CEMENTOS DE BAJO IMPACTO AMBIENTAL POR ACTIVACIÓN HÍBRIDA DE MATERIAL VOLCÁNICO

J. LÓPEZ-SALAS, J. I. ESCALANTE GARCIA

Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía, Cinvestav Unidad Saltillo, Ramos Arizpe, Coahuila, México

RESUMEN

Se investigaron pastas de cementos híbridos base pumicita volcánica (Pum) alternativos al cemento Pórtland (CP) mediante un diseño de experimentos de superficie de respuesta. Los factores experimentales fueron la relación Pum:CP de 75:25 a 25:75, cantidad de activador Na_2SO_4 (NS) de 4-12% y contenido de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (CH) en relaciones molares de 0.5-1.25. Los cementos con 25-50% Pum registraron creciente resistencia a la compresión con 31-43 MPa a los 28 días; mayor %Pum redujo la resistencia. Los activadores favorecieron las propiedades mecánicas, aunque mayores %NS no fueron los más efectivos. La caracterización por XRD, MEB y FTIR indicó formación de productos cementosos como silicatos de calcio hidratados y ettringita. Las partículas de Pum reaccionaron mediante disolución-precipitación y los cementos mostraron carácter hidráulico.

Palabras clave: Cementos híbridos; pumicita; hidratación; material volcánico; cemento alternativo.

ABSTRACT

Pastes of hybrid cements of volcanic pumice (Pum), alternative to Portland cement (PC), were investigated by the experimental design of Response Surface Methodology. The experimental factors were the Pum-PC ratio at 75:25 to 25:75, the Na_2SO_4 (NS) at 4-12% and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (CH) in molar ratios NS/CH of 0.5-1.25. The cements with 25-50% VP showed growing strengths of 31-43 MPa after 28 days; higher Pum contents reduced the strength. The activators promoted strength development, although higher %NS was not always most effective. XRD, SEM and IR indicated the formation of cementitious calcium silicates hydrates and ettringite; which promoted strength and relatively strong microstructures. The Pum particles reacted by a mechanism of dissolution and precipitation and the cements showed hydraulic behavior.

Keywords: Hybrid cements; pumicite; hydration; volcanic material; alternative cement.

1. INTRODUCCIÓN

La necesidad de reducir las emisiones ambientales y demanda de energía asociadas a la producción de cemento Pórtland (CP) han conducido al desarrollo de diversas familias de materiales cementantes, tales como los cementos alcalinos (Shi et.al., 2006, Burciaga-Díaz O. et.al., 2015), cementos supersulfatados (Bazaldúa-Medellín et.al., 2015) cementos de sulfoaluminato de calcio (F. P. Glasser and L. Zhang, 2001), etc. Una de tales familias son los cementos híbridos (CemHi) (C. Shi et.al., 2011) que se han reportado para precursores como la ceniza volante de plantas termoeléctricas, en los cuales el precursor principal se hace reaccionar con una combinación de activadores que incluyen CP, %Na₂SO₄ (NS) y Ca(OH)₂ (CH). No se encontraron antecedentes de CemHi a base de precursor de pumicita volcánica (Pum),

Los activadores referidos también reaccionan entre sí formando otros compuestos que también son activadores de la pumicita. El CP reacciona con el agua formando silicatos de calcio hidratados (C-S-H) que promueven las propiedades mecánicas y Ca(OH)₂ que es a su vez activador de la Pum. Por otra parte, ocurre la reacción indicada en la ecuación 1 entre los activadores, formando compuestos como NaOH y CaSO₄ que también son activadores de la pumicita.

El carácter amorfo de la pumicita, originado por el rápido enfriamiento de la lava volcánica, hace que esta sea potencialmente reactiva a los medios químicos alcalinos generados por la combinación de los activadores mencionados. Una ventaja de los CemHi de pumicita es que no requieren de agregar de compuestos costosos, altamente alcalinos y peligrosos como el hidróxido de sodio o el silicato de sodio. En esta investigación se estudió el efecto de la composición química de pastas de CemHi en el desarrollo de propiedades mecánicas, formación de productos cementosos y desarrollo microestructural.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La Pum se obtuvo del estado mexicano de Veracruz; se sometió a secado y molienda a un área superficial Blaine de 600m²/kg; la composición química se muestra en la Tabla 1. Se prepararon pastas de CemHi con contenidos de pumicita de 25, 50 and 75 %wt, cemento Pórtland de 25, 50 y 75%; los contenidos de activadores alcalinos fueron de 4, 6, 8, 10 y 12% de Na₂SO₄, se agregó Ca(OH)₂ de forma que se lograran relaciones molares Na₂SO₄/Ca(OH)₂ de 0.50, 0.75, 1.0 y 1.25.

