

Uso de residuos industriales y metacaolinita para la síntesis de geopolímeros

De la Rosa Montiel Johan Samuel, Suárez Meneses Jesús Valerio, Carreto Cortés José Martín Enrique, Chávez García María de Lourdes, García Mejía Tania Ariadna*

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear. Av. Universidad No. 3000, UNAM, Ciudad de México. Coyoacán. C.P. 04510. México.

* Autor para correspondencia: mctaniagm@comunidad.unam.mx

Recibido:

04/agosto/2019

Aceptado:

31/agosto/2019

Palabras clave:

Geopolímero,
metacaolinita,
residuos industriales

Keywords:

Geopolymer,
metakaolinite,
industrial waste

RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó el efecto del reemplazo de metacaolinita por residuos industriales de vidrio (0, 10, 20, 30, 40 y 50%) en geopolímeros basados en metacaolinita, sobre su resistencia a la compresión. La composición química de los residuos industriales basada en SiO_2 , CaO y Na_2O , los clasifica como sódico-cálcico. Las técnicas de caracterización empleadas (DRX y FT-IR) permitieron corroborar la geopolimerización. Los geopolímeros de metacaolinita sustituidos con 10 y 20% por residuos industriales mostraron, respectivamente, una resistencia a la compresión de 21.21 y 18.04 MPa después de 3 días de curado. La sustitución de un 50% de metacaolinita por residuos industriales disminuyó significativamente su resistencia de 20.92 a 3.42 MPa, lo que representa una disminución del 83.65%. Debido a lo anterior, los residuos industriales tienen el potencial para reemplazar un 20% de la metacaolinita en la síntesis de geopolímeros.

ABSTRACT

In the present work was evaluated the effect of the replacement of metakaolin by industrial glass waste (0, 10, 20, 30, 40 y 50%), of metakaolin-based geopolymers, on compressive strength. The chemistry composition of industrial waste based in SiO_2 , CaO and Na_2O , classifies them as sodium-calcium. The characterization techniques (XDR and FT-IR) allowed to corroborate the geopolymerization. The geopolymers of metakaolin substituted with 10 and 20% by industrial waste showed, respectively, a compression strength of 21.21 and 18.04 MPa after of 3 day of curing. The substituted of a 50% of metakaolin by industrial waste decrease significative its strength of 20.92 and 3.42 MPa that representative a decrease of 83.65%. Due to the above, industrial waste have the potential from replaced 20% of the metakaolin in the synthesis of geopolymers.

Introducción

Los geopolímeros (GP) son materiales cementantes de tercera generación, que han recibido particular interés en últimos diez años, en el reemplazo parcial o total del cemento Portland ordinario (CPO) en concretos y morteros (Asim et al., 2019). La producción de CPO es la responsable del consumo de 3.2 GJ de energía por tonelada de cemento, derivadas de la extracción de materias primas, la calcinación de la roca caliza, la molienda y el transporte, además de las emisiones de aproximadamente 810 kg de CO₂, 1 kg de SO₂ y 2 kg de NO_x por tonelada de cemento (Wu et al., 2019). Por lo tanto, se han estudiado diferentes alternativas al CPO, de las cuales, los geopolímeros se perfilan como una alternativa prometedora. Debido, a su resistencia mecánica, química y térmica, durabilidad, contracción y permeabilidad bajas, además de que se obtienen a partir residuos industriales, ricos en sílice y alúmina, a temperaturas entre 25-90°C (Gartner y Sui, 2018; Wu et al., 2019).

La activación de aluminosilicatos en un medio altamente alcalino produce un material mecánicamente resistente, llamado geopolímero. El cual, se forma a través de una serie de reacciones de disolución, polimerización por condensación y precipitación, para formar una red tridimensional basada en unidades SiO₄ y AlO₄ (Ji y Pei, 2019). Diferentes aluminosilicatos son empleados como precursores: arcillas, arcillas calcinadas, desechos agrícolas, industriales y mineros. De los cuales, metacaolinita (MC), ceniza volante (CV) y escoria de hierro (EH) se han utilizado ampliamente. La reactividad, composición química y la disponibilidad local de la metacaolinita han permitido que sea considerada como uno de los principales precursores en la síntesis de GP (Wang et al., 2015; Wu et al., 2019). Donde los GP a base de MC han demostrado estabilidad térmica (> 900°C) y densidad baja. No obstante, el uso de caolinitas comerciales incrementa su costo, lo que limita su producción a gran escala. Así también, la demanda de agua de las caolinitas naturales conduce a una porosidad mayor, formación de grietas y contracción por secado en comparación con los GP basados en CV o EH (Ogundiran y Kumar, 2016). La adición de CV y EH a la MC ha demostrado incrementar la resistencia mecánica, disminuir la permeabilidad y la demanda de agua.

