

EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD PUZOLÁNICA DE UN RESIDUO DE LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO

EVALUATION OF THE POZZOLANIC ACTIVITY OF FLUID CATALYTIC CRACKING RESIDUE

JANNETH TORRES AGREDO

Grupo de investigación Análisis, diseño y materiales, Ph.D, Universidad Nacional de Colombia, jtorresa@unal.edu.co

EDWIN ARLEY BAQUERO

Estudiante de Química, Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá, eabaquero@unal.edu.co

ALEX RICARDO SILVA

Estudiante de Química, Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá, arsilvao@unal.edu.co

Recibido para revisar junio 17 de 2008, aceptado septiembre 30 de 2008, versión final octubre 11 de 2008

RESUMEN: En el presente artículo se presentan los resultados de la evaluación de la actividad puzolánica del catalizador gastado de craqueo catalítico (FCC), procedente de la industria del petróleo; con el fin de explorar la posibilidad de utilizar este desecho industrial como adición al cemento para la producción de concretos y morteros. La actividad puzolánica se determinó a partir de la resistencia a la compresión, según la norma ASTM C311 y C618. Igualmente se realizó el estudio aplicando las técnicas de Termogravimetría (TG) y Calorimetría Diferencial (DSC). Los resultados mostraron que este desecho puede ser utilizado como adición al cemento en morteros y concretos, sumándole la importancia de la utilización de un residuo industrial.

PALABRAS CLAVE: catalizador gastado de craqueo catalítico, actividad puzolánica, morteros, calorimetría diferencial, termogravimetría.

ABSTRACT: In the present article results of the evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking residue (FCC) proceeding from the petrol industry, are presented. Possibility of FCC as an addition to cement for the production concrete and mortars was studied. The pozzolanic activity of the FCC was evaluated according to ASTM C311 and C618, thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) techniques. The results showed that this waste can be used as addition to the cement in mortars and concrete, adding to its importance of the utilization.

KEY WORDS: Fluid catalytic cracking residue, pozzolanic activity, mortars, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis.

1. INTRODUCCIÓN

El petróleo continúa siendo hoy en día una de las principales fuentes de energía, con aproximadamente un 40% de la demanda energética mundial y adicionalmente se utiliza como materia prima para la síntesis de productos químicos, bien sean orgánicos o inorgánicos [1].

El Craqueo o Cracking, es un proceso químico por medio del cual un compuesto químico, normalmente orgánico, se descompone o fracciona en compuestos más simples. Este proceso es usado en la industria petrolera para reducir el peso molecular de hidrocarburos, mediante la ruptura de enlaces moleculares.

El catalizador del proceso de craqueo catalítico del petróleo (FCC), es un desecho industrial compuesto principalmente de sílice y alúmina, que puede ser usado en la manufactura de materiales resistentes al fuego, o puede ser adicionado a las arcillas para producir tejas cerámicas, ladrillos refractarios y ladrillos aislantes. El FCC se ha mostrado como un material puzolánico muy activo, capaz de combinar el hidróxido cálcico (portlandita) liberado en la hidratación del cemento Pórtland y formar compuestos de carácter hidráulico. Este comportamiento hace que se produzca un aumento adicional en la resistencia mecánica del mortero y del hormigón que lo contienen. Diversos autores [2-5] han reportado que el uso de este residuo en morteros, para porcentajes de sustitución entre el 15 y 20% con respecto a la cantidad de cemento, aumenta las resistencias mecánicas en comparación con una muestra patrón.

Producir cemento Pórtland es un proceso costoso, porque involucra un gran requerimiento energético y presenta altos aspectos de riesgo medioambiental, debido a la producción de gases. Al poder sustituir cemento por materiales residuales en las mezclas de concreto, se estaría ayudando a la preservación de los recursos naturales y se disminuiría el impacto ambiental. Teniendo en cuenta lo anterior, se ha hecho indispensable reemplazar en una alta proporción el uso del cemento por otros materiales cementantes tales como el humo de sílice, las cenizas volantes y las escorias granuladas de alto horno.

El presente artículo describe unos preliminares y recientes resultados de la posibilidad de utilizar FCC para la producción de morteros y concretos; enfocándose principalmente en la evaluación de la actividad puzolánica por medios mecánicos e instrumentales de análisis.

