ESTUDIO DE MORTEROS MIXTOS CAL/PUZOLANA-GEOPOLÍMERO: RESISTENCIA A COMPRESIÓN Y ABSORCIÓN DE AGUA

A. R. VILLCA, L. SORIANO, M. V. BORRACHERO, J. PAYÁ, J. M. MONZÓ

Instituto de Ciencia y Tecnología del Hormigón, Universidad Politécnica de Valencia,
Camino de Vera s/n. 46022, Valencia, España.

RESUMEN

El objetivo del trabajo es el estudio de la resistencia a compresión y la absorción de agua de los morteros de cal/FCC donde se sustituye un 30% en peso de este conglomerante por un geopolímero. En dicho geopolímero se ha utilizado como precursor FCC y, como activador, una mezcla de silicato e hidróxido sódicos o bien distintas mezclas de hidróxido de sodio con fuentes de sílice natural y residuales. Los resultados demuestran que la incorporación del geopolímero mejora la resistencia a la compresión y disminuye la absorción de agua por capilaridad. Estos resultados manifiestan la viabilidad de su uso como materiales de construcción alternativos a los morteros tradicionales en aplicaciones donde no se requieran elevadas resistencias mecánicas.

Palabras clave: geopolímeros; morteros de cal; durabilidad; puzolanas; materiales residuales.

ABSTRACT

The aim of this work is studying the compressive strength and the water absorption of lime/FCC mortar where a 30% of weight of this is replaced by a geopolymer. This geopolymer had FCC as a precursor and, as activating reagent, a mix of sodium silicate and sodium hydroxide or different mixes of sodium hydroxide with natural and residual silica sources. Results prove that the compressive strength increases, and the water capillary absorption decreases by adding the geopolymer. These outcomes show the feasibility of their use as alternative construction materials to traditional mortars in applications where high mechanical strength is not required.

Keywords: geopolymer; lime mortar; durability; pozzolan; residual materials.

RESUMO

O objetivo do trabalho é estudar a resistência à compressão e a absorção de água de argamassas de cal/FCC, sendo que 30%, em massa, deste aglomerante é substituído por um geopolímero onde utilizou-se o FCC como precursor; e como ativadores alcalinos foi utilizado uma mistura de silicato de sódio e hidróxido de sódio ou também diferentes misturas de hidróxido de sódio com fontes de sílica tanto natural como residual. Os resultados obtidos demonstram que a incorporação do geopolímero melhora a resistência à compressão e diminui a absorção de água por capilaridade. Neste sentido, os resultados mostram a viabilidade de uso deste aglomerante como material de construção alternativo para aplicações onde seja necessárias elevadas resistências mecânicas.

Palavras-chave: geopolímeros; argamassas de cal; durabilidade; pozolanas; materiais residuais.

1. INTRODUCCIÓN

La reutilización de los materiales residuales de diversos orígenes unido al desarrollo científico y tecnológico en el campo de nuevos materiales de construcción permitirá en los próximos años limitar el crecimiento del daño medioambiental y favorecerá la lucha contra el efecto invernadero.

Dentro la industria de la construcción, el material que más negativamente afecta a la huella de carbono es el cemento portland. Durante su fabricación se consumen elevadas cantidades de energía y de materias primas, siendo este proceso el responsable de entre el 5 y el 8 % de las emisiones globales de CO₂ a la atmosfera a nivel mundial (Chen et al., 2009; Scrivener, 2014). El uso de conglomerantes alternativos es posiblemente una de las soluciones a este problema, considerando además que, en los próximos años con el crecimiento de la población mundial, existirá más demanda en el sector de la edificación dentro de las ciudades.

Por otro lado, también es necesario preservar nuestro patrimonio arquitectónico como legado de las diferentes sociedades que nos precedieron. Diferentes investigaciones han demostrado la incompatibilidad que surgen en muchos casos y los problemas que presentaron las restauraciones realizadas con conglomerantes con base de cemento portland (Silva et al., 2015). Los expertos en patrimonio recomiendan que se debería, en la medida de lo posible, realizar reparaciones y reconstrucciones con materiales parecidos a los empleados originalmente. Muchos de estos conglomerantes usados en la construcción de estos edificios patrimoniales son en base cal o mezclas de ésta con puzolanas.

