

Cementos alcalinamente activados a base de zeolitas naturales

Parra C.⁽¹⁾, Bermúdez J. Ing.⁽²⁾

Facultad de Ingeniería en Mecánica y Ciencias de la Producción

Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL)

Campus Gustavo Galindo, Km. 30.5 vía Perimetral

Apartado 09-01-5863. Guayaquil, Ecuador

cparra@espol.edu.ec⁽¹⁾

jbermude@espol.edu.ec⁽²⁾

Resumen

En el presente trabajo dos tipos de zeolitas naturales de la costa ecuatoriana fueron utilizadas para formar cementos alcalinamente activados. Una solución de hidróxido de sodio y agua desionizada activó la reacción. Una relación sólido/líquido de 0,3 se mantuvo constante en todas las mezclas. La parte sólida de la mezcla fue formada por la zeolita y el activador alcalino. Dos diferentes proporciones zeolita-activador (75-25% y 85-15%) se prepararon para formar las muestras para las pruebas de resistencia a la compresión, siguiendo el método estándar de la norma ASTM C109/C109M. Las mezclas que cumplieron con las condiciones de flujo, de acuerdo a la norma ASTM C1437, fueron curadas durante 7, 14 y 28 días a 60 y 80 °C. Finalmente pruebas de resistencia a la compresión se llevaron a cabo y se tomaron muestras del material restante para su análisis mediante distintas técnicas como: microscopía electrónica de barrido, difracción de Rayos X, espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier y análisis termogravimétrico con calorimetría diferencial de barrido. Se pudo determinar que dentro de las condiciones escogidas la mayor resistencia mecánica se obtiene con un curado no mayor a los 7 días. La proporción de zeolita-activador que funciona mejor es la de 75-25% para la zeolita-2. Los cubos curados a 14 y 28 días a 60 y 80 °C, se vieron afectados por el calor y no pudieron ser sometidos a los ensayos de compresión. Se comprobó que la zeolita es capaz de formar un material cementante, y aunque las resistencias mecánicas no son las esperadas, es posible experimentar para buscar la optimización del proceso y mejorar esta propiedad.

Palabras Claves: zeolita, activación alcalina, resistencia mecánica, geopolímero.

Abstract

This project used two types of Ecuadorian natural zeolites found along the mountain ranges at the coastal provinces to create alkali activated cement. A solution of sodium hydroxide and dionized water activated the reaction. A water/solid ratio of 0.3 was fixed constant for all mixtures. The solid part of the paste was formed by the activator and the zeolite. Two different zeolite-activator proportions (75-25% and 85-15%) were prepared to form specimens for compressive strength tests, following the standard methods in ASTM C109/C109M. Mixtures with enough consistency (according with standard for cement consistency form ASTM C1437) were cured during 7, 14, and 28 days at 60 and 80 °C. Finally, compressive resistance tests were conducted and specimens' remainings were analyzed by the following techniques: scanning electron microscopy, X-ray diffraction, Fourier transformed infra-red spectroscopy and differential scanning calorimetry. The highest compressive strength was obtained in mortars cured during 7 days. The mixture with 75% zeolite and 25% activator proved to be more efficient for zeolite-2, but it did not have enough consistency for zeolite-1. Also, mortar cubes cured during 14 and 28 days could not be tested for compressive strength due to dehydration and early fracture of the specimens. Zeolite samples proved to be capable of forming a bending material and the curing conditions, mixture preparation and activator solution can still be optimized to improve the mechanical strength obtained.

Keywords: zeolite, alkaline activation, mechanical strength, geopolymer.

1. Introducción

Un cemento es una sustancia que se fragua y endurece de forma independiente, y actúa como un aglutinante de ciertos materiales para formar el concreto. Los asirios y los babilonios utilizaban un cemento a base de arcilla y los egipcios utilizaban cementos a base de cal y yeso. Pero no fue hasta 1824

cuando el inventor Inglés, Joseph Aspdin creó el primer cemento artificial (cemento Portland) calcinando piedra caliza y arcilla juntos. El bajo costo y amplia disponibilidad de la piedra caliza, arcilla y otros materiales de origen natural hizo del cemento Portland uno de los materiales para la construcción de más bajo costo en el mercado y debido a que es el ingrediente básico de otros materiales de construcción

como el hormigón, mortero, estuco y la mayoría de la lechada, también es el aglutinante más común en todo el mundo.

