CEMENTOS COMPÓSITOS A BASE DE SUBPRODUCTOS DE CENIZA VOLANTE DE LOS TIPOS F Y C

J. MÉNDEZ LEÓN¹, O. BURCIAGA-DÍAZ^{1*},
J. I. ESCALANTE-GARCÍA², J. A. DÍAZ-GUILLEN¹.

¹ Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Saltillo, Blvd. Venustiano Carranza # 2400, Col. Tecnológico, C.P. 25280 Saltillo, Coahuila, México.

² Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, (Cinvestav), Av. Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Ramos Arizpe, Ramos Arizpe Coahuila, México, CP 25900.

RESUMEN

El presente trabajo estudia las propiedades mecánicas y microestructurales de pastas de cementos geopoliméricos compósitos a base de dos subproductos de ceniza volante provenientes de la industria termoeléctrica. Para la investigación, se usó una combinación de ceniza volante tipo F y tipo C con relaciones 100/0, 50/50 y 0/100. Otras variables experimentales incluyeron el contenido de Na₂O en 6 a 14%. Se observó, que la incorporación de Na₂O en 10% y 14% aportado por la combinación de Na₂SO₄/ NaOH resultó en pastas con resistencia a la compresión > 27 MPa después de 28 días. Mientras tanto, adición de 6% Na₂O no favoreció la resistencia a la compresión indicando que las reacciones de disolución y condensación de fases cementantes fueron deficientes para tal concentración. Los resultados de difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) indicaron la formación de productos cementosos como C-(A)-S-H y N-A-S-H, y eso mismos que formaron microestructuras densas. La combinación de cenizas F y C en 50/50 resultó más ventajosa que su uso de forma individual.

Palabras clave: cenizas volantes, geopolímeros, activación alcalina, resistencia a la compresión.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, muchas investigaciones se han enfocado en el estudio de materiales alternativos al cemento Portland (CP); ya que la producción de este conlleva altos requerimientos energéticos (Ansari, et. al. 2013) y elevadas emisiones de CO₂ a la atmósfera que representan el 8% del CO₂ antropogénico generado en el mundo (Anand, et. al. 2006). Los cementos obtenidos mediante la activación alcalina de cenizas volantes (CV) representan una alternativa interesante para obtener materiales ligantes sustentables (Malhotra, 2002); estos requieren del empleo de soluciones de silicatos e hidróxidos de Na⁺ o K⁺ para promover la disolución y formación de productos de reacción con buenas propiedades mecánicas. Sin embargo, el uso de activantes en forma de silicatos e hidróxidos limita la aplicación a gran escala de estos cementos debido al alto costo económico y ambiental asociado con su producción (Shi, et al. 2006).

Recientemente, algunas investigaciones han explorado el uso de activantes alcalinos de menor costo como el sulfato de sodio (Na₂SO₄); este puede encontrarse de manera natural (Shi, et al. 2006) u obtenerse como subproducto de otros procesos de obtención de rayón viscoso, ácido hidrocórico y pigmentos de sílice (Rashad, et al. 2013). Criado y colegas estudiaron el efecto de la adición de 2.5% Na₂SO₄ (relativo al peso de cementante) en la resistencia y la formación de productos de reacción de sistemas de CV tipo F activada con soluciones de silicato e hidróxido de sodio (Criado et al., 2010). Reportaron que la adición de Na₂SO₄ aceleró la formación de zeolitas y retrasó la formación de gel geopolimérico N-A-S-H; esto tuvo un efecto adverso en la resistencia mecánica de los sistemas endurecidos. No obstante, estudios realizados por Wang et al., (1994) y Rashad et al., (2013) en escoria activada con Na₂SO₄ han reportado resistencias a la compresión a 28 días de 20 y 50 MPa, respectivamente. En estos estudios la concentración de activante alcalino fue mayor que la usada por Criado et al (2010); además, se sabe que la composición química de la escoria es diferente de la CV clase F, ya que la primera incluye significativos porcentajes de CaO (alrededor de 40%) y suele ser más reactiva. Específicamente la CV-F generada en el norte de México presenta una pobre reactividad en presencia de álcalis, limitando su utilidad.