Existen dos tipos de cales que se emplean habitualmente, los morteros pueden ser elaborados con cales aéreas o cales hidráulicas, las primeras suelen tener un tiempo de fraguado entre 24-48 horas y las hidráulicas entre 4-12 horas. Además de la diferencia en tiempos de fraguado, la trabajabilidad de los morteros de cal hidráulica natural es mayor que los morteros de cal aérea. Respecto a la durabilidad existen estudios donde se concluye que los morteros con cal aérea presentan mejor durabilidad al tener menor porosidad (Zhang et al., 2018).

Las prestaciones de los conglomerantes fabricados con cal pueden mejorar con el uso de puzolanas, ya sean naturales o artificiales; así existen numerosas investigaciones sobre el uso de diferentes puzolanas como son: el metacaolín, el catalizador gastado de craqueo catalítico, el humo de sílice, la ceniza de cáscara de arroz, las tierras diatomeas, etc. (Méndez et al., 2012; Nunes and Slížková, 2016; Xu, Wang et al., 2014).

Otra de las alternativas escogidas para sustituir el uso del cemento portland y que ha ganado peso sobre todo en las últimas décadas, es el uso de los denominados cementos de activación alcalina y/o geopolímeros. Estos nuevos materiales tienen prestaciones mecánicas y de durabilidad similares o incluso, en algunos casos, superiores a los morteros tradicionales. En muchos casos, la huella de carbono de estos nuevos materiales es hasta un 75% inferior a la obtenida por materiales tradicionales fabricados con cemento Portland (Mellado et al., 2014; Robayo et al, 2018; Shi et al., 2011). Los cementos de activación alcalina se producen mediante la reacción de un material precursor de naturaleza silicoaluminosa con una fuente de elevada alcalinidad denominada comúnmente activador. (Davidovits, 2008). Los activadores más habitualmente empleados son los hidróxidos de sodio y potasio junto a las mezclas de los mismos con sus respectivos silicatos sódico o potásico, aunque también existen investigaciones donde se emplea carbonato de sodio como activador (Seifi et al., 2019).

Dentro de los cementos activados alcalinamente es el activador precisamente el que mayor huella de carbono presenta en la mayoría de los casos. Es por ello que en los últimos años han proliferado las publicaciones donde el activador alcalino es generado a partir de un material residual consiguiendo sustituir total o parcialmente el uso de productos comerciales (Bouzón et al., 2013; Font et al., 2018; Mejía et al., 2016; Moraes et al., 2018)

Finalmente, este trabajo pretende estudiar el efecto de la incorporación de un geopolímero a una matriz cal/puzolana. Este geopolímero será sintetizado utilizando productos comerciales y también materiales

naturales y residuales como fuente de sílice. Se evaluará el efecto que tiene la inclusión de este tipo de materiales en las propiedades mecánicas y en el estudio de absorción de agua relacionado este último con criterios de durabilidad.

Esta investigación está íntimamente ligada a los Objetivos de Desarrollo Sostenible, concretamente a los objetivos 11, ciudades y comunidades sostenibles, y 13, acción por el clima.

2. MATERIAL, EQUIPOS Y MÉTODOS

Para la realización de los diversos ensayos se han preparado morteros de cal empleando como puzolana al residuo de catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC). Este mismo material también se ha empleado como precursor en la fabricación del geopolímero. El catalizador gastado de craqueo catalítico es un residuo proveniente del refinado del petróleo y fue suministrado por la empresa OMYA Clariana S.A. (Tarragona-España).

Para la fabricación del denominado activador comercial se emplea una mezcla de silicato e hidróxido de sodio. El silicato de sodio fue suministrado por la empresa Merck, con la siguiente composición química: 8% Na_2O , 28% SiO_2 y 64% H_2O en masa, presentando una densidad de 1.35 g/cm^3 , pH entre 11-11.5 y el hidróxido de sodio lo suministró la empresa Panreac Química S. A. con una pureza del 98%.