Sin embargo, existe la necesidad de sustituir el cemento Portland, debido al impacto ambiental en todas las etapas de su proceso de producción. Estos incluyen la contaminación del aire por emisiones en forma de polvo, emisiones de gases debido a la calcinación de las materias primas y combustibles fósiles, entre otros. El problema ambiental más importante que enfrenta la industria del cemento hoy en día son las emisiones atmosféricas de gases de efecto invernadero, las dioxinas, NO_x, SO₂, y material particulado, [1]. De acuerdo a Hodges y Hawkes: "la regla de oro es que por cada tonelada de cemento fabricado, una tonelada de CO₂ es producida" [2]. La producción de hormigón libera tanto CO₂ al ambiente no sólo porque la fabricación de cemento Portland requiere cantidades significativas de energía, que normalmente se logran utilizando los combustibles fósiles, sino también porque la reacción clave es en sí la ruptura de carbonato de calcio en óxido de calcio y dióxido de carbono. Alrededor del 65% del dióxido de carbono liberado proviene de la descomposición de la piedra caliza. Además se estima que con el crecimiento demográfico y la industrialización, la contaminación generada por la producción de cemento en unos pocos años representará el 17% de las emisiones mundiales de CO₂ (en el 2007 llegó al 7%) [3].

Diferentes soluciones han sido presentadas como la combinación de cemento Portland y material puzolánico de origen natural o artificial, o la optimización de la resistencia a la compresión de cemento Portland con el fin de disminuir su volumen de uso y por ende su producción. Sin embargo, éstas no reemplazan la fuente de las emisiones que es el proceso de producción en sí. Investigaciones recientes muestran una fuerte tendencia hacia el uso de cementos activados alcalinamente, o geopolímeros, [4]. Éstos se pueden obtener mediante la combinación de una fuerte solución alcalina (activador) y un material de alto contenido silíceo-aluminoso obtenido de fuentes naturales tales como arcillas y zeolitas, o de fuentes artificiales tales como escoria de alto horno o cenizas volantes. Estos tipos de aglutinantes en algunos casos no sólo cumplen con las propiedades del cemento Portland sino que las superan, con el beneficio extra de la disminución de la contaminación. Se estima que la producción de cemento por medio de la activación alcalina podría resultar en una disminución del 86% de las emisiones de CO₂ por cada tonelada de concreto. [1]

El grupo de investigadores del Componente 6 del Programa VLIR-ESPOL caracterizó un grupo de zeolitas. En el presente trabajo dos zeolitas de este grupo fueron utilizadas para formar los cementos alcalinos.

2. Experimentación

La zeolita 1, identificada como zeol (rocas compactas de color marrón con tonos verdes claros que presentan además láminas de color ocre), fueron recolectadas en las faldas de la cordillera Chongón-Colonche de la Provincia del Guayas en los depósitos de la actual cementera Holcim. Las muestras identificadas como Zeo 2 (rocas compactas de color verde y marrón con tonos verdes claros que presentan ciertas láminas de color verde oscuro) fueron recolectadas en la Provincia de Manabí a lo largo del Río Ayampe.

Durante el trabajo de campo realizado se recolectaron alrededor de 10 kg de zeolita 2, y una cantidad similar de zeolita 1 fue obtenida de las muestras que el laboratorio previamente recolectó en el yacimiento señalado. Para la reducción del tamaño del material se utilizaron 3 métodos mecánicos: la trituración con un martillo para la disminución del tamaño hasta aproximadamente 25 mm de diámetro, la molienda gruesa se realizó en el molino de bolas, llenándolo hasta el 30% de su capacidad con un 70% de esferas de cerámica a una velocidad de 55 rpm durante 1.5 horas, disminuyendo su tamaño a 5mm. Finalmente la molienda fina con el molino planetario PM100 durante 5 minutos, en intervalos de 30 segundos y una velocidad de 460 rpm. El resultado final fue un material con el 70% de granulometría inferior a 45 µm, pasante malla 325, para ser usado en los cementos según la norma ASTM C 618. Esta norma ha sido adaptada al uso en morteros de zeolita pura ya que no existen especificaciones para este tipo de cementos aún.