Existe un interés continuo por utilizar diversos residuos industriales susceptibles de ser activados alcalinamente para la síntesis de GP. El alto contenido de silicio y aluminio amorfo presentes en el vidrio, además de su alta solubilidad en medio alcalino (pH > 9), representa un área de oportunidad (Puertas y Carrasco, 2014). Es por ello, que el uso de residuos de vidrio en los países sub y desarrollados es cada vez más frecuente, lo que está asociado con las políticas ambientales, ya que tanto el sector industrial, comercial y urbano generan grandes

cantidades de desechos. Tan solo en el año 2014, México, tuvo a una producción de 2.6 millones de toneladas de este desecho, de los cuales, solo el 12% se recicla (Butler y Hooper, 2011). Y del 10 al 30 % del vidrio reciclado se utiliza como materia prima para la fabricación de nuevos materiales de vidrio; lo que deja un excedente para otras alternativas (Rivera et al., 2018).

El presente trabajo tiene como objetivo evaluar la viabilidad del uso de residuos de industriales (vidrio) como fuente de silicio en la producción de geopolímeros, así como el efecto del reemplazo de metacaolinita por los residuos industriales (0, 10, 20, 30, 40 y 50%) en geopolímeros basados en metacaolinita, sobre su resistencia a la compresión.

Metodología

Materiales

Para la síntesis de los geopolímeros se emplearon como precursores: metacaolinita (MK) y un residuo industrial (RI) (compuesto por una mezcla de vidrios transparentes de diferente procedencia) (Figura 1). El RI fue previamente lavado y secado (80°C, 24 h) para ser triturado en un molido a bolas de acero hasta obtener un tamaño de partícula ≤ 0.38 μm. La metacaolinita se obtuvo por calcinación de una caolinita mineral, a 800°C por 6 h. El tratamiento térmico permitió obtener un precursor reactivo, mediante la destrucción de la estructura cristalina de la caolinita por deshidroxilación, lo que da lugar a un compuesto amorfo soluble en condiciones alcalinas pH ≥ 13. La composición química de MK y del RI se determinó de fluorescencia de rayos X, FRX (Rigaku Primus II), los resultados se presentan en la tabla 1. Los RI están constituidos en mayor proporción por SiO₂, Na₂O y CaO, clasificándolos como sódico-cálcico. Su composición es similar a la observada para otros residuos de vidrio urbanos e industriales: SiO₂ (65-75%), CaO (6-12 %), Na₂O (12-15 %), Al₂O₃ (0.5-5 %) y Fe₂O₃ (0.1-3 %) (Torres-Carrasco et al., 2015).

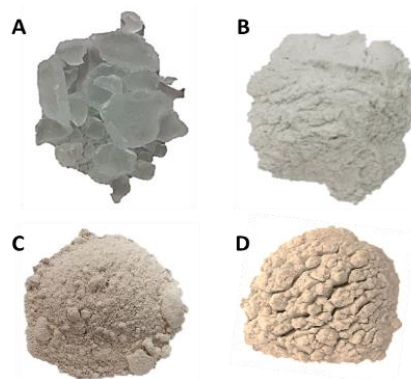


Figura 1. A. Residuos industriales de vidrio, B. RI molido y tamizado ≤ 38 μm, C. Caolinita, D. Metacaolinita.

Tabla 1. Composición química de la MK y del RI.