Para los geopolímeros denominados alternativos, se propone utilizar como fuente de sílice tres materiales, dos de ellos son residuales y un tercero es una materia prima natural. Los materiales residuales son: a) la ceniza de cáscara de arroz (CCA) que es proporcionada por la empresa Maicerías Españolas DACSA S.A. y que procede de un proceso de cogeneración de energía; b) una tierra de diatomeas residual procedente del filtrado de cerveza (THK) y que es suministrado por la empresa Heineken. El tercer material utilizado como fuente de sílice es una tierra diatomeas natural (TN) que es procedente de la República de Guatemala.

En la tabla 1 se muestra la composición química en porcentajes de óxido, analizadas por fluorescencia de rayos X.

Tabla 1. Composición química de los materiales, en peso (%)

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	*PF	Na_2O	P_2O_5	TiO_2	Otros
FCC	47.76	49.26	0.60	0.11	0.17	0.02	0.02	0.53	0.31	0.01	1.22	-
CCA	85.58	0.25	0.21	1.83	0.50	0.26	3.39	6.99	-	0.67	-	0.32
THK	81.70	5.67	3.71	1.28	0.41	-	0.86	3.34	1.30	0.36	0.93	-
TN	76.36	8.07	1.95	0.38	0.38	-	0.22	12.1	0.14	-	0.31	0.2

*PF: Perdida al fuego

La cal empleada es del 77% de pureza con designación CL 80-S de la empresa Cal Pascual SL-España; la arena empleada fue de origen silíceo con una granulometría similar a la arena normalizada CEN EN 196-1 citada en la norma UNE-EN 196-1. En la elaboración de los morteros se emplea una relación cal/FCC de 1/1, donde la relación agua/binder y binder/arena es de 0,8 y 1/3 respectivamente. La dosificación del geopolímero empleada fue la utilizada por Bouzón et al. en la que se aplica una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ con un valor de 1.17, una concentración molal de sodio de 7.5 y una relación agua/FCC de 0.6.

La puzolana FCC fue molida en origen y tiene una granulometría con un diámetro medio de $21\mu\text{m}$; la CCA se ha molido en un molino industrial teniendo $20\mu\text{m}$ de diámetro medio. Las tierras diatomeas TN y THK se han empleado tal cual fueron recibidas en el laboratorio, teniendo $16\mu\text{m}$ de diámetro medio la tierra de diatomeas natural y de $46\mu\text{m}$ la tierra de diatomeas residual procedente de Heineken.

La granulometría de todas estas muestras se midió en un equipo de granulometría por difracción de láser Malvern Mastersizer 2000.

El estudio de la morfología de las partículas de las muestras empleadas fue por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM): se utilizó un equipo ZEISS Supra 55. En la figura 1, se muestra la morfología de todas ellas tomadas a 2000 aumentos. Como se puede observar, el FCC es un material pulverulento con una morfología bastante irregular debido al proceso de molienda al que fue sometida (figura 1a); la CCA también presenta un tamaño de partícula pequeño y con algún fragmento de cáscara que ha quedado sin moler (Figura 1b).

Las tierras de diatomeas sí presentan diferencias entre ellas: mientras que la tierra de diatomeas TN sí debió tener algún proceso de molienda en origen por su tamaño granulométrico ($16\mu\text{m}$), mientras que la tierra de diatomeas THK solamente se sometió a un secado en estufa para eliminar humedad y se utilizó sin moler. Es por ello que la muestra TN (figura 1c) es de morfología irregular y no se aprecia las formas típicas de cilindros tan características de este tipo de materiales, morfología que sí se aprecia claramente en la muestra THK (figura 1d).

a) FCC

b) CCA

c) TN

d) THK

Figura 1. Micrografías FESEM correspondientes a los materiales utilizados en la investigación.

Estudios realizados previamente en el laboratorio y que no son mostrados en la presente comunicación, indican que un porcentaje óptimo de sustitución de mortero de cal/puzolana por geopolímero se sitúa alrededor del 30% en peso.