Se utilizó un diseño de experimentos de superficie de respuesta para reducir el número de pruebas experimentales; la Tabla 2 lista las formulaciones preparadas; para las que se analizó la influencia de 3 variables. La relación agua/sólidos se fijó en w/s=0.38 y la fluidez se fijó en 110; las pastas con 75% Pum requirieron de superplastificante para alcanzar dicha fluidez. Las pastas se vaciaron en moldes cúbicos de polipropileno de 25mm por lado; los moldes llenos se sometieron a vibración por 10s para eliminar burbujas de aire atrapado, posteriormente se cubrieron con plástico delgado para evitar la pérdida de agua durante el fraguado por 24 h en una cámara isotérmica a 20 ±3°C. Una vez fraguadas las pastas, los cubos se desmoldaron y se agruparon aleatoriamente para curado en seco en bolsas de plástico y sumergidas en agua; todo el curado posterior se realizó a 20°C.

Tabla 1. Composición química de la pumicita obtenida por Fluorescencia de rayos X. Contenidos en porcentaje en peso

SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
64.67	15.75	4.24	3.9	3.78	3.46	0.55

Tabla 2. Formulaciones de pastas preparadas con base en el método de superficie de respuesta

Número de formulación	Composición de formulación	Pumicita (%)	CP (%)	Na ₂ SO ₄ (%)	NS:CH
S1	0-8-1	0	100	8	1
S2	25-10-1.25	25	75	10	1.25
S3	75-10-0.75*	75	25	10	0.75
S4	100-8-1*	100	0	8	1
S5	75-6-1.25*	75	25	6	1.25
S6	50-8-1	50	50	8	1
S7	50-12-1	50	50	12	1
S8	50-8-1.5	50	50	8	1.5
S9	75-10-1.25*	75	25	10	1.25
S10	25-6-0.75	25	75	6	0.75
S11	25-6-1.25	25	75	6	1.25
S12	50-4-1	50	50	4	1
S13	25-10-0.75	25	75	10	0.75
S14	50-8-0.5	50	50	8	0.5
S15	75-6-0.75*	75	25	6	0.75

2.1 Caracterización.

Se realizó una caracterización sistemática de la resistencia a la compresión de todas las formulaciones aplicando la carga a las superficies planas de las muestras que estuvieron en contacto con el molde. Para cada fecha de cada formulación se ensayaron 3 cubos y se reportó el promedio y desviación estándar. Se empleó una máquina hidráulica (Controls, modelo SERCOMP 7) con velocidad de carga de 250 N/s.

Mediante microscopía electrónica de barrido (MEB, Philips, XL-30 ESEM) se caracterizaron las microestructuras de muestras pulidas empleando imágenes por electrones retrodispersados; adicionalmente se midió la composición química mediante Espectroscopía por dispersión de energía (EDS). Las muestras se secaron en una estufa de vacío y se montaron en resina epóxica; posteriormente se desbastaron con lijas de SiC número 80 hasta 1200; luego se pulieron con pasta de diamante de 3 a 0.25 μm sobre un paño de terciopelo. Se utilizó metanol como lubricante para evitar la presencia de agua. Las muestras pulidas se limpiaron usando un baño de ultrasonido por 1 minuto sumergidas en metanol y finalmente se recubrieron con grafito para hacerlas conductoras en la columna del MEB operado a 20KeV.

Se empleó la espectroscopia por infrarrojo (FTIR, NICOLET Avatar 320) para identificar los grupos funcionales presentes en la estructura de los productos de reacción, obteniendo información de las vibraciones de los diferentes enlaces químicos. Se emplearon muestras en polvo, molidas hasta pasar la malla #100; se prepararon pastillas comprimidas, con relación 1:3 de muestra: KBr. Las condiciones de operación del espectrómetro fueron con frecuencias desde 4000 a 400 cm^{-1} , 200 barridos y resolución espectral de 4 cm^{-1} .

Se empleó la difracción de rayos X (DRX, Philips, modelo X'Pert 3040) para caracterizar muestras selectas curadas por 28 días para la determinación cualitativa de las fases resultantes. Las condiciones de operación del difractómetro fueron: barrido de 7-80° 2theta a una velocidad de 0.01°/s

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Resistencia Mecánica.