2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para el desarrollo del estudio se utilizó un catalizador gastado (FCC) del proceso de craqueo catalítico, procedente de una empresa

petrolera colombiana. La composición química así como sus propiedades físicas se presentan en la tabla 1; aquí se puede observar que este FCC está compuesto en su mayoría por alúmina y sílice 37,68% y 58,03% respectivamente, coincidiendo con la composición de FCC utilizados en otras investigaciones [5, 6, 7]. Para la elaboración de las mezclas cementicias, al material no le se hizo ningún tratamiento previo. La reactividad del FCC se determinó por medios tanto mecánicos como químicos. Para el primer caso se evaluó la actividad puzolánica a partir de la resistencia a la compresión, aplicando la norma ASTM C311 y C618. Para este fin se elaboraron morteros patrón y morteros adicionados con el 20% de FCC respecto a la cantidad de cemento. El curado de los especímenes se realizó por un periodo de 7 y 28 días inmersos en agua saturada con Ca(OH)_2 a temperatura ambiente.

Tabla 1. Características químicas y físicas de los materiales de partida

Table 1. Chemical and physical characteristics of raw materials

Componente, %	FCC	Cemento (OPC)
SiO ₂	58,03	20,31
Al ₂ O ₃	37,68	3,96
Fe ₂ O ₃	0,74	3,78
CaO	0,22	63,56
MgO	0,03	0,93
NaO	0,41	0,27
TiO ₂	0,67	0,22
Pérdidas por ignición	0,81	1,02
Propiedades Físicas:		
Finura Blaine (cm ² /g)	--	3952
Densidad (g/cm ³)	2,55	3,14
Tamaño medio de partícula (µm)	74	20

En el segundo caso se aplicaron las técnicas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y la técnica de Termogravimetría (TG); con el fin de estudiar el consumo de Ca(OH)_2 por parte del FCC. Para los ensayos, se prepararon pastas de cemento patrón y adicionadas con el 20% de FCC. Estas pastas fueron curadas a las edades

de 3, 7, y 14 días, a una temperatura de $20 \pm 1^\circ\text{C}$ y una humedad relativa del 95%. Una vez cumplido el tiempo de curado, las pastas fueron pulverizadas y sometidas a un proceso de congelamiento con acetona y etanol, para detener su proceso de hidratación.

Los morteros y las pastas fueron elaborados con cemento Portland Ordinario (OPC), su composición química y propiedades físicas se presentan en la tabla 1.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Actividad puzolánica por Resistencia a la Compresión

La determinación del Índice de Actividad Puzolánica con cemento se llevó a cabo aplicando la Norma ASTM C311. Se elaboraron cubos de 5cm de lado, con Cemento Portland ordinario (OPC) y arena de Ottawa en proporción de 1: 2.75.

Para la evaluación del índice de actividad puzolánica, la norma ASTM C618 precisa como valor mínimo un índice resistente igual o superior al 75% a 28 días para considerar un material como puzolana. Para este caso se reportó un índice del 69% y del 92% a los 7 y 28 días respectivamente. Según los resultados, este FCC se puede considerar como una puzolana. De igual manera, este índice de actividad reportado es ligeramente superior al que obtuvieron Chen, Tseng y Hsu [6], el cual fue del 86%; donde el tamaño de partícula del FCC utilizado fue de $67,2 \mu\text{m}$, siendo inferior al del presente estudio.

3.2 Evaluación De La Actividad Del Fcc Por Técnicas Instrumentales De Análisis

Los ensayos de DSC y TG fueron realizados en un analizador simultáneo DSC-TGA modelo STA-625 de Rheometrics Scientific a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en una

atmósfera normal (aire) utilizando crisol de alúmina. En la figura 1 se presentan las gráficas de DSC correspondientes a las pastas patrón y a las adicionadas con el 20% de FCC a las diferentes edades de curado.