Para la preparación de los morteros primero se separó las porciones de zeolita e hidróxido de sodio así como la cantidad de agua destilada con que se realizó la mezcla, utilizando una balanza analítica. Para el proporcionamiento se mantuvo una relación de sólidos/líquidos fija en la mezcla de 0,3 (el agua destilada se utilizó para disolver el NaOH y luego se adhirió la zeolita). Las mezclas se realizaron siguiendo la norma ASTM, en dos proporciones (zeolita activador en solución): 75-25% y 85-15%, y con las mezclas se llenaron moldes cúbicos de 5cm de lado. Estos cubos fueron pre-curados en el molde a una temperatura ambiente promedio de 27 °C y una humedad relativa entre 55 a 65% durante 7 días. Esto se realizó con el fin de permitir que los cubos se solidificaran para su posterior desmolde. Cubos de cemento Portland tipo I, sin agregados, fueron preparados acorde a la normativa, desmoldados un día después de preparar las mezclas y curados en húmedo durante 7, 14 y 28 días con las mismas condiciones ambientales. Éstos se utilizaron como material de referencia en las pruebas de compresión.

Una vez terminada la etapa de pre-curado los morteros de zeolita activada fueron desmoldados para llevarlos a hornos a 60 y 80 °C para la etapa de curado durante 7, 14 y 28 días. Después de este periodo los

cubos fueron retirados del horno y se los dejó enfriar a 22 °C en una humedad relativa menor al 60% durante 15 minutos.

El primer ensayo realizado en los cubos de morteros de zeolita activada fue el de resistencia a la compresión, de acuerdo a la norma ASTM C109/C109M-05. Para ello se utilizó una máquina de ensayos universales SHIMADZU modelo UH-600kN con una celda de 600 kN. Este ensayo se realizó con 3 cubos por cada tipo de muestra y estos valores fueron promediados para obtener los resultados presentados.

Posterior a la ruptura se tomaron muestras del material restante, se lo almacenó en etanol durante 2 horas para detener la reacción. Luego se almacenó las muestras en recipientes herméticos en un desecador para caracterizarlas mediante distintas técnicas como: microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, espectrometría infrarroja por transformada de Fourier y análisis termogravimétrico con calorimetría diferencial de barrido.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización de la zeolita y los morteros de zeolita activada.

La identificación cristalográfica de las muestras (Tabla 1) fue obtenida a través de la difracción, utilizando un equipo marca Panalytical modelo X'pert PRO y el software High score Plus. Las difracciones muestran la presencia de sílice tanto para la zeo1 como para la zeo2, debido a que las muestras no fueron lavadas.

En las muestras de zeo1 activada se presentan fases zeolíticas al igual que en las difracciones de las muestras sin activar, pero al comparar los gráficos en la figura 1 se puede notar la pérdida de ciertos picos característicos de las zeolitas, y principalmente la pérdida del pico de cuarzo debido a la amorfización del material. Carbonatos de calcio y sodio se hallan como fases secundarias, además de feldspatos como albita y sodalita.

En las muestras de zeo2 y sus morteros se observa un comportamiento similar, donde las fases inicialmente observadas van desapareciendo (figura 2).

Así mismo, se puede notar por los halos formados en los difractogramas, que la zeo2 presenta una composición con mayor cantidad de contenido amorfo y si observamos la tabla 2, es esta zeolita la que tuvo los mayores resultados en los ensayos de compresión para todos los casos.

Tabla 1. Identificación de fases cristalinas en muestras de zeolita y morteros de mayor resistencia