La Figura 1 muestra el desarrollo de resistencia a la compresión vs tiempo para las pastas de CemHi estudiadas; los resultados se dividen en función del %Pum, cada gráfica incluye resultados de pastas de referencia de 100%CP y compuesto de CP-Pum sin activadores químicos. Las pastas con 75%Pum mostraron la resistencia más baja de todas las series, alcanzando máximos de aproximadamente 25 y 32MPa a 28 y 180 días; estas mostraron una resistencia ligeramente mayor y un patrón de comportamiento similar a la referencia 25%CP-75%Pum sin activadores químicos (para esta última solo se presentan datos hasta 28 días). La resistencia mecánica de este grupo evolucionó de forma variable entre 28 y 180 días, con ganancias de hasta 37% como es el caso de la pasta S5 (75-6-1.25). Los resultados para el grupo de pastas con 50%Pum mostraron un desarrollo creciente de la resistencia a la compresión durante todo el periodo de estudio. La mayor resistencia mecánica fue para la formulación S7 (50-12-1), misma que también mostró la mayor resistencia desde los primeros días, que fue cercana a la de la pasta de referencia 100%CP. Los resultados evidencian que la cantidad de activador influyó la formación de productos cementosos; esto puede verse claramente dado que la referencia PC-50%Pum mostró la menor resistencia mecánica durante los primeros 28 días. La pasta S7 incrementó en aproximadamente 85% su resistencia entre 28 y 180 días, alcanzando 64MPa. Finalmente, para el grupo de pastas con 25%Pum, se observó que los activadores tuvieron un efecto favorable en algunos casos desde los primeros días, superando la resistencia de la pasta de referencia 100%PC y durante los primeros 28 días casi todas las pastas superaron la de referencia PC-25%Pum. Estos resultados son interesantes dado que es comúnmente reportado que la presencia de 25%Pum generalmente resulta en pérdidas de propiedades mecánicas (Hossain K.M.A. 2003)

3.2 Análisis microestructural

Se analizaron pastas curadas por 28 días después de curar bajo agua, seleccionando aquellas con los valores de resistencia más alta, estas fueron las pastas S6 (50-8-1) y S12 (50-4-1); las microestructuras se presentan en la Figura 2. La Figura 2a, para la pasta S6, muestra una matriz formada por productos de reacción envolviendo partículas sin reaccionar o parcialmente reaccionadas de pumicita y cemento Pórtland; algunas partículas de CP se notaron totalmente reaccionadas. Aunque es posible notar algo de porosidad, la alta resistencia mecánica alcanzada de 37.7MPa indica que los productos de reacción formados son intrínsecamente resistentes. La interfaz de las partículas de Pum con la matriz de productos cementosos es densa; no se observaron anillos de reacción en tales partículas, lo que indica que la Pum reaccionó por mecanismos de disolución en el ambiente alcalino, con la posterior precipitación de productos cementosos.

Figura 1. Resistencia a la compresión vs tiempo para las pastas de cemento híbrido investigadas

La Figura 2b, para la pasta S12; las características generales fueron similares a las descritas para la pasta S6, aunque pareciera existir ligeramente más porosidad. Esta pasta tiene menos cantidad de activadores alcalinos de Na_2SO_4 que la pasta S6, lo que quizás resultó en una menor reactividad de las partículas de Pum, con una consecuente menor resistencia mecánica de 32.8MPa.

3.3 Análisis FTIR

La Figura 3 muestra los espectros de infrarrojo de las formulaciones S5 (75-6-1.25), S6 (50-8-1), S9 (75-10-1.25) and S12 (50-4-1) curadas por 14 y 28 días. A ambas fechas de curado los espectros mostraron una banda ancha etiquetada a en la región de 3466 cm^{-1} y una banda b alrededor de 1500 cm^{-1} , originadas por la estiramiento y deformación de grupos O-H and H-O-H de las moléculas de agua débilmente ligadas en los productos de reacción (Yu et.al., 1999). Dichas señales se notaron más débiles en las pastas S5 y S9, posiblemente debido al menor contenido de CP en éstas.

Figure 1 28 days SEM micrographs: a) S6; b) S12

Figura 2. micrografías con imágenes mediante electrones retrodispersados de pastas de cemento híbrido curadas por 28 días.

