

I.1-MÉTODO RÁPIDO DE CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE CONCRETO RECICLADO MEDIANTE MEB-EDS

E. Moreno Pérez^a, E. Salinas Rodríguez^a, J. Hernández Ávila^a, D. Mendoza Anaya^b, V. Rodríguez Lugo^a, E. Cerecedo Saenz^a, M. I. Reyes Valderrama^a, I. Rivera Landero^a

^aÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, C.P. 42184, Hidalgo

^bDepartamento de Tecnología de Materiales, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, La Marquesa, Ocoyoacac, México

* Autor de correspondencia: emp10000@hotmail.com

RESUMEN

En este trabajo se propone una metodología sencilla y rápida, para caracterizar químicamente muestras de concreto reciclado por medio de microanálisis de rayos X por dispersión de energías (o EDX, EDS, EDAX), considerando las limitaciones propias de la técnica y ciertas particularidades del material. Este estudio surge de la necesidad de optimizar tiempo y recursos en la caracterización química de gran cantidad de muestras de agregados de concreto reciclado en el análisis de residuos de la construcción y demolición. Cabe hacer mención, que es necesario conocer previamente los minerales presentes en el material reciclado, antes de sacar conclusiones del microanálisis cuantitativo el cual se considera complementario. El propósito de conocer el análisis químico elemental de distintas muestras de agregados reciclados, es determinar las relaciones atómicas Ca/Si, Al/Si, etc., datos que interpretados correctamente aportan información acerca de las propiedades del concreto reciclado. La secuencia de este método rápido de caracterización química de concreto reciclado es la siguiente: Muestreo, cuarteo, conminución de tamaño por medios manuales a $<75 \mu\text{m}$, secado a 100°C por 3 horas y análisis MEB/EDS. Los resultados obtenidos con esta metodología se estiman fiables y con un error estadísticamente aceptable.

Palabras Clave: Caracterización química, EDS, concreto reciclado, relación Ca/Si.

ABSTRACT

This paper presents a simple and rapid method to chemically characterize samples of recycled concrete by energy dispersive X ray analysis (or EDX, EDS, EDAX), considering the limitations of the technique and certain peculiarities of the material. This study arises from the need to optimize time and resources in the chemical characterization of large numbers of samples of recycled concrete aggregates in the analysis of construction and demolition waste. It should be mentioned, that it is necessary to know the minerals present in the recycled material before to draw conclusions from the quantitative

microanalysis which is considered complementary. The objective to know the elemental chemical analysis of various samples of recycled aggregates is to determine the atomic ratios Ca/Si, Al/Si, etc., data that interpreted correctly provides information about the properties of recycled concrete. The sequence of this rapid method of chemical characterization of recycled concrete is: sampling, quartering, size comminution by manual means to $<75 \mu$, dried at 100°C for 3 hours and EDS/SEM analysis. The results obtained with this methodology are estimated reliable and with an error statistically acceptable.

Keywords: Chemical caracterización, EDS, recycled concrete, Ca/Si.

1. INTRODUCCIÓN

El concreto reciclado puede definirse como aquel residuo de la construcción y demolición que ha sido transformado mediante un proceso de selección molienda y cribado en agregados reciclados, o más bien dicho en agregados pétreos con cementante [1].

En México los agregados reciclados de concreto (grava y arena) han sido estudiados solo desde el punto de vista físico (granulometría, contenido de humedad, compactación, etc.) [2], en contraste la caracterización química y mineralógica ha sido soslayada a pesar de la importancia que tiene la composición química en el comportamiento del concreto reciclado, cuando se usa en aplicaciones geotécnicas, tales como bases, terraplenes y rellenos o para elaborar concreto para construir banquetas guarniciones o plantillas, por ende este trabajo *es parte del esfuerzo por determinar si el concreto reciclado debe ser considerado solo como relleno inerte o es hasta cierto punto reactivo*, ya que el cementante o pasta de cemento adherido a los agregados contiene compuestos base calcio que pueden actuar como estabilizantes de suelos arcillosos.

En ese sentido, el presente reporte propone un método rápido de caracterización química de concreto reciclado, mediante la técnica de microanálisis de rayos x por dispersión de energías (o EDX, EDS, EDAX en ingles) en microscopia electrónica de barrido (MEB). Es apropiado mencionar que los acrónimos usados para describir la técnica, aunque son diferentes se refieren a la misma espectroscopia.

