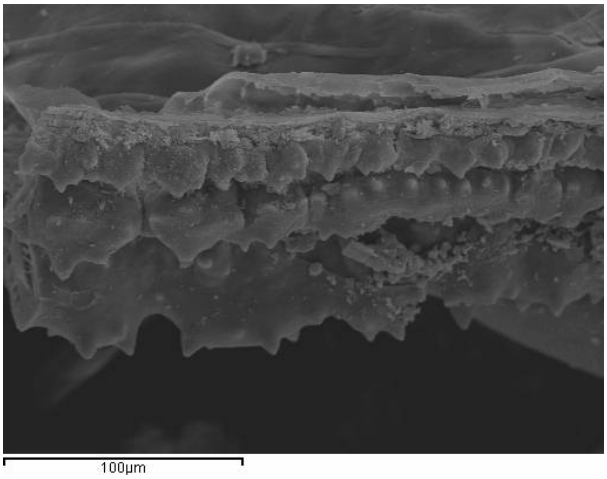
En la figura 6 se pueden observar los diferentes tipos de partículas obtenidos luego de los procesos de conminución de los diferentes tipos de CCA, encontrando que el proceso de molienda de baja energía no logra destruir completamente la morfología de las partículas de ceniza originales, se puede ver en las cenizas de tipo amorfo que con la molienda de baja energía se obtiene una gran variedad en la naturaleza de las partículas, encontrándose formas aciculares, redondeadas y formas aserradas, a diferencia de las partículas cristalinas que bajo este tipo de molienda presentan partículas angulosas con baja relación de aspecto. Adicionalmente se puede observar en la figura 6 como la molienda de alta energía logra destruir completamente la variedad de formas presentes en la ceniza amorfa reducida debido a la sinterización causada por el contenido de álcalis en la cascarilla de arroz y las altas temperaturas de obtención.

CCA Amorfa (A)





CCA Cristalina (C



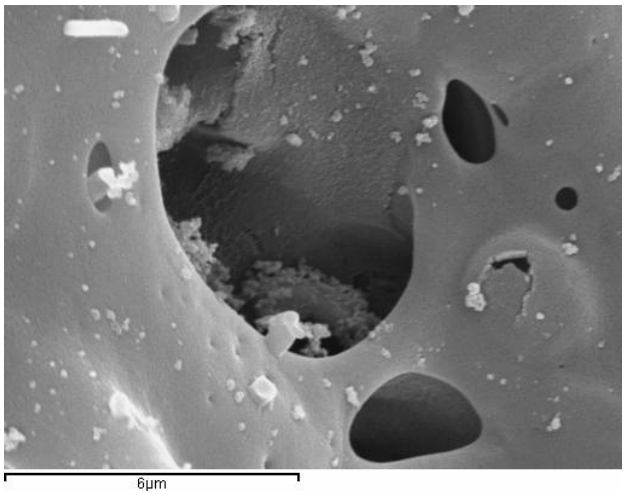


Figura 5. Superficie de una partícula de CCA sin molienda con diferente nivel de amorficidad.

En la figura 6 se pueden observar los diferentes tipos de partículas obtenidos luego de los procesos de con minución de los diferentes tipos de CCA, encontrando que el proceso de molienda de baja energía no logra destruir completamente la morfología de las partículas de ceniza originales, se puede ver en las cenizas de tipo amorfo que con la molienda de baja energía se obtiene una gran variedad en la naturaleza de las partículas, encontrándose formas aciculares, redondeadas y formas aserradas, a diferencia de las partículas cristalinas que bajo este tipo de molienda presentan partículas angulosas con baja relación de aspecto. Adicionalmente se puede observar en la figura 6 como la molienda de alta energía logra destruir completamente la variedad de formas presentes en la ceniza amorfa.

En la figura 7 se presenta un acercamiento de las partículas estudiadas, encontrando que con un proceso de molienda de baja energía no se destruye las estructuras de origen orgánico presentes, pero que el proceso de alta energía modifica efectivamente esta condición, siendo destacable el efecto de esfericidad de la partícula cristalina