Figura 3. Espectros de FTIR de pastas selectas

La banda c ubicada en $1422\text{--}1451\text{ cm}^{-1}$ se origina por la presencia de carbonatos, posiblemente de los productos cementosos de silicatos de calcio hidratados (C-S-H) y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Piqué and Vázquez, 2012), este último a partir de la hidratación del CP o a partir del activador alcalino agregado. La banda de absorción d en $970\text{--}973\text{ cm}^{-1}$ en todos los espectros, se deriva de la tensión asimétrica en enlaces Si-O en los compuestos cementosos tipo gel de C-S-H, que se formaron por la hidratación del cemento Pórtland, así como posiblemente de la formación de gel tipo $\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{H}_2\text{O}$ (N-A-S-H) a partir de la activación alcalina de la Pum por el NaOH (Lodeiro, 2008). La presencia de estos últimos estaría en concordancia con las propiedades mecánicas desarrolladas. La banda etiquetada como w (junto a la banda d) en $1070\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ se atribuyen a enlaces T-O (Al o Si en coordinación tetraédrica de la Pum (Lodeiro, 2008) o a los productos cementosos antes descritos. La señal débil a 750 cm^{-1} deriva de enlaces Si-O del cuarzo presente en la Pum, el cual no participa en las reacciones.

Para las muestras curadas por 28 días, Figura 3b, para la pasta S6 y S12 con mayor contenido de CP, se notó el desplazamiento de la banda etiquetada como d hacia frecuencias más bajas, a la vez que se notó más intensa y estrecha; esto se asocia a una mayor formación de C-S-H con el paso del tiempo, a partir de la hidratación del CP y de la reacción puzolánica de la Pum. Por otra parte, las formulaciones S5 y S9 con menor contenido de CP y más Pum, mostraron un desplazamiento de las bandas d y w hacia mayores frecuencias, indicando la formación de compuestos cementosos. La banda etiquetada como e en $874\text{--}877\text{ cm}^{-1}$ corresponde a estructuras tridimensionales de silicoaluminatos que podría ser de la estructura de la Pum sin reaccionar o de geles cementosos antes mencionados (Fernández-Jiménez and Palomo, 2005).

3.4 Análisis de difracción de Rayos X

La Figura 4 muestra los patrones de difracción de Rayos X para las pastas S5 (75-6-1.25), S9 (75-10-1.25), S6 (50-8-1) y S12 (50-4-1) curadas por 14 y 28 días. La Pum sin reaccionar mostró reflexiones de la fase anortita y cuarzo, las cuales persistieron luego de las reacciones de hidratación. Se observaron picos de ettringita, cuya presencia fue favorable para las propiedades mecánicas; esta fase puede formarse de dos orígenes. Por un lado, a partir de la hidratación de los aluminatos de calcio del CP y por otro lado a partir de la participación de los silicoaluminatos de la Pum reaccionando con el medio alcalino-sulfático, ver compuestos alcalinos formados para la activación del CemHi ecuación 1 (Fernández-Jiménez et. al., 2006). Los picos de ettringita fueron más intensos en la pasta S9 (75-10-1.25) con mayor contenido de Na_2SO_4 y consecuentemente con mayor formación de CaSO_4 (50-8-1),

indicando que una mayor cantidad de activador sulfático es importante para promover la formación de etringita (Cabrera-Luna et. al., 2018). La fase cementosa C-S-H es pobremente cristalina, por lo que es complicado de detectarse; esto se complica porque el pico principal, a aproximadamente at $30^\circ 2\theta$, se superpone con los de la calcita; sin embargo, las propiedades mecánicas registradas y las microestructuras discutidas indican que dicha fase se formó abundantemente.

Figura 4. Patrones de difracción de rayos X de las pastas S5 (75-6-1.25) y S9 (75-10-1.25) a tiempos de curado de 14 y 28 días

Las formulaciones con mayor contenido de PC, Figura 4b, mostraron picos de portlandita, la cual puede derivar de la hidratación de los silicatos de calcio de CP o del activador alcalino agregado que permanece sin reaccionar; es complicado distinguir con claridad el origen. La intensidad de los picos del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tendió a reducir con el tiempo entre 14 y 28 días, debido a la reacción puzolánica de la Pum; sin embargo, debe tomarse en cuenta que cualquier proceso de carbonatación (ver intensos picos de calcita) también pueden reducir la intensidad de los picos de la Portlandita.

El halo amorfo de la Pum en el rango aproximado de $15-35^\circ 2\theta$ tendió a decrecer con el paso del tiempo, adicionalmente se desplazó hacia ángulos mayores (más fácilmente notado en la Figura 4b). Estas observaciones son importantes, ya que representan evidencia indirecta de que la Pum efectivamente participó en las reacciones de hidratación y que los nuevos productos formados son predominantemente amorfos con una estructura diferente a la de la Pum de partida.