De este modo se prepararon 5 tipos de dosificaciones: existe un mortero control (CON) donde se emplea un mortero cal/FCC con las condiciones anteriormente comentadas; un mortero con un 70% de peso de binder cal/FCC y un 30% de binder geopolimérico empleando como activador una mezcla de silicato sódico mezclado con hidróxido de sodio, ambos reactivos químicos comerciales (GCOM); c) un

mortero con las mismas cantidades de binder que el GCOM pero en este caso empleando como activador una mezcla de CCA con hidróxido sódico (GCCA); y de la misma manera se elaboran las otras dos mezclas que utilizan como fuente de sílice TN y THK, y que se denominan GTN y GTHK, respectivamente. Los morteros con fuente de sílice alternativa se preparan mezclando las distintas fuentes de sílice mencionadas anteriormente con las lentejas de hidróxido sódico y agua. La mezcla se realizó en un recipiente termostatzado para aprovechar el calor generado en la disolución del hidróxido sódico, en la disolución de la sílice y su posterior reacción para la formación del silicato sódico. Para el estudio de la resistencia a la compresión se ha fabricado probetas cúbicas de 4x4x4 cm curadas en cámara húmeda con HR 75% y 25°C hasta el día previsto de su ensayo de rotura. El ensayo a compresión se llevó a cabo en una máquina universal INSTRON modelo 3382, con una velocidad de desplazamiento de 1 mm/min.

Para la prueba de absorción de agua por capilaridad se han preparado probetas prismáticas de 4x4x16 cm las cuales han sido curadas en cámara húmeda con HR 75% y 25°C, este ensayo se realizó tomando como referencia la norma UNE EN 1015-18.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se muestran los resultados más relevantes de la presente investigación y en la figura 2 podemos observar el sistema de experimentación para los ensayos descritos.

a) Resistencia a compresión.

b) Absorción de agua por capilaridad.

Figura 2. Ensayos realizados en los morteros de cal/puzolana-geopolímero.

3.1 Resistencia a la compresión

Los datos representados en la figura 3 corresponden al valor medio de resistencia a compresión de cuatro probetas ensayadas para los diferentes morteros preparados. La mezcla CON corresponde al mortero control y los restantes son las que se ha sustituido un 30% en peso de conglomerante por los distintos tipos de geopolímero (GCOM; GCCA; GTN y GTHK). Se han realizado ensayos a 3, 28 y 90 días de curado.

Los resultados ponen de manifiesto, en primer lugar, la gran diferencia, para todos los tiempos de curado, entre el mortero control y los morteros mixtos con geopolímero: esta diferencia es más acusada cuanto menor es el tiempo de curado. Así, para 3 días de curado, la resistencia a compresión de los morteros con geopolímero, en el caso más desfavorable (GCOM) es 7 veces superior al mortero control (CON), y en el caso más favorable (GCCA) llega a ser 12 veces superior respecto al control. El interés de estos morteros mixtos cal/puzolana-geopolímero, radica precisamente en esto, en conseguir incrementar drásticamente la baja resistencia a compresión que muestran los morteros cal/puzolana a

tiempos cortos de curado. En todos los casos se observa un aumento de la resistencia conforme se incrementa el tiempo de curado. Para los 90 días de curado, la resistencia a compresión de los morteros con geopolímero, sigue siendo netamente superiores al mortero control; sin embargo, esta diferencia se ha reducido notablemente respecto a los morteros curados a 3 días. Si comparamos entre sí los 4 morteros que contienen geopolímero, se constata que, para todos los tiempos de curado, el que contiene ceniza de cascarilla de arroz (GCCA), es el que presenta mayores resistencias a compresión.

Destacar también el hecho que para 3 y 28 días de curado los morteros que utilizaron como activador la fuente de sílice natural TN (mezcla GTN) o las sílices residuales como CCA y THK (mezclas GCCA y GTHK), presentaron resistencias a compresión superiores o prácticamente iguales al mortero cuyo activador era una mezcla de hidróxido sódico y silicato sódico comerciales (GCOM). De esta forma se constataría que los morteros con un menor coste económico y medioambiental tendrían mejores propiedades mecánicas.