La manufactura de cementos alternativos con activante alcalino de Na₂SO₄ probablemente dependa de la composición química de las materias primas, así como de la concentración de activante. Sin embargo, también es posible que el uso cenizas poco reactivas como la CV- F pueda potenciarse mediante su combinación con CV más reactiva del tipo C, con alto contenido de CaO. Por otro lado, es probable que la efectividad del Na₂SO₄ que se considera como un álcali débil, pueda aumentar al combinarlo con otro activante de mayor alcalinidad como NaOH.

Estudios previos en sistemas de CV con NaOH (Rattanasak and Chindaprasirt 2009; Somna, et al. 2011) reportaron que el incremento de la concentración favoreció el aumento de la RC. Por lo anterior, la combinación de CV-F con CV-C y activantes de Na₂SO₄- NaOH puede ser una alternativa interesante para obtener materiales ligantes con propiedades mecánicas aceptables y bajo impacto ambiental. Por lo tanto, este artículo, presenta resultados de resistencia a la compresión y caracterización microestructural para ligantes compósitos basados en CV-F y CV-C.

2. PROCEDIMIENTO

2.1 Materiales

Los precursores fueron dos tipos de cenizas volantes: uno tipo F (CV-F), y otro tipo C (CV-C). La activación de las materias primas se realizó utilizando soluciones alcalinas basadas en una mezcla de Na₂SO₄ en polvo grado industrial con una pureza de 99% e NaOH en forma de perlas grado industrial con una pureza de 97%. Para la elaboración de las soluciones alcalinas se utilizó agua potable. La composición química de las materias primas, obtenida por fluorescencia de rayos X (FRX), se muestra en la Tabla 1; ambas cenizas se componen principalmente de SiO₂ y Al₂O₃, sin embargo, la CV-C presenta mayor contenido de CaO. Este análisis confirma su clasificación de acuerdo a la norma ASTM-

C-618-85 (ASTM C618-85, 1985). La composición mineralógica por difracción de rayos X (DRX) se muestra en la Figura 1. En ambos materiales se observa un halo amorfo ubicado entre 17 y 37° 2 θ que corresponde a las fases vítreas y algunas reflexiones de cuarzo PDF 033-1161 (SiO₂), mullita PDF 079-1457 (Al_{4.52}Si_{1.48}O_{9.74}) calcita PDF 005-0586 (CaCO₃) y termonatrita PDF 070-0845 (Na₂CO₃ (H₂O)).

Tabla 1 Composición química de las cenizas volantes determinada por FRX.

Óxido	CV-F	CV-C
SiO ₂	66.54	42.23
Al ₂ O ₃	23.97	23.03
Fe ₂ O ₃	3.76	4.42
CaO	1.80	19.40
K ₂ O	1.39	0.00
P ₂ O ₅	0.00	2.49
TiO ₂	0.00	1.24
MgO	0.00	3.47
SO ₃	0.00	2.02
Otros óxidos	2.48	1.64
*PPI	0.06	0.06

*Pérdidas por ignición a 950°C por 1hr

Figura 1 Patrón de DRX de la materia prima

2.2 Síntesis de pastas

Las pastas se formularon por la combinación de CV-F y CV-C en proporciones de 100/0, 50/50, 0/100. Las cenizas se activaron con 6, 10 y 14% Na₂O relativo al peso del cementante (CV-F/CV-C). Las variables con sus niveles y los experimentos estudiados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2 Variables, niveles y experimentos estudiados

No. Mezcla	%CV-F	%CV-C	%Na ₂ O
F1			10
F2	100	0	14
F3			6
F4	50	50	10
F5			14
F6			10
F7	0	100	14