Las muestras de grava y arena recicladas usadas en este estudio han sido analizadas por difracción de rayos x previamente, y se han identificado de manera general los minerales presentes [3], no obstante es necesario un análisis elemental que permita conocer como varia la composición química de estos materiales con la granulometría y los procesos de reciclado, esto implica analizar gran cantidad de muestras, es así que el análisis EDS es una técnica conveniente para analizar de manera rápida y barata gran cantidad de muestras, tomando en cuenta que otras técnicas como espectroscopia de rayos x por dispersión de longitudes de onda (WDS) requieren muestras con mayor preparación, más tiempo de análisis, además que son menos accesibles.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

En la empresa Concretos Recicladados S.A. ubicada en Iztapalapa, Cd. de México, se obtuvieron 109.12 kg de grava reciclada y 126.37 Kg de arena reciclada, muestras que se recolectaron directamente de los montones procesados por la unidad móvil recicladora.

2.2 Cuarteo y preparación de las muestras

El cuarteo se realizó por el método manual de la Norma NMX C-170-ONNCCE-1997 [4], que consiste en homogeneizar la muestra, formar un cono y dividirla en cuartos, de los cuales se eliminan dos de los diagonalmente opuestos, de esta manera se mezcla y cuarteo sucesivamente el material restante hasta reducir la muestra al tamaño requerido, que en este caso fue 1.2 Kg. aproximadamente.

Las muestras representativas de agregados finos y gruesos reciclados, (arena y grava) se molieron manualmente en un metate o plancha de hierro hasta 100% menos malla no. 80 (0.177 mm), es importante señalar que la plancha de hierro debe limpiarse previamente con acetona para evitar la contaminación con otros minerales. Posterior a esta molienda preliminar se realizó nuevamente un cuarteo para reducir las muestras de 1.2 Kg a 30 gramos aproximadamente (fig. 1), estos polvos se molieron en un mortero de ágata hasta 100% $< 75 \mu$ (malla no. 200). Las muestras molidas se colocaron en charolas de aluminio y se secaron por 3 horas en una estufa de laboratorio a 100 °C.

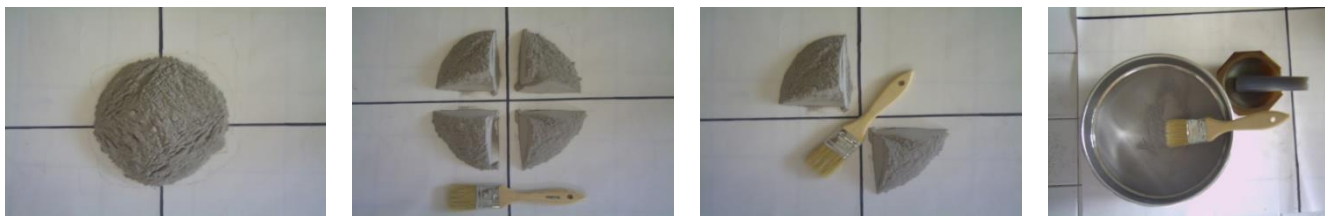


Figura 1. Secuencia del método manual de cuarteo y molienda de las muestras de agregados reciclados.