El pico correspondiente a la descomposición del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, aparece a las temperaturas entre 450 y 500°C ; y entre mayor sea el área significa que la cantidad de cal presente en la pasta es superior. El área de dicho pico decrece cuando se incorporan puzolanas en las pastas de cemento, indicando que cierta cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reaccionó y fue consumida por la puzolana adicionada. A partir de lo anterior, de la figura 1 se observa que a las edades de curado, el pico correspondiente a la deshidratación del hidróxido de calcio es menor en todas las pastas adicionadas con el FCC, en comparación con la muestra patrón. A los 14 días de curado se presenta una gran diferencia en el tamaño de los picos, por lo que se puede afirmar que el FCC tiene alta reactividad a edades tempranas; esto coincide a lo reportado por J. Payá et al [8, 9].

En la figura 2 se presentan las gráficas de termogravimetría para las pastas a 3 días de curado. Las pérdidas de peso del pico correspondiente a la deshidroxilación del hidróxido de calcio se pueden calcular a partir de las gráficas y con ello determinar el porcentaje de cal que fijó el FCC debido a la reacción puzolánica [10].

El porcentaje de cal fijada se calcula [9], como:

$$\% \text{cal fijada} = \frac{(\text{CH})_o - (\text{CH})_p}{(\text{CH})_o} * 100$$

Donde, $(\text{CH})_o$ es la cantidad inicial de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presente en la pasta OPC/FCC y $(\text{CH})_p$ es la cantidad de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de la misma pasta a una edad determinada. En la figura 3 se muestran los resultados para las edades de curado de 3, 7 y 14 días.

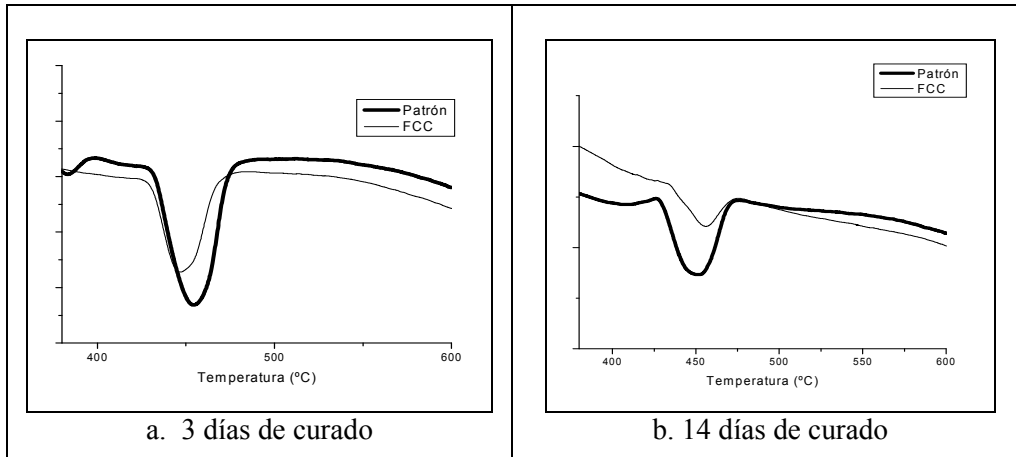


Figura 1. Curvas de DSC de pastas de cemento con 0% y 20% de FCC
Figure 1. DSC curves of cement pastes with 0%, and 20% FCC

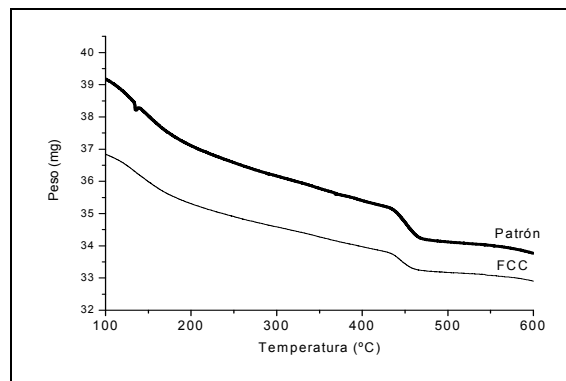


Figura 2. Gráfica de TG y DTG para las pastas a 3 días de curado
Figure 2. TG and DTG curves to pastes cured for 3 days