Para la activación de las cenizas, primeramente, se prepararon las soluciones alcalinas en las dosificaciones requeridas para cada formulación. Las materias primas se pesaron y homogenizaron por 5 min en una olla de mezclado de 3 litros de capacidad. Después, se incorporaron las soluciones alcalinas y se mezclaron por 5 min a velocidad media para homogenizar la mezcla y obtener pastas con buena fluidez. La mezcla se vació en moldes cúbicos de polipropileno de 2.5 cm x 2.5 cm y se vibró por 30s para expulsar el aire atrapado. Los moldes se cubrieron con una película de plástico y franelas húmedas, y se introdujeron en bolsas de polietileno para evitar la pérdida de agua por evaporación. Luego, los moldes se introdujeron en cámaras de curado isotérmicas a 40°C. Después de 24 hr las muestras se desmoldaron y continuaron el curado a 20°C hasta el día de prueba de resistencia a la compresión (RC), que se determinó a 1, 7, 14, 28 días. En cada una de las edades estudiadas se recolectaron muestras representativas para su posterior caracterización.

2.3 Caracterización

Algunos fragmentos de las muestras ensayadas se molieron en un mortero de ágata y el polvo se tamizó por la malla #140. Este se analizó por difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia de infrarrojo por la transformada de Fourier (FT-IR). El equipo usado para DRX fue (Phillips, D-Expert 3040) con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_{\text{RX}} = 1.5418 \text{ \AA}$) y un voltaje de excitación de 40 kV e intensidad de corriente de 30mA; las condiciones de operación fueron 7-80 (2θ), paso de 0.03° (2θ), y tiempo de incidencia de 2 s/paso. Para FT-IR se utilizó un espectrómetro Nicolet, AVATAR 320 FTIR en un rango de infrarrojo de $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$; las muestras analizadas fueron pastillas de polvo con KBr en una relación 1:10.

Para la caracterización por microscopía electrónica de barrio (MEB) algunos fragmentos se montaron en resina epóxica de lento fraguado; después del endurecimiento se desbastaron con lijas de SiC en el orden de: 120, 250, 320, 500, 600, 800, 1000 y 1200. Posteriormente, se pulieron con pastas de diamante de 3, $1\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4} \mu\text{m}$ usando metanol como lubricante. Luego se lavaron en un baño ultrasónico en metanol durante 180 s y se cubrieron con grafito. Se tomaron micrografías mediante un equipo JEOL JSM-6610 LV en zonas representativas de la muestra en el modo de electrones retrodispersados a 500x con intensidad de corriente de 20 KeV.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Resistencia a la compresión

En la Figura 2 se muestran resultados de resistencia a la compresión. Las gráficas se agrupan de acuerdo con la concentración de activante alcalino (6, 10 y 14% Na_2O). Se observa que tanto la proporción de las cenizas como la concentración de activante alcalino tienen un fuerte efecto sobre la resistencia a la compresión de las pastas. La activación con 6% Na_2O no favoreció la activación de las materias primas, por lo tanto, esa concentración de Na_2O no resultó favorable para la ganancia de resistencia. Sin embargo, el incremento de la concentración de agente activante a 10 y 14% Na_2O resultó favorable para el desarrollo de resistencia, lo cual, es congruente con algunos reportes en la literatura (Rashad, et al. 2013; Görhan and Kürklü, 2014). Aunque la activación con 14% Na_2O promovió el desarrollo de resistencia a la compresión de las pastas a edades tempranas, los beneficios no fueron mayores que en los sistemas con 10% Na_2O , además, para esas formulaciones ocurrió carbonatación después de 7 días de curado sugiriendo un exceso de álcalis en los sistemas.

Figura 2 Resistencia a la compresión de pastas activadas con 50%Na₂SO₄/50%NaOH en concentraciones de a) 6% Na₂O, b) 10% Na₂O y c) 14% Na₂O

Sobre el efecto que tiene la proporción de los precursores, se observó que, los sistemas 100-0 (con 100 CV-F) no desarrollaron resistencia mecánica, debido a que las condiciones de activación fueron insuficientes para promover la disolución de la CV-F. Probablemente la CV-F necesita concentraciones de Na₂O mayores para su activación química y para formar nuevos productos de reacción mecánicamente resistentes. En contraste, los sistemas 50-50 y 0-100, presentaron un desarrollo constante de RC con el tiempo de curado. Este efecto fue aún más favorable en los sistemas 50-50 que presentaron una resistencia de hasta 36 MPa a 28 días, mientras que la formulación 0-100 registró 16.40 MPa.