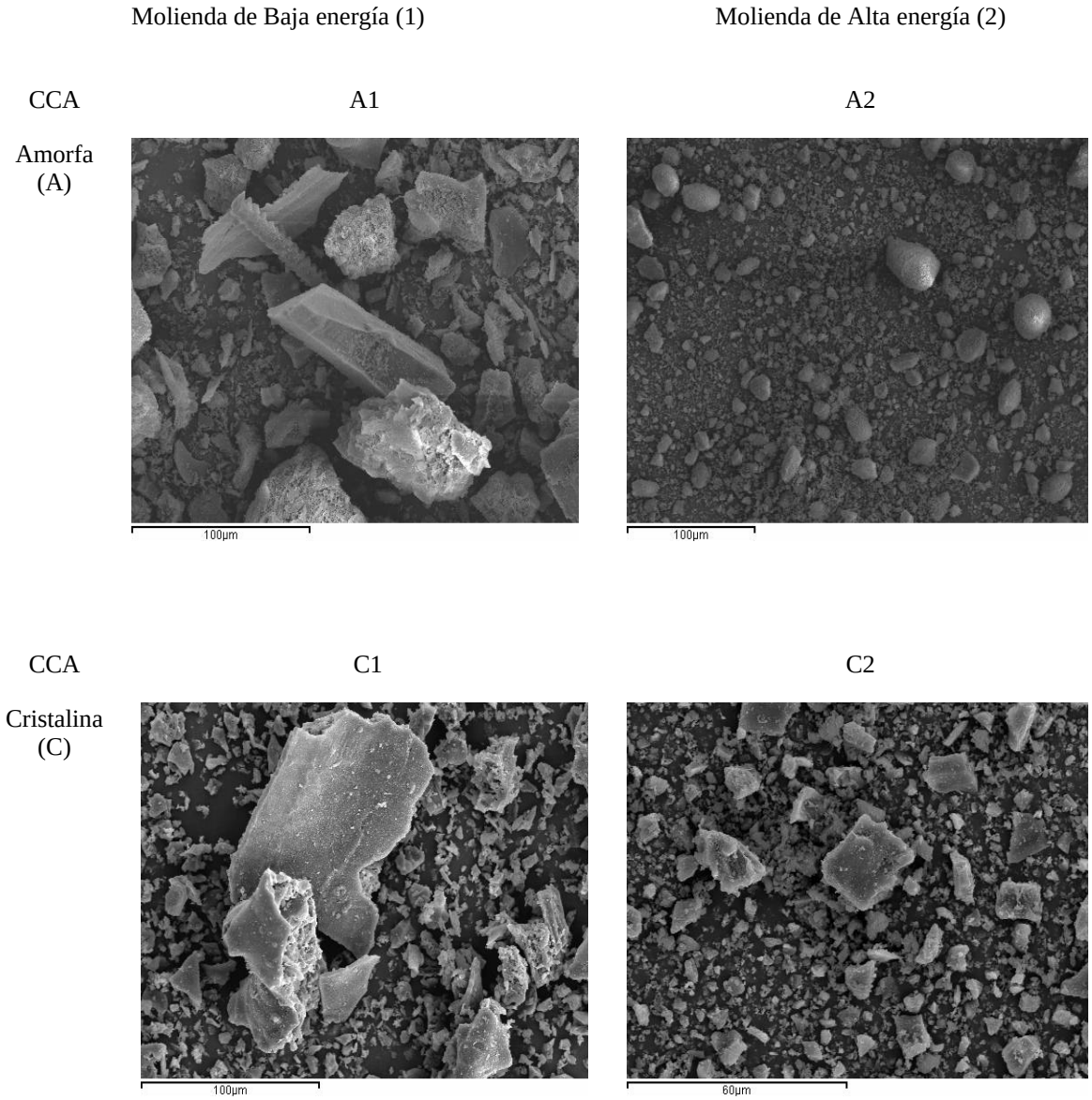


Figura 6. Tipos de partículas obtenidas

formada por planos tangenciales, por el contrario el proceso de modificación de las partículas amorfas por molienda de alta energía permite la obtención de partículas efectivamente redondeadas. Se debe destacar la naturaleza de la transformación morfológica de las partículas, donde resulta evidente que las partículas cristalinas sufren un proceso de fractura, evidenciando su fragilidad. Este fenómeno se ve favorecido por mecanismos de impacto, por el contrario las partículas amorfas, sufren un proceso de aplastamiento plástico o dúctil, favorecido por la fricción.