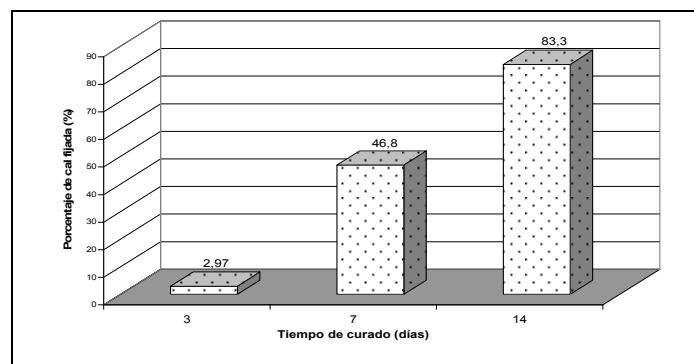


Figura 3. Porcentaje de cal fijada por el FCC a diferentes edades de curado
Figure 3. Percent fixed lime by the FCC to different curing time

Con los resultados del contenido de cal fijada por el FCC (figura 3), se puede afirmar que esta puzolana tiene una alta reactividad a edades tempranas. Así lo reportan autores como J. Payá

et al [9], donde obtuvieron consumo de cal hasta del 50% para pastas con relación Agua/cementante de 0,45 y con edades de curado de 14 y 28 días. También se encontró

que a medida que aumenta el tiempo de curado, también fue mayor el consumo de cal por parte del FCC, coincidiendo con Pacewska, Wilinska y Kubissa [11].

3. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir lo siguiente:

El FCC reportó un índice de actividad puzolánica del 92%, por lo cual puede considerarse como un material puzolánico apto para la producción de morteros y concretos.

El FCC es una puzolana que presenta buena reactividad; pues se pudo constatar claramente la reacción puzolánica del mismo o consumo del hidróxido de calcio, procedente de la reacción de hidratación del cemento.

Finalmente se puede afirmar que el uso del FCC en mezclas de morteros y concretos; contribuirá a la protección del medio ambiente, debido a la utilización de un residuo industrial; a su vez que implicaría un menor consumo de cemento.

4. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Doctor Carlos Alexander Trujillo, profesor de Química de la Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá, por su colaboración para la realización de los ensayos de DSC y TG.

REFERENCIAS

[1] Perspectivas de la evolución mundial hasta 2030, en los ámbitos de la energía, la tecnología y la política climática. Available: http://ec.europa.eu/research/energy/pdf/key_messages_es.pdf (Consulta: Agosto, 2007).

[2] PAYÁ, J., MONZÓ, J. Y BORRACHERO, M.V., Fluid catalyst residue (FC3R) An excellent mineral by-product for improving earling-strength development of cement mixtures, *Cement and Concrete Research*, 29, 1773-1779, 1999.

[3] SU, NAN, ET AL, Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution, *Cement and Concrete Research*, 30, 1773-1783, 2000.

[4] PAYÁ, J., MONZÓ, J. Y BORRACHERO, M.V., Physical, chemical and mechanical properties of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) blended cements, *Cement and Concrete Research*, 31, 57-61, 2001.

[5] WU, JUNG-HSUI, ET AL, The effect of waste oil-cracking catalyst on the compressive strength of cement pastes and mortars, *Cement and Concrete Research*, 33, 245-253, 2003.

[6] CHEN, H., TSENG, Y. Y HSU, K., Spent FCC catalyst as a pozzolanic material for high-performance mortars, *Cement and concrete composites*, 26, p. 657-664, 2004.

[7] TSENG, Y., HUANG, CH. Y HSU, K., The pozzolanic activity of a calcined waste FCC catalyst and its effect on the compressive strength of cementitious materials, *Cement and concrete research*, 35, 782-787, 2005.

[8] PAYÁ J., Et Al, Determination of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking residue. Thermogravimetric analysis studies on FC3R-lime pastes, *Cement and Concrete Research*, 33, 1085-1091, 2003.

[9] PAYÁ, J., Et Al, Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). Thermogravimetric analysis studies on FC3R-Portland cement pastes, *Cement and concrete research*, 33, 603-609, 2003.

[10] TORRES AGREDO, J., MEJÍA DE GUTIERREZ, R., Técnicas utilizadas en la producción y caracterización de puzolanas, *Rev. Escuela Col. de Ing.*, 15, 59, 24-28, 2005.

[11] PACEWSKA, B., WILINSKA I., KUBISSA J. (1998), Use of spent catalyst from catalytic cracking in fluidized bed as a new concrete additive, *Thermochimica acta*, 322, p. 175-181, 1998.