2.3 Microanálisis químico MEB-EDS

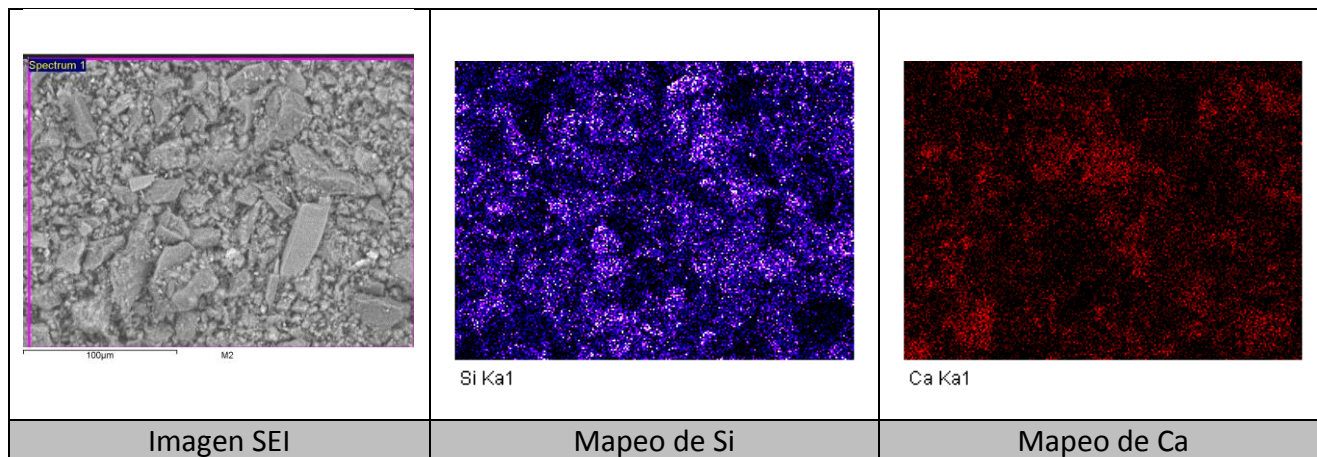
La composición química elemental se determinó mediante un microscopio electrónico de barrido de bajo vacío JEOL JSM5900LV, con detector EDAX marca OXFORD modelo 7274, usando un voltaje de 20 Kv. Los polvos secos se colocaron en portamuestras de aluminio formando una capa uniforme sin recubrir. Mediante la imagen de electrones secundarios se eligieron áreas con una distribución homogénea de la muestra y se ejecutaron rutinas cuantitativas con corrección ZAF sin estándar, se adquirieron los espectros EDS por duplicado junto con un mapeo de rayos X por 8 elementos (O, Na, Mg, Al, Si, K, Ca y Fe), con la finalidad de conocer la variación composicional.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se presentan los resultados del microanálisis químico elemental, en conjunto con el mapeo de rayos X y la imagen de electrones secundarios de los agregados reciclados (finos y gruesos).

Tabla 1. Análisis EDS de la muestra de arena reciclada.

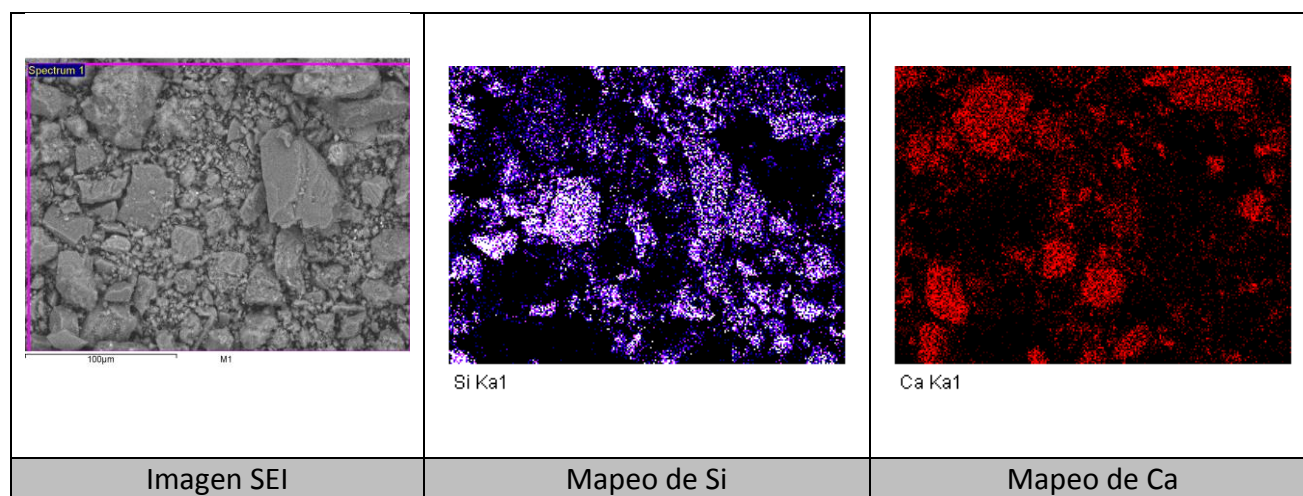
Microanálisis químico			Espectro EDS
Elemento	% en peso	% atómico	
O	56.28	71.52	
Na	1.82	1.61	
Mg	1.31	1.09	
Al	5.46	4.11	
Si	19.68	14.21	
K	1.24	0.64	
Ca	11.44	5.81	
Fe	2.77	1.01	
Total	100.00	100.00	

**Figura 2.** Imagen de electrones secundarios y mapeo de rayos X de la muestra de arena reciclada.

Es importante subrayar, que el propósito de este trabajo no es determinar la composición química del concreto reciclado, la cual ya fue reportada en otro artículo [3], sino validar el presente método como una herramienta confiable para caracterizar de manera rápida materiales reciclados para su mejor aprovechamiento, tomando en cuenta que *con el análisis cuantitativo elemental es posible determinar las relaciones atómicas Ca/Si, Al/Si entre otras*. De tal manera, que una relación Ca/Si superior a 0.7 [5] nos indicara que el concreto reciclado proviene de un concreto original denso y resistente, así mismo la dependencia de la relación Ca/Si con Al/Si nos aportara información acerca de la estabilidad termodinámica del material con respecto a la alcalinidad del material y a la disolución de las fases que contienen aluminio [6].