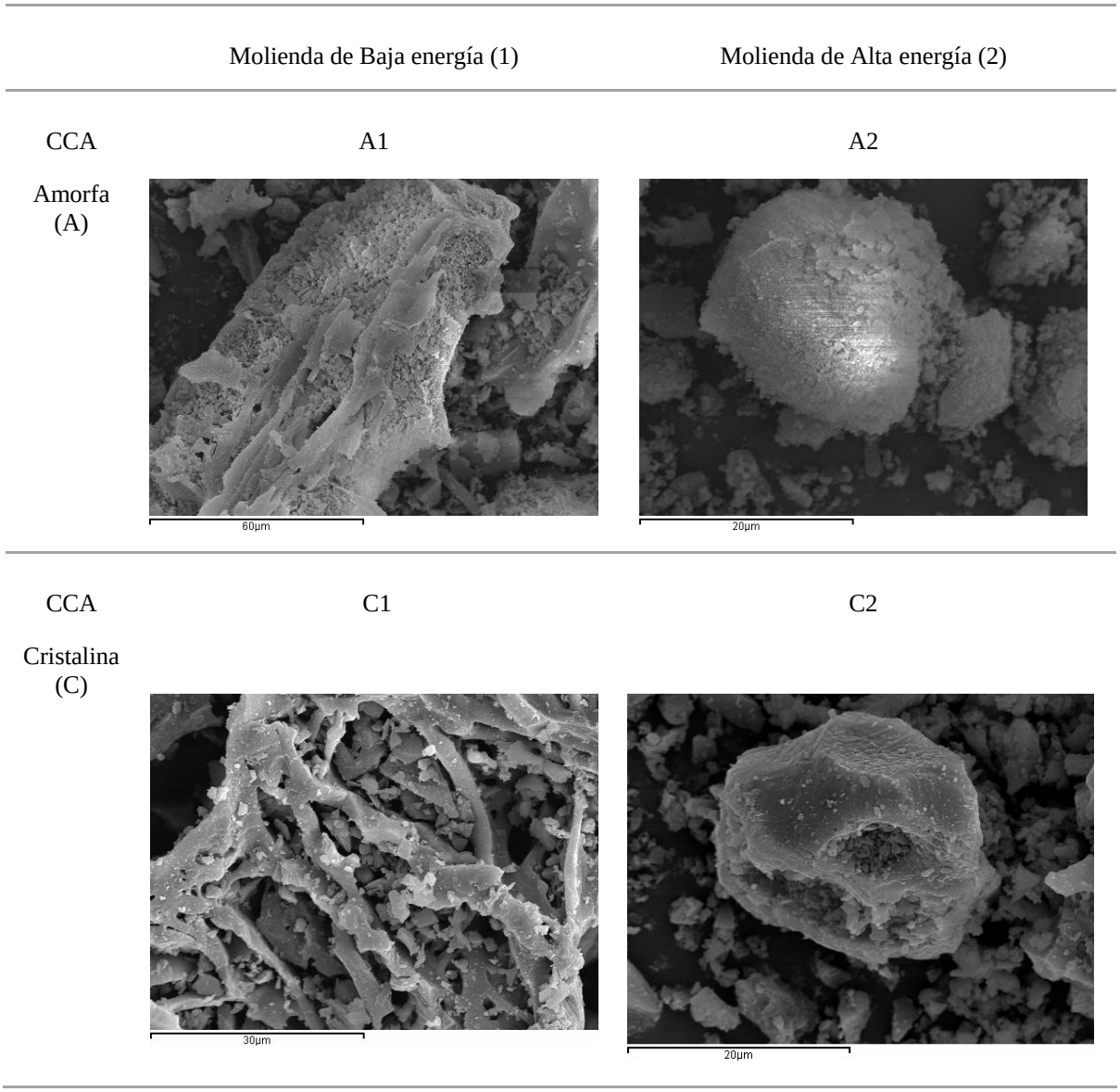


Figura 7. Morfología de algunas partículas obtenidas

3.3 Reología

Se evalúo el efecto de la adición de los diferentes tipos de CCA en las propiedades reologicas de pastas de cemento adicionadas con un 10% de reemplazo de cemento por CCA, encontrando que las diferentes condiciones de obtención de la CCA tienen un efecto importante en las propiedades reologicas de las pastas adicionadas, en la figura 8 se presenta el gráfico de esfuerzo vs velocidad de corte, en este se puede observar el comportamiento de las pastas adicionadas, aunque el comportamiento no corresponde a un modelo puramente Bingham, se puede hacer una aproximación a este modelo, especialmente para poder calcular el esfuerzo de fluencia, también se modelaron los modelos Bingham modificado y el Casson, los modelos utilizados para determinar las constantes reologicas se describen en la tabla 3.