Figura 3. Resistencias a compresión del mortero de cal/puzolana y de los morteros mixtos cal/puzolana-geopolímero.

3.2 Absorción de agua por capilaridad

En la figura 4 se representa el coeficiente de absorción de agua para cada uno de los cinco morteros estudiados, el valor medio representado corresponde a 6 probetas. Los resultados ponen de manifiesto, en primer lugar, una diferencia significativa entre el mortero control, sin geopolímero (CON) y el resto. Así, la incorporación de un 30% en peso de geopolímero produce una reducción significativa del coeficiente de absorción. Cuando comparamos entre sí los cuatro morteros con geopolímero, también vemos una diferencia significativa entre GCOM y el resto, siendo el valor de GCOM superior a los otros tres. De todos los morteros estudiados el que presentó un menor coeficiente de absorción fue GTN, por debajo de la mitad respecto del CON, sin geopolímero.

Figura 4. Absorción de agua por capilaridad del mortero de cal/puzolana y de los morteros mixtos cal/puzolana-geopolímero.

4. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones del presente trabajo son: en lo referente a la resistencia a compresión, la sustitución de un 30% en peso de cal/FCC por geopolímero, incrementa de forma drástica las resistencias a compresión, siendo este aumento más acusado para un tiempo corto de curado (3 días). La resistencia a compresión en este caso fue de al menos 7 veces la del control, cumpliéndose el objetivo de la investigación que era incrementar la baja resistencia de los morteros cal/FCC a tiempos cortos de curado. Cuando se comparan los cuatro morteros con geopolímero, en general la resistencia a compresión de los morteros que utilizaron como activador una mezcla de hidróxido sódico y una fuente de sílice natural o residual fue superior a los morteros que utilizaron una mezcla de hidróxido sódico y silicato sódico comercial.

Por otro lado, los resultados de absorción de agua muestran que la sustitución de un 30% en peso de cal/FCC por geopolímero, reduce la absorción de agua por capilaridad. Así, los menores valores de absorción de agua correspondieron a los morteros que utilizaron como activador una mezcla de hidróxido sódico y una fuente de sílice natural o residual, frente al mortero que utilizó una mezcla de hidróxido sódico y silicato sódico comercial.

De los resultados obtenidos se puede concluir que la incorporación de geopolímero a los morteros cal/FCC incrementa la resistencia a compresión y reduce la absorción de agua, dos factores muy importantes considerando la vida útil de un material de construcción. Estos resultados ponen de manifiesto un mayor beneficio medioambiental y un menor coste económico porque los morteros que utilizaron como activador una mezcla de una fuente de sílice natural o residual fueron los que presentaron mayores resistencias a compresión y menores absorciones de agua.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren expresar su agradecimiento al Centro de Cooperación al Desarrollo (CCD) de la Universidad Politècnica de València (UPV), por su apoyo y financiamiento para llevar a cabo esta investigación en el programa ADSIDEO-Cooperación 2017, en el que este proyecto fue financiado. También a la Universidad de San Carlos de Guatemala, por su interés de participar en el proyecto y suministrar la tierra de diatomeas natural. Agradecemos también a las empresas: OMYA CLARIANA S.A, Maicerías Españolas DACSA S.A y a Heineken España S.A. el suministro de las muestras

estudiadas. Finalmente, nuestro agradecimiento al Servicio de Microscopía Electrónica de la Universitat Politècnica de València.