Tabla 2. Análisis EDS de la muestra de grava reciclada.

Microanálisis químico			Espectro EDS	
Elemento	% en peso	% atómico		
O	57.70	72.76		
Na	2.02	1.77		
Mg	0.57	0.48		
Al	5.11	3.82		
Si	18.52	13.31		
K	1.12	0.58		
Ca	13.23	6.66		
Fe	1.73	0.62		
Total	100.00	100.00		

**Figura 3.** Imagen de electrones secundarios y mapeo de rayos X de la muestra de grava reciclada.

3.1 Microanálisis de rayos x por dispersión de energías

En las tablas 1 y 2 se muestran los espectros adquiridos de las muestras arriba mencionadas, los cuales son similares entre si, en ellos se pueden observar señales intensas que corresponden a Ca y Si, igualmente se revelan con cierto traslape los picos del O, Al y Fe, además de las líneas de menor intensidad de los elementos traza Na, K y Mg.

Por otro lado, el microanálisis químico derivado de las intensidades corregidas de estos espectros, revela que los elementos predominantes en grava y arena recicladas son el oxígeno, el silicio y el calcio, además de aluminio en menor cantidad.

Ahora bien, para poder interpretar correctamente estos resultados como ya se dijo, es necesario recurrir al análisis de difracción de rayos X realizado previamente a estas muestras [3], las cuales contienen mayoritariamente minerales de rocas ígneas intermedias tales como cristobalita (cuarzo) y feldespatos (plagioclasas), además de calcita producto de la carbonatación de la pasta de cemento, de manera que dilucidando correctamente el microanálisis de rayos X (EDS), los porcentajes de silicio y el aluminio corresponderán a los agregados pétreos originales y el calcio a la pasta de cemento carbonatada.

En vista de lo anterior, es notable que el porcentaje atómico de calcio de la muestra de grava reciclada es mayor y el de silicio menor, con respecto a la muestra de arena (tabla 1 y 2), de donde se infiere que el agregado grueso posee mayor proporción de pasta de cemento adherida, esta interpretación resulta de gran utilidad si se toma en cuenta que a partir de datos de difracción no es posible evaluar diferencias en la composición química, por esta razón DRX y EDS se consideran técnicas complementarias.

Es de resaltar que con esta espectroscopia se obtiene una variación menor a 2% entre las mediciones de elementos mayoritarios de una misma muestra, lo cual implica un error estadísticamente aceptable.

Se considera que el microanálisis químico por EDS, es una técnica rápida comparada con WDS ya que se puede obtener el espectro completo (multi-elemental) de rayos X en pocos minutos, y con WDS es preciso girar el detector muy lentamente para captar la señal de rayos X para cada elemento, lo cual aumenta el tiempo de análisis y lo encarece extraordinariamente [7].

3.2 Imágenes de electrones secundarios y mapeo de rayos X

Las muestras de concreto reciclado no se recubrieron con oro aun siendo no conductoras, por esta razón se utilizó un microscopio electrónico de bajo vacío, para tener un microanálisis cuantitativo combinado con un sistema de imagen que permita relacionar la información química con los detalles morfológicos, más aun, se realizaron mapeos de rayos X para revelar la distribución elemental.

El mapeo de rayos X no es una técnica cuantitativa, sin embargo, las imágenes son fácilmente interpretables de manera visual y en este caso la caracterización química incluyó el mapeo, porque el objetivo es obtener análisis químicos muy cercanos a la composición real, por tanto, es ineludible realizar una interpretación adecuada [8], dicho de otra manera, el mapeo nos permite conocer la variación composicional y en este caso poder relacionar el análisis elemental con las imágenes. En esta investigación mediante los mapeos y las imágenes de electrones secundarios (SEI en inglés) podemos distinguir entre los agregados y la pasta de cemento, de manera que en los mapeos de la figura 2 y 3 se puede observar con claridad que las partículas ricas en Si tienen formas angulares y pertenecen a los agregados (cuarzo y plagioclasas) del mismo modo los fragmentos subredondeados ricos en calcio corresponden al cementante carbonatado, en este caso calcita.