Zeolita 1 sin tratar		
Nombre	Código de Referencia	Formula Química
Cuarzo	00-033-1161	SiO ₂
Clinoptilolita	00-025-1349	(Na, K, Ca) ₆ (Si, Al) ₃₆ O ₇₂ ·20H ₂ O
Barrerita	00-029-1185	(Na, K, Ca) ₂ (Si, Al) ₉ O ₁₈ ·7H ₂ O
Zeolita 2 sin tratar		
Cuarzo	00-033-1161	SiO ₂
Heulandita	00-041-1357	Ca(Si ₇ Al ₂)O ₁₈ ·6H ₂ O
Mordenita	00-006-0239	(Ca, Na ₂ , K ₂)Al ₂ Si ₁₀ O ₂₄ ·7H ₂ O
zeo2 75% 80C 7 días		
Cuarzo	00-033-1161	(Si O ₂)
Sodium Aluminum Silicate Hydrate	00-031-1271	1.08Na ₂ O Al ₂ O ₃ 1.68SiO ₂ 1.8H ₂ O
zeo2 85% 60C 7 días		
Cuarzo	00-033-1161	SiO ₂
Potassium Sodium Calcium Aluminum Silicate Hydrate	00-029-1185	(Na, K, Ca) ₂ (Si, Al) ₉ O ₁₈ ·7H ₂ O
Zeo1 85% 80C 7días		
Cuarzo	00-033-1161	SiO ₂
Zeo2 75% 60C 7días		
Cuarzo	00-033-1161	SiO ₂
Sodium Aluminum Chloride Silicate	00-020-0495	Na ₄ Si ₃ Al ₃ O ₁₂ Cl
Zeo1 85% 60C 7días		
Cuarzo	00-033-1161	SiO ₂
Calcium Aluminum Silicate Hydrate	00-020-0452	CaAl ₂ Si ₂ O ₈ ·4H ₂ O
zeo2 85% 80C 7días		
Cuarzo	00-033-1161	SiO ₂
Calcium Aluminum Silicate	00-041-1486	CaAl ₂ Si ₂ O ₈
Sodium Aluminum Silicate Hydrate	00-026-1382	Na ₂ (Al ₂ Si ₇)O ₁₈ ·7H ₂ O

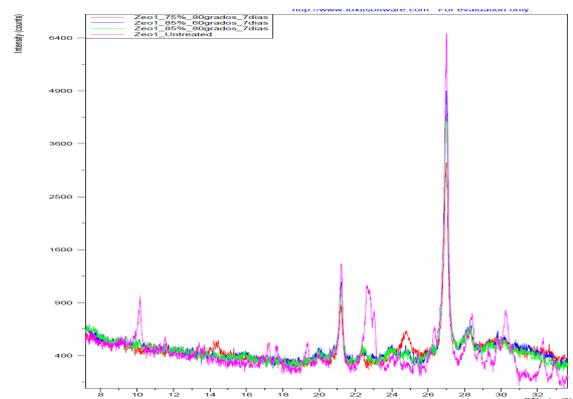


Figura 1. Difractograma comparativo de Zeo1 y morteros

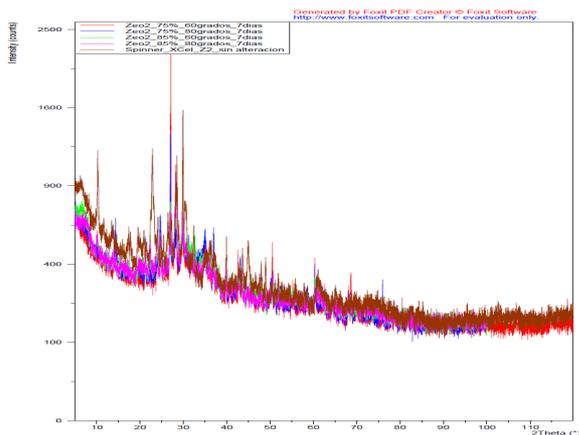


Figura 2. Diffractograma comparativo de Zeo2 y morteros

3.2 Ensayos de resistencia a la compresión

La tabla 2 muestra los resultados para los ensayos de compresión. No todos los morteros pudieron ser ensayados en esta propiedad, dado que en ciertos casos el mortero no cumplió con las condiciones de fluidez y por ello no solidificó lo suficiente para ser desmoldado. En otros casos aunque los morteros pudieron ser desmoldados las condiciones de curado resultaron destructivas para los cubos, fracturándolos y haciendo imposible el ensayo de ruptura. En la tabla 2 se muestran los resultados de aquellos morteros que pudieron ser ensayados.

Los mejores resultados se obtuvieron para los morteros de zeo2 activados con una proporción zeolita-activador de 75-25%, pero aún esta resistencia no es comparable a la de los morteros de cemento tipo IP curados durante 7 días en húmedo. Por ello, el proceso puede ser optimizado en base a la obtención de muestras, activación alcalina y condiciones de curado, para alcanzar mayores resistencias mecánicas.