En la figura 8 y en la tabla 4 se presenta la variación del esfuerzo con la velocidad de corte, encontrando un incremento del esfuerzo inicial de fluencia en todas las pastas adicionadas, este comportamiento es similar al observado con la viscosidad (figura 9), siendo mayor el esfuerzo en las pastas adicionadas con cenizas amorfas.

En el grafico de la figura 9 y en la tabla 4 se observa que las pastas presentan un comportamiento

adelgazante, también se puede observar como todas las adiciones utilizadas aumentan la viscosidad de las pastas, aunque a altas velocidad de cizallamiento las pastas adicionadas con CCA cristalina exhiben menor viscosidad que la pasta sin adición, las partículas amorfas generan mayor viscosidad en las pastas que las partículas cristalinas, siendo las cristalinas las que menos modifican el comportamiento si se compara con el comportamiento de la pasta patrón. Adicionalmente se determina que la molienda de todos los tipos de CCA utilizando alta energía incrementa la viscosidad de las pastas adicionadas.

En la tabla 4 se encuentran los resultados de las constantes reologicas calculadas a partir de los diferentes modelos, también se presenta la bondad estadística del ajuste del modelo (sh^2) encontrando que el modelo que mejor describe el comportamiento de la pasta sin adición es el Casson, sin embargo en términos generales el modelo Bingham modificado se ajusta mejor al comportamiento de las pastas adicionadas, también se puede ver que en todos los modelos que la pasta adicionada con CCA, A2 no se ajusta adecuadamente.

Tabla 3. Modelos reológicos utilizados

Modelo	*Ecuación*	*Constantes*
Bingham	$\tau = \tau_0 + \mu_p \dot{\gamma}$	τ = Esfuerzo (Pa) τ_0 = esfuerzo de fluencia (Pa) μ_p = viscosidad plastica(Pa.s) c = constate insignificante μ_∞ = viscosidad aparente a alta velocidad de corte(Pa.s) $\dot{\gamma}$ = velocidad de corte (s^{-1})
Bingham Modificado	$\tau = \tau_0 + \mu_p \dot{\gamma} + c\dot{\gamma}^2$	
Casson	$\tau = \tau_0 + \mu_\infty \dot{\gamma} + 2(\sqrt{\tau_0 \mu_\infty})\sqrt{\dot{\gamma}}$	

Tabla 4. Constantes reológicas determinadas con diferentes modelos.

Modelo	*Bingham*			*Bingham Modificado*				*Casson*		
Mezcla	τ_0	μ_p	sh^2	τ_0	μ_p	c	sh^2	τ_0	μ_∞	sh^2
Patrón	7,984	0,695	2,590	6,299	0,852	-0,002	0,712	2,823	0,489	0,138
A1	14,955	0,783	17,969	10,048	1,239	-0,005	1,792	7,117	0,463	5,129
A2	23,332	0,694	43,101	16,375	1,341	-0,007	11,018	13,963	0,325	18,033
C1	11,253	0,572	14,110	6,916	0,975	-0,004	1,482	5,463	0,334	5,419
C2	13,052	0,616	8,715	9,954	0,904	-0,003	2,367	6,467	0,351	1,788

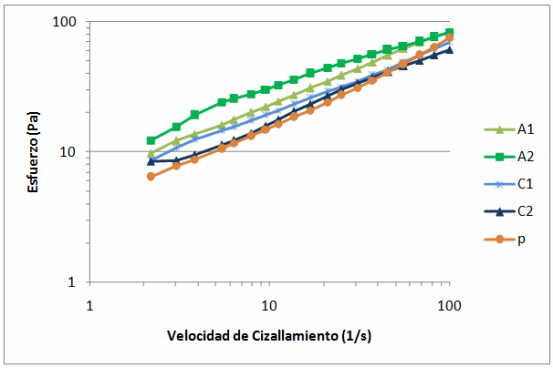


Figura 8. Variación del esfuerzo con la velocidad de cizallamiento

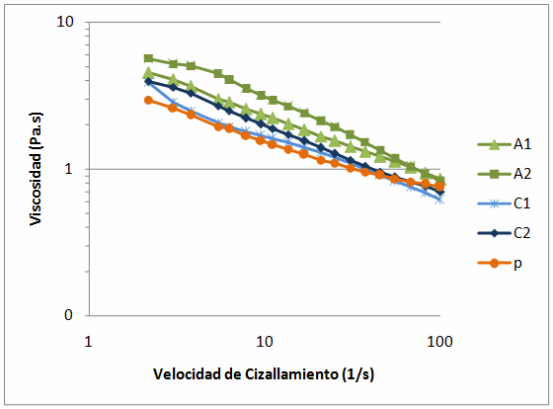


Figura 9. Variación de la viscosidad con la velocidad de cizallamiento.

4. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que:

La molienda de la CCA además de modificar la distribución granulométrica, altera significativamente su morfología, destruyendo la microestructura original en la fase orgánica.

La cristalinidad de las partículas de CCA modifica la respuesta de este material ante el proceso de molienda, presentando las partículas cristalinas un comportamiento frágil y las amorfas un comportamiento dúctil.

Las partículas de CCA amorfas incrementan notablemente el valor de las principales constantes reologicas medidas en pastas de cemento, por el contrario las partículas cristalinas afectan de manera menos significativa estas constantes, aproximándose al comportamiento de las pastas sin adición

Las partículas de CCA amorfas y cristalinas al ser molidas utilizando un molino de alta energía, incrementan el valor de las constantes reologicas de las pastas adicionadas, de manera particular las CCA cristalinas, que generan menores valores de esfuerzo a altas velocidades de corte.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1] J. Escalante. “Materiales alternativos al cemento portland” . Mexico: Unidad Saltillo del Cinestav. 2002.

[2] Cardona, B., Gomez, I. Obtención de fases del cemento utilizando desechos agrícolas e industriales. CIENCIA UANL / Vol. V, No. 2, Abril-Junio 2002.

[3] V.I.E. Ajiwe, C.A. Okeke, F.C. Akigwe A preliminary study of manufacture of cement from rice husk ash. En: Bioresource Technology, 73 (2000); pp. 37-39.

[4] Jose James, M. Subba Rao. Reactivity of rice husk ash. Cement and Concrete Research. Vol. 16, pp. 296-302, 1986

[5] S.K. Agarwal. Pozzolanic activity of various siliceous materials. Cement and Concrete Research. Vol. 36 (2006); pp 1735– 1739.].

[6] A. Salas, M. A. Ospina, S. Delvasto And R. Mejia. Study on the Pozzolanic Properties of Silica Obtained from Rice Husk by Chemical and Thermal Process. In: phys. stat. sol. (c) 4, No. 11, 4311–4318 (2007).

[7] J. V. Camargo, A. H. Restrepo. Caracterización Térmica y Estequiométrica de la Combustión de la Cascarilla de Arroz. En: Scientia Et Technica, No 24, (Mayo 2004); Utp. Issn 0122-1701.

[8] M. Nehdi, J. Duquette, A. El Damatty. Performance of rice husk ash produced using a new technology as a mineral admixture in concrete. In: Cement and Concrete Research 33 (2003); p. 1203–1210.

[9] R.V. Krishnarao, J. Subrahmanyam, T. Jagadish Kumar. Studies on the formation of black particles in rice husk silica ash In: Journal of the European Ceramic Society 21, (2001); p. 99-104.

[10] V.P. Della, I. Kühn, D. Hotza. Rice husk ash as an alternate source for active silica production In: Materials Letters 57 (2002); p. 818–821.

[11] Qingge Feng, H. Yamamichi, M. Shoya, S. Sugita. Study on the pozzolanic properties of rice husk ash by hydrochloric acid pretreatment. In: Cement and Concrete Research 34 (2004); p. 521–526.

[12] J. Payá, J. M. Monzó, M. V. Borrachero, L. M. Ordoñez. A Proposal Regarding the Denomination and use of Rice Husk Ash for its Standarization in Blended Cement. In IC-NOCMAT 2007. C-ICN02

[13] Byung-Dae Park, Seung Gon Wi, Kwang Ho Lee, Adya P. Singh,Tae-Ho Yoon, Yoon Soo Kim. Characterization of anatomical features and silica distribution in rice huskusing microscopic and micro-analytical techniques. Biomass and Bioenergy. Vol. 25 (2003); pp 319 – 327.

[14] R. Jauberthie, F. Rendell, S. Tamba, I. Cisse. Origin of the pozzolanic effect of rice husks. Construction and Building Materials. Vol. 14 (2000), pp. 419-423.

[15] M. Sanguinetti, Gauto O. “Incorporación de puzolana inconcretos de alto desempeño”, Departamento de Estabilidad - Facultad Ingeniería – UNNE, argentina, 2000.