Además es evidente que los mapeos son fieles al microanálisis cuantitativo, dado que en el agregado fino se ve mayor cantidad de silicio y menor proporción de calcio, situación contraria en la grava, que muestra una mayor definición y concentración de color en lo que respecta a los fragmentos de cementante (mapeo de calcio), con estos datos se confirma que el cementante adherido a la grava es de mayor calidad que el aglutinado en las arenas, todo esto parece comprobar que los agregados reciclados tienen una variación en la composición química de acuerdo a la calidad del concreto original adherido, a la granulometría y al proceso de reciclado, por lo tanto la caracterización química debería ser un estudio rutinario antes de aprovechar el concreto reciclado.

Considerando lo anterior, se propone que un agregado reciclado enriquecido de calcio (más alcalino) sea utilizado preferentemente para una aplicación geotécnica y, por el contrario, una muestra con poco calcio sea usada para mezclar concreto debido a que contiene poco cementante adherido, lo anterior a reserva de determinar una relación Ca/Si que defina hasta qué punto el concreto reciclado es apropiado para cada aplicación.

Antes de concluir, es prudente aclarar que aunque en el programa del equipo se ejecutan rutinas cuantitativas, en realidad se trata de buenos análisis semicuantitativos, o en todo caso fingerprints, debido a que las muestras (polvos) no son planas ni homogéneas por tanto no cumplen los requisitos para un análisis cuantitativo [8], sin embargo, la información que aporta este análisis EDS es útil y se pueden obtener conclusiones validas, teniendo en cuenta que estos resultados son convenientemente cercanos a los anticipados por difracción de rayos X.

Habría que decir también, que la discusión y recomendaciones vertidas en este reporte acerca de la técnica EDS en concreto reciclado, aplican de la misma manera para un microscopio electrónico convencional (alto vacío), pero con la salvedad de que no se obtendrán imágenes SEI adecuadas sin recubrimiento de oro.

4. CONCLUSIONES

Se concluye que, usando una estrategia apropiada al contexto analítico, la técnica EDS es una herramienta efectiva para la caracterización química de concreto reciclado (grava y arena), ya que aun cuando el microanálisis químico sea solo una aproximación a la composición real, la información es útil para refinar el conocimiento de los agregados reciclados y poder aprovecharlos de acuerdo a su composición química.

Se considera que la técnica EDS es la más conveniente para el análisis químico de concreto reciclado por el costo y disponibilidad de equipo, pero sobre todo por la rapidez del análisis, el cual puede adquirirse en pocos minutos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares por las facilidades otorgadas para desarrollar la experimentación en sus instalaciones.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Norma Ambiental NADF-007-RNAT-2013, que establece la clasificación y especificaciones de manejo para residuos de la construcción y demolición, en el Distrito Federal.
- [2] C.J. Rivera-Mera, Análisis de impacto ambiental por la inadecuada disposición de residuos de la construcción y demolición en el Valle de México y propuestas de solución, Tesis de Doctorado, Facultad de Ingeniería UNAM, México D.F., (2007).
- [3] E. Moreno, E. Salinas, J. Hernández, Y. Rangel, E. Cerecedo, A. Arenas e I. Rivera: Caracterización química, mineralógica y granulométrica de agregados reciclados provenientes de residuos de la construcción y demolición de la Cd. de México. Investigación no publicada (2016).

- [4] Norma Mexicana NMX C-170-ONNCCE-1997. Agregados-Reducción de las muestras de agregados obtenidos en el campo al tamaño requerido de las pruebas.
- [5] Y. Song, C. Guo, J. Qian, T. Ding: *Construction and Building Materials*, 2015, vol. 83, pp. 139.
- [6] E. L'Hopital, B. Lothenbach, D.A. Kulik, K. Scrivener: *Cement and Concrete Research*, 2016, vol. 85, pp. 118.
- [7] J. C. Melgarejo, J. Proenza, S. Gali y X. Llovet: *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, Vol. 62, No. 1, 2010, pp. 1-23.
- [8] A. J. Garratt-Reed and D. C. Bell: *Energy-Dispersive X Ray Analysis in the Electron Microscope*, BIOS Scientific Publishers Ltd., Oxford 2003.