Tabla 2. Resultados de los ensayos de compresión

Condiciones del Mortero	Carga máxima (kN)	Esfuerzo de compresión (N/mm ²)
Z1 85% 60C 7 días	52.4787	20.9915
Z1 85% 80C 7 días	23.5587	9.4235
Z2 75% 60C 7 días	61.1562	24.4625
Z2 75% 80C 7 días	56.7775	22.7109
Z2 85% 60C 7 días	39.4581	15.7832
Z2 85% 80C 7 días	14.99	5.996
Z2 75% 80C 14 días	38.0313	15.2125
Z2 75% 60C 14 días	29.5641	11.8257
Z2 75% 60C 28 días	17.5612	7.0245
Z2 75% 80C 28 días	39.9506	15.98025

3.3 Análisis de calorimetría diferencial

Los resultados obtenidos a partir de los diagramas de calorimetría fueron utilizados para identificar algunas fases como hidróxido de calcio y silicatos de calcio hidratados (C-S-H por sus siglas en inglés), las cuales son importantes para el mecanismo de activación en cementos, y que influyen a la resistencia a la compresión. Encontrarlas en los análisis calorimetría de los morteros activados en el presente trabajo confirma el proceso de activación alcalina de las zeolitas ecuatorianas. Dada la hidratación del cemento se producen el silicato de calcio hidratado, y el Ca(OH) llamado comúnmente CH. El C-S-H es el principal producto de la hidratación que contribuye a la obtención de las características cementantes de un mortero.

Los análisis de calorimetría diferencial de barrido obtenidos del cemento Portland se muestran en la figura 3. Se observa que los picos endotérmicos de la deshidratación del C-S-H y del CH se presentan en 115 °C y en 480 °C, respectivamente. Al compararlos con la figura 4 se puede confirmar la presencia de estos compuestos.

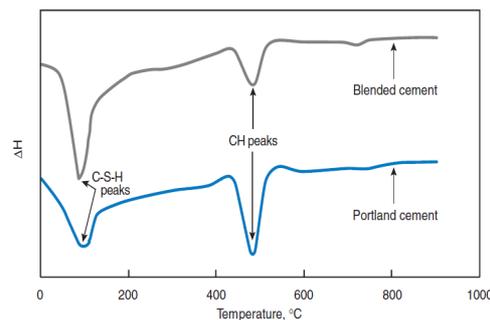


Figura 3. Calorimetría Diferencial de Barrido del Cemento Portland Fuente: (Javed-Miller, 2004)

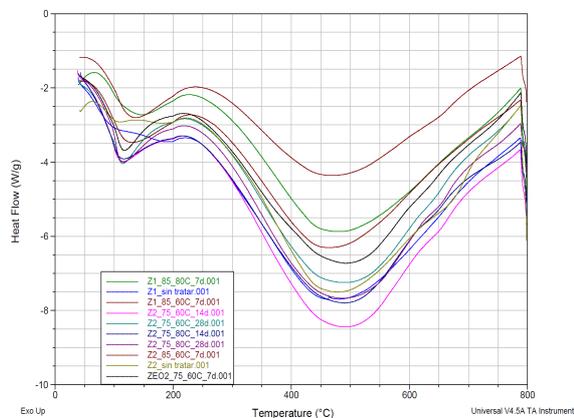


Figura 4. Superposición de calorimetrías de morteros de zeolita

4. Conclusiones

Durante la etapa de mezclado la zeolita con la solución alcalina forman una masa gelatinosa, lo cual concuerda con las investigaciones de Pacheco-Torgal (2007) y otros investigadores, que indican que la primera parte de la activación alcalina comprende la formación de un gel de silicato de calcio hidratado (C-S-H). Es importante notar que los morteros de zeol con 75% de zeolita y 25% de solución alcalina, en los cuales fue necesario agregar agua para cumplir las condiciones de flujo, posteriormente liberaron solución alcalina durante el pre-curado, siendo estos moldes los que no cumplieron con las condiciones de flujo durante el desmolde. Esta inconformidad con la norma no sucedió en ninguno de los morteros de zeo2. En la zeo2 todos los morteros cumplieron con las condiciones de flujo y pudieron ser desmoldados después del pre-curado, teniendo esta zeolita mejores características para la activación alcalina, las cuales pueden ser su contenido amorfo pues las fases cristalinas no presentaron mayores diferencias.