3.2 Difracción de rayos X (DRX)

La Figura 3 presenta patrones de DRX a 1, 7, 14 y 28 días de curado de la formulación 50-50 con 10%Na₂O. Se observa que los productos de reacción son principalmente amorfos, por el halo ubicado entre 17-39° 2θ. De acuerdo con la literatura (Arellano-Aguilar, et al. 2014; Davidovits and Sawyer, 1985), estos productos de reacción son del tipo silicoaluminato hidratado de calcio y sodio (C,N-A-S-H) (Criado, et al. 2016), y corresponden a un gel de estructura tridimensional de amorfa a semi-cristalina. Probablemente, este gel es el responsable del desarrollo de propiedades mecánicas observadas en el sistema. En 29° 2θ se observó un pico característico asignado a un silicato de calcio hidratado C-S-H (Ismail, et al. 2013; Wang, et al. 2014; Grangeon, et al. 2013), de estequiometría no definida (similar a la Tobermorita PDF: 00-029-0329) (Provis and Bernal, 2014).

Otras fases registradas fueron sulfato de sodio yeso y sodalita. La formación de yeso sugiere que los sulfatos presentes en el activante reaccionaron con Ca²⁺ de las materias primas; esto probablemente también contribuye a la resistencia a la compresión. Otras reflexiones registradas corresponden a cuarzo, mullita y calcita presente en las materias primas.

Figura 3 Patrón de difracción del sistema 50/50-10%Na₂O

3.3 Espectroscopia infrarroja por la transformada de Fourier (FT-IR)

La Figura 4 presenta espectros de FT-IR del sistema 50-50 con 10%Na₂O a 7, 14 y 28 días de curado. La Tabla 3 presenta información resumida de las bandas principales y sus correspondientes vibraciones. Los rangos de las bandas se identifican con números I-VIII.

Tabla 3 Rangos de bandas FT-IR de la pasta 50/50-10%Na₂O

Número de onda (cm ⁻¹)	Designación	Tipo de vibración	Referencia
3625-3166	I	Tensión -OH	Kumar, et al. 2015; Lee and Van Deventer, 2003
1687-1583	II	Enlace H-O-H	Kumar, et al. 2015; Lee and Van Deventer, 2003; Yu, et al. 1999
1466-1358	III	Tensión O-C-O	Kumar, et al. 2015; Jang and Lee, 2016; Swanepoel, and Strydom, 2002; Guo, et al. 2010
1187-1125	IV	Tensión asimétrica O-S-O	Nypuist and Kagel, 1971
1125-832	V	Tensión asimétrica Si-O-Si, Si-O-Al	Jang and Lee, 2016; Guo, et al. 2010
831-775	VI	Tensión simétrica Si-O-Si	Jang and Lee, 2016; Guo, et al. 2010; Fernández-Jiménez and Palomo, 2005

775-625	VII	Tensión simétrica Si-O-Si	Swanepoel, and Strydom, 2002; Nypuist and Kagel, 1971; Guo, et al. 2010; Fernández-Jiménez and Palomo, 2005
625-568	VIII	Tensión simétrica Al-O-Si	Criado, et al. 2016; Lee and Van Deventer, 2003; Nypuist and Kagel, 1971; Fernández-Jiménez and Palomo, 2005