4. CONCLUSIONES

- Los cementos híbridos estudiados a base de material volcánico como precursor principal, desarrollaron resistencia mecánica y carácter hidráulico.
- La adición de activadores alcalinos de Na_2SO_4 y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ favoreció el Desarrollo de Resistencia mecánica, especialmente en los primeros días de curado; esto indicó que el precursor de pumicita se vio activado químicamente por el sistema alcalino-sulfático formado.
- Los cementos híbridos con 25% y 50% de pumicita curados en seco, alcanzaron Resistencia a la compresión a los 28 días de 31 and 43 MPa, respectivamente, en algunos casos superando a la referencia de cemento Portland y al compósito de cemento Portland sustituido con pumicita. La pasta con formulación de 50% de pumicita, 12% Na_2SO_4 y relación molar Na_2SO_4 : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ =1 alcanzó la mayor resistencia de hasta 65MPa luego de 180 días de curado
- La espectroscopía por infrarrojo indicó la presencia de silicoaluminatos para la pasta con 75% de pumicita; rayos X mostró una reducción de la intensidad de los picos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ con el paso del tiempo de 14 a 28 días, lo que indicó participación de la pumicita en la reacción puzolánica, formando compuestos cementosos del tipo silicatos de calcio hidratados y ettringita.
- Se observaron intensos picos de calcita, que pudiera originarse por carbonatación de silicatos de calcio hidratados o de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ agregado como activador o formado de la hidratación del cemento Pórtland.
- Las microestructuras observadas mediante microscopía electrónica de barrido, los espectros de infrarrojo y los patrones de difracción evidenciaron la formación de microestructuras relativamente densas con una matriz de productos de reacción formada por ettringita and C-S-H, que promovieron el desarrollo de las propiedades mecánicas.
- No se observaron anillos de reacción en las partículas de pumicita, por lo que el mecanismo de reacción fue mediante disolución en el medio alcalino-sulfático y posterior precipitación de productos cementosos.

5. AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (Conacyt) por el apoyo con el proyecto Fronteras de la Ciencia FC-2015-2/906 y por la beca de J López-Salas.

6. REFERENCIAS

- Bazaldúa-Medellín M. E., Fuentes A.F., Gorokhovskiy A. Escalante-García J.I. (2015), *Early and late hydration of supersulphated cements of blast furnace slag with fluorgypsum*, *Materiales de Construcción* Vol. 65, Issue 317, 2015, e043 <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2015.06013>
- Burciaga-Díaz O., Escalante-García J. I., Magallanes-Rivera R. X. (2015), *Compressive strength and microstructural evolution of metakaolin geopolymers exposed at high temperature*, *Revista Alconpat*, Vol 5, 2015, Num 1, No pp 52-67
- Cabrera-Luna, K., Maldonado-Bandala, E. E., Nieves-Mendoza, D. and Escalante-García, J. I. (2018). *Supersulfated binders based on volcanic raw material: Optimization, microstructure and reaction products*. *Construction and Building Materials*, 176(145-155)
- Fernández-Jiménez, A. and Palomo, A., (2005). *Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 86(1-3):207-214
- Fernández-Jiménez, A., De La Torre, A., Palomo, A., López-Olmo, G., Alonso, M. and Aranda, M., (2006). *Quantitative determination of phases in the alkaline activation of fly ash. Part II: Degree of reaction*. *Fuel*, 85(14-15):1960-1969

- Glasser F. P. and Zhang L. (2001), *High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate–belite compositions*. Cement and Concrete Research 31 (2001) 1881-1886
- Hossain K.M.A. (2003). *Blended cement using volcanic ash and pumice*. Cement and Concrete Research 33 (2003) 1601-1605.
- Lodeiro, M. I. G., (2008). *Compatibilidad De Geles Cementantes C-S-H y N-A-S-H*. Estudios En Muestras Reales Y En Polvos Sintéticos. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid
- Piqué T.M., Vázquez A. (2012). *Uso de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT IR) en el estudio de la hidratación del cemento*. Cemento y Concreto Investigación y Desarrollo, 3(2012):62-71
- Shi, C. et al. (2006) *Alkali-Activated Cements and Concretes*, ISBN ISBN 9780415700047
- Shi C., Jiménez A. F., Palomo A. (2011), *New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement*. Cement and Concrete Research 41 (2011) 750-763
- Yu, P., Kirkpatrick, R. J., Poe, B., McMillan, P. F. and Cong, X., (1999). *Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-infrared spectroscopy*. Journal/Journal of the American Ceramic Society, 82(3):742-748