Para trabajos futuros se recomiendan proporcionamientos con menos de 25% de solución alcalina para los morteros de zeol. Esta medida también podría hacer que los morteros se solidifiquen lo suficiente para desmoldarlos en menos tiempo, es decir disminuir el tiempo de pre-curado, que en estos casos llegaba a ser mayor de 10 días.

Durante la etapa de curado a una temperatura de 60 y 80 °C, el cubo empieza a solidificarse aumentando su resistencia a la compresión hasta los 7 días, pero aumentando también la fragilidad de la mezcla a niveles críticos a partir de los 14 días de curado para temperaturas de 80 °C y a partir de 28 días para temperaturas de curado de 60 °C. Estos tiempos de curado a las respectivas temperaturas resultaban destructivos para los cubos de zeolita. Dentro del presente trabajo los tiempos de curado y temperaturas más apropiados determinados son los de 7 o 14 días para temperaturas de 60 °C y máximo 7 días para la temperatura de curado de 80 °C.

Para 14 días de curado las mezclas empezaban a deshidratarse y volverse frágiles. Es lógico suponer que la velocidad de formación del geopolímero es influenciada por las condiciones de curado. Pero se recomienda disminuir las temperaturas de curado para futuras investigaciones, hasta por lo menos 40 °C, durante 7, 14 y 28 días, para obtener mejores resultados. De acuerdo a Pacheco-Torgal (2007) los geopolímeros pueden ser curados a temperatura ambiente pero si los tiempos son extensos (más de 90 días) los cubos se vuelven frágiles

Las 10 mezclas que pudieron formar cubos para el ensayo de compresión con resultados en el rango de 5.99 N/mm² hasta 24.46 N/mm², fueron analizadas posteriormente por distintas técnicas. Aunque los resultados no alcanzan el 50% de la resistencia de los cubos de morteros de cemento Portland existe mucho campo por investigar en esta aplicación. Sólo ciertos

rangos de parámetros han sido cubiertos en cuanto su afectación a la resistencia a la compresión. Esto representa oportunidades para optimizar el proceso con el fin de aumentar la resistencia mecánica.

La composición cualitativa de los productos depende de la materia prima, del componente alcalino y de las características de curado. Los difractogramas sirven para caracterizar la calidad de las materias primas. Es importante destacar de este análisis que la presencia de los montículos o halos que se pueden observar en los difractogramas entre 20 y 30 (2 θ) de las muestras activadas alcalinamente en comparación a los difractogramas de las zeolitas sin activación confirma el incremento en la fase amorfa de las estructuras, en la zeol pues los picos correspondientes a 10 y 22 (2 θ) desaparecen en las difractometrías del material activado, estos picos pertenecen a la fase de clinoptilolita. El motivo de este incremento en la fase amorfa puede ser la disminución del tamaño de grano, el curado o la misma reacción de activación. En cualquier caso es un efecto esperado.

Este incremento en la fase amorfa es mejor apreciado en los análisis FTIR. Estas muestras fueron analizadas en polvo, y se recomienda para estudios posteriores utilizar la técnica de pastillas con KBr en modo de transmisión para investigaciones de las vibraciones de los enlaces estructurales. Esta técnica puede dar mejores resultados para identificar cambios en la fase amorfa.

5. Agradecimientos

Se agradece la colaboración del M.Sc. Mauricio Cornejo Martínez, su guía permitió culminar el presente trabajo. Además agradecemos al personal del LEMAT-ESPOL por su invaluable ayuda. Así mismo al laboratorio de Ciencias de la Tierra por ayudarnos en la elaboración de los morteros.

6. Referencias

- [1] Villa C et al. Geopolymer synthesis using alkaline activation of natural zeolite. *Constr Build Mater* (2010), doi:10.1016/j.conbuildmat.2010.04.052, p 1.
- [2] Richard Hodges and Adam Hawkes., "Analysing the Opportunities for Abatement in Major Emitting Industrial Sectors," Report for The Committee on Climate Change, AEAT/ENV/R/Industrial Energy Efficiency, ED56369, Issue Number 1, 8th December 2010, pp 1-5.
- [3] Pacheco-Torgal F et al., Alkali-activated binders: A review, *Constr Build Mater* (2007), doi:10.1016/j.conbuildmat.2007.10.015, pp 1-3.
- [4] Hua Xu, Jannie S.J. Van Deventer., "Geopolymerisation of multiple minerals," *Minerals Engineering* 15, 2002, 1131–1139.