Posterior al proceso de activación de las materias primas, las pastas de cemento obtenidas presentan como rasgo común la presencia de las bandas I y II, ubicadas entre $3625\text{-}3166\text{ cm}^{-1}$ y $1687\text{-}1583\text{ cm}^{-1}$, que corresponden a vibraciones de tensión O-H y H-O-H debidas a la presencia de (Kumar, et al. 2015; Lee and Van Deventer, 2003) agua libre y químicamente enlazada en los productos de reacción del tipo C,N-A-S-H (Yu, et al. 1999; Nypuist and Kagel, 1971). La banda III entre $1466\text{-}1358\text{ cm}^{-1}$ corresponde a vibraciones de tensión asimétrica O-C-O de los grupos carbonatos CO_3^{2-} (Nypuist and Kagel, 1971); que sugieren la formación de fases carbonatadas a partir de la interacción de CO_2 atmosférico con sodio que no reaccionó. La banda IV en $1187\text{-}1125\text{ cm}^{-1}$ corresponde a enlaces de tensión asimétrica O-S-O de los grupos sulfatos SO_4^{2-} (Nypuist and Kagel, 1971); debidas a la presencia de yeso y Na_2SO_4 . La banda V en $1125\text{-}832\text{ cm}^{-1}$ corresponde a vibraciones de tensión asimétrica de los enlaces Si-O-Si y Si-O-Al (Jang and Lee, 2016; Guo, et al. 2010), y se asocia con superposiciones de los geles N-A-S-H y C-A-S-H, así como del silicoaluminato residual de las materias primas que no reaccionó. Finalmente, las bandas VI, VII y VIII ubicadas en $831\text{-}775\text{ cm}^{-1}$, $775\text{-}625\text{ cm}^{-1}$ y $625\text{-}568\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, corresponden a fases cristalinas de las materias primas que incorporan enlaces Si-O-Si como cuarzo (Swanepoel, and Strydom, 2002; Guo, et al. 2010), y enlaces Al-O-Si presentes en la mullita (Kumar, et al. 2015; Lee and Van Deventer, 2003; Swanepoel, and Strydom, 2002).

Figura 4 Espectros FT-IR del sistema 50/50-10%Na₂O

3.4 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

La Figura 5 presenta micrografías a 500x del sistema 50-50 con 10%Na₂O a 1 y 28 días de curado. Se analizaron los cambios microestructurales que el sistema presentó con el tiempo. Para ambas fechas de curado, se observó la presencia de partículas sin reaccionar, y otras con presencia de anillos de reacción dispersas en una matriz cementosa de tonalidad oscura. A 1 día de curado, se observa poca formación de matriz cementante muy porosa con partículas en procesos de disolución; esto explica la relativa baja resistencia que presentó la formulación a 1 día de curado (10 MPa). En contraste, a 28 días se observa una matriz más densa y homogénea de tonalidad gris oscuro, con menor contenido de partículas sin reaccionar. Esas micrografías son congruentes con la resistencia a la compresión que desarrolló el sistema a 1 y 28 días. Parece ser que los procesos de disolución, precipitación y formación de productos de reacción en este sistema son lentos pero constantes con el tiempo de curado, lo que permitió alcanzar resistencias mecánicas aceptables a 28 días de 36.33 MPa.

Figura 5 Micrografías del sistema 50/50-10%Na₂O

4. CONCLUSIONES

- ✓ El activante alcalino de NaOH-Na₂SO₄ favoreció la disolución de las materias primas y precipitación de nuevos productos de reacción con buenas propiedades mecánicas.
- ✓ La combinación de CV-F y CV-C favoreció significativamente el mayor desarrollo de resistencia a la compresión.
- ✓ Los principales productos de reacción formados fueron geles del tipo C, N-A-S-H y yeso, además se observó la remanencia de fases cristalinas de cuarzo y mullita.
- ✓ Los cementos obtenidos representan una alternativa viable para la manufactura de cementos sustentables.

5. AGRADECIMIENTOS

J. Méndez-León agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y a la Secretaría de Energía la beca de Maestría y al Tecnológico Nacional de México el financiamiento otorgado a través del proyecto con registro # 6800.8-P.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Ansari, N. and A. Seifi (2013), *A system dynamics model for analyzing energy consumption and CO2 emission in Iranian cement industry under various production and export scenarios*. Energy Policy. 58: p. 75-89.