6. REFERENCIAS

- Bouzón, N., Payá, J., Borrachero, M. V., Soriano, L., Tashima, M. M., & Monzó, J. (2013). *Refluxed rice husk ash/NaOH suspension for preparing alkali activated binders*. Materials Letters, 115, 72–74. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.10.001>
- Chen, C., Habert, G., Bouzidi, Y., Jullien, A. (2010). *Environmental impact of cement production: detail of the different processes and cement plant variability evaluation*. Journal of Cleaner Production Volume 18, Issue 5, March 2010, Pages 478–485 <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2009.12.014>
- Davidovits, J. (2008). *Geopolymer: Chemistry and Applications* (2nd ed.). France: Saint Quentin.
- Font, A., Soriano, L., Reig, L., Tashima, M. M., Borrachero, M. V., Monzó, J., & Payá, J. (2018). *Use of residual diatomaceous earth as a silica source in geopolymer production*. Materials Letters, 223, 10–13. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.04.010>
- Mejía, J. M., Mejía De Guti Errez, R., & Montes, C. (2016). *Rice husk ash and spent diatomaceous earth as a source of silica to fabricate a geopolymeric binary binder*. Journal of Cleaner Production, 118, 133–139. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.01.057>
- Mellado, A., Catalán, C., Bouzón, N., Borrachero, M. V., Monzó, J. M., & Payá, J. (2014). *Carbon footprint of geopolymeric mortar: Study of the contribution of the alkaline activating solution and assessment of an alternative route*. RSC Advances, 4(45), 23846–23852. <https://doi.org/10.1039/c4ra03375b>
- Méndez, R., Borrachero, M. V., Payá, J., & Monzó, J. (2012). *Mechanical Strength of Lime-Rice Husk Ash Mortars: A Preliminary Study*, Key Engineering Materials, Vol. 517, pp. 495–499. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.517.495>
- Moraes, J.C. B., Font, A., Soriano, L., Akasaki, J. L., Tashima, M.M., Monzó, J., Borrachero, M. V., Payá, J. (2018). *New use of sugar cane straw ash in alkali-activated materials: A silica source for the preparation of the alkaline activator*. Construction and Building Materials, 611–621. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.230>
- Nunes, C., & Slížková, Z. (2016). *Freezing and thawing resistance of aerial lime mortar with metakaolin and a traditional water-repellent admixture*. Construction and Building Materials, 114, 896–905. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.04.029>
- Robayo-Salazar, R., Mejía-Arcila, J., Mejía de Gutiérrez, R., & Martínez, E. (2018). *Life cycle assessment (LCA) of an alkali-activated binary concrete based on natural volcanic pozzolan: A comparative analysis to OPC concrete*. Construction and Building Materials, 176, 103–111. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.017>
- Scrivener, K. L. (2014). *SPECIAL ISSUE-Future Cements Options for the future of cement*. The Indian Concrete Journal (Vol. 88). Retrieved from https://www.lc3.ch/wp-content/uploads/2014/09/0851_ICJ_Article.pdf
- Seifi, S., Sebaibi, N., Levacher, D., & Boutouil, M. (2019). *Mechanical performance of a dry mortar without cement, based on paper fly ash and blast furnace slag*. Journal of Building Engineering, 22(November 2018), 113–121. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2018.11.004>
- 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(7), 750–763. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.016>
- Silva, B. A., Ferreira Pinto, A. P., & Gomes, A. (2015). *Natural hydraulic lime versus cement for blended lime mortars for restoration works*. Construction and Building Materials, 94, 346–360. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.06.058>
- UNE – Normalización Española (2003), *UNE-EN 1015-18:2003 Métodos de ensayo de los morteros*

para albañilería. Parte 18: Determinación del coeficiente de absorción de agua por capilaridad del mortero endurecido.

UNE – Asociación Española de Normalización (2018), *UNE-EN 196-1:2018 Métodos de ensayo de cementos. Parte 1: Determinación de resistencias.*

Xu, S., Wang, J., Ma, Q., Zhao, X., & Zhang, T. (2014). *Study on the lightweight hydraulic mortars designed by the use of diatomite as partial replacement of natural hydraulic lime and masonry waste as aggregate.* Construction and Building Materials, 73, 33–40.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.09.062>

Zhang, D., Zhao, J., Wang, D., Xu, C., Zhai, M., & Ma, X. (2018). *Comparative study on the properties of three hydraulic lime mortar systems : Natural hydraulic lime mortar , cement-aerial lime-based mortar and slag-aerial lime-based mortar.* Construction and Building Materials, 186, 42–52.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.053>