- Arellano-Aguilar, R., et al. (2014), *Geopolymer mortars based on a low grade metakaolin: Effects of the chemical composition, temperature and aggregate: binder ratio*. Construction and Building Materials, 50: p. 642-648.
- Anand, S., P. Vrat, and R. Dahiya (2006), *Application of a system dynamics approach for assessment and mitigation of CO2 emissions from the cement industry*. Journal of environmental management, 79(4): p. 383-398.
- ASTM, C., 618-85 (1985). *Specification for Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as a Mineral Admixture in Portland Cement Concrete*, USA.
- Criado, M., W. Aperador, and I. Sobrados (2016), *Microstructural and mechanical properties of alkali activated Colombian raw materials*. Materials, 9(3): p. 158
- Criado, M., A.F. Jiménez, and A. Palomo (2010), *Effect of sodium sulfate on the alkali activation of fly ash*. Cement and Concrete Composites, 32(8): p. 589-594.
- Davidovits, J. and J.L. Sawyer (1985), *Early high-strength mineral polymer*. Google Patents.
- Fernández-Jiménez, A. and A. Palomo (2005), *Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure*. Microporous and Mesoporous Materials, 86(1-3): p. 207-214
- Görhan, G. and G. Kürklü (2014), *The influence of the NaOH solution on the properties of the fly ash-based geopolymer mortar cured at different temperatures*. Composites Part B: Engineering, 58: p. 371-377.
- Grangeon, S., et al.(2013), *On the nature of structural disorder in calcium silicate hydrates with a calcium/silicon ratio similar to tobermorite*. Cement and Concrete Research, 52: p. 31-37.
- Guo, X., H. Shi, and W.A. Dick (2010), *Compressive strength and microstructural characteristics of class C fly ash geopolymer*. Cement and Concrete Composites, 32(2): p. 142-147.
- Ismail, I., et al.(2013), *Microstructural changes in alkali activated fly ash/slag geopolymers with sulfate exposure*. Materials and structures, 46(3): p. 361-373.
- Jang, J.G. and H.-K. Lee (2016), *Effect of fly ash characteristics on delayed high-strength development of geopolymers*. Construction and Building Materials, 102: p. 260-269.
- Kumar, S., F. Kristály, and G. Mucsi (2015), *Geopolymerisation behaviour of size fractioned fly ash*. Advanced Powder Technology, 26(1): p. 24-30
- Lee, W. and J. Van Deventer (2003), *Use of infrared spectroscopy to study geopolymerization of heterogeneous amorphous aluminosilicates*. Langmuir, 19(21): p. 8726-8734.
- Malhotra, V. (2002), *High-performance high-volume fly ash concrete*. Concrete International, 24(7): p. 30-34.
- Nyquist, R. and R. Kagel (1971), *Infrared spectra of inorganic compounds*. Academic Press, New York
- Provis, J.L. and S.A. Bernal (2014), *Geopolymers and related alkali-activated materials*. Annual Review of Materials Research, 44: p. 299-327.
- Rashad, A.M., et al. (2013), *Hydration and properties of sodium sulfate activated slag*. Cement and Concrete Composites, 37: p. 20-29.
- Rattanasak, U. and P. Chindaprasirt (2009), *Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer*. Minerals Engineering, 22(12): p. 1073-1078.
- Shi, C., D. Roy, and P. Krivenko (2006), *Alkali-activated cements and concretes*. CRC press.
- Somna, K., et al.(2011), *NaOH-activated ground fly ash geopolymer cured at ambient temperature*. Fuel, 90(6): p. 2118-2124.
- Wang, S.-D., K.L. Scrivener, and P. Pratt (1994), *Factors affecting the strength of alkali-activated slag*. Cement and concrete research, 24(6): p. 1033-1043.
- Swanepoel, J. and C. Strydom (2002), *Utilisation of fly ash in a geopolymeric material*. Applied geochemistry, 17(8): p. 1143-1148
- Wang, S., et al.(2014), *Influence of inorganic admixtures on the 11 Å-tobermorite formation prepared from steel slags: XRD and FTIR analysis*. Construction and Building Materials, 60: p. 42-47.
- Yu, P., et al. (1999), *Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): near-, mid-, and far-infrared spectroscopy*. Journal of the American Ceramic Society, 82(3): p. 742-748.