% ^a	Residuo industrial	Metacaolinita
SiO ₂	71.6	48.5
TiO ₂	0.12	0.35
Al ₂ O ₃	1.75	35.85
Fe ₂ O ₃	0.38	0.45
MnO	0.01	0.04
MgO	1.06	0.10
CaO	9.34	0.11
Na ₂ O	15.01	0.03
K ₂ O	0.56	1.92
P ₂ O ₅	0.04	0.42
PXC ^b	0.13	12.28

^a% peso, ^bPérdida por calcinación

En la figura 2 se muestra el patrón de difracción de rayos X (DRX) obtenido para la MK y RI. La MK está constituida predominantemente por una fase amorfa, lo que se corrobora por el halo amplio y difuso de 15 a 35° de 2θ, además de una disminución en las reflexiones características de microclina, cuarzo e illita, presentes en la caolinita. El patrón de DRX del residuo confirma su naturaleza amorfa, sin presencia de material cristalino.

Como activadores alcalinos se emplearon silicato de sodio (Na₂O = 9.16%, SiO₂ = 29.85% y H₂O = 60.9%) y una disolución alcalina de hidróxido de sodio NaOH (Meyer, ≥98%), la cual se preparó disolviendo las lentejas de NaOH en agua destilada.

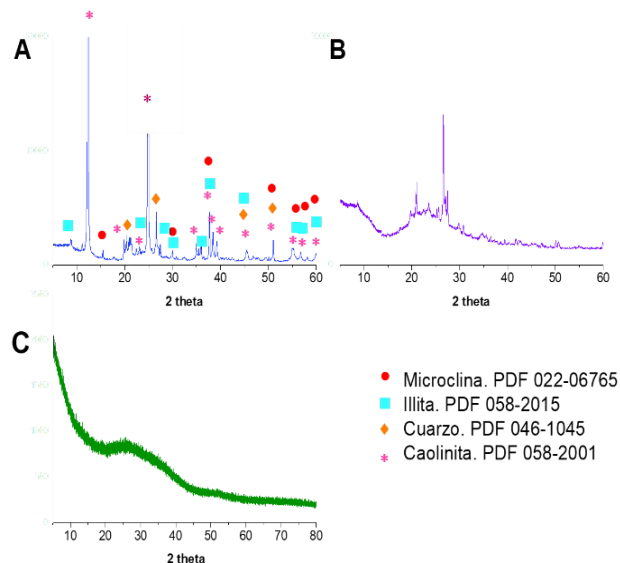


Figura 2. Patrones de DRX de: **A.** Caolinita, **B.** metacaolinita, **C.** RI.

Síntesis de los geopolímeros MK/RI

Para la fabricación de los geopolímeros se requiere de una disolución activadora o alcalina, la cual se preparó mezclando el silicato de sodio y una disolución de hidróxido de sodio, en cantidades adecuadas para

obtener una relación SiO₂/Al₂O₃ = 4, Na₂O/SiO₂ = 0.28 y H₂O/Na₂O = 10. La mezcla de MK y RI (0, 10, 20, 30, 40 y 50%) con la disolución alcalina permitió obtener una pasta homogénea, que posteriormente se colocó en moldes cilíndricos de plástico (Ø13 mm, h = 36 mm). La pasta se compactó por vibración de los moldes durante 10 min para eliminar el aire atrapado y evitar la formación de burbujas. Los moldes mantuvieron a 60±2°C y una humedad relativa (HR) del 95±3% por 6 h, para llevar a cabo el proceso de pre curado. Esto, permitió desmoldar las probetas, las cuales finalmente se colocaron a 25±2°C y 95±3% de HR durante 3 días (proceso de curado).

Resistencia mecánica a la compresión

Las probetas obtenidas se sometieron a ensayos de resistencia mecánica a la compresión (RMC) en una máquina universal de velocidad variable HUMBOLDT HM-2800, aplicando una carga constante a una velocidad de 1 mm/min. Los resultados de los ensayos corresponden al valor medio de tres probetas para cada experimento. Los fragmentos obtenidos después de los ensayos se lavaron con etanol y se secaron a 120°C por 24 h, posteriormente se colocaron en vacío en un desecador hasta su caracterización por DRX y espectroscopia de absorción infrarroja (FT-IR).

Técnicas de caracterización

La caracterización por difracción de rayos X (DRX) se llevó a cabo en un difractómetro de polvos Bruker AXS Advance DAVINI a 40 kV y 30 mA con radiación Cu K_α, filtro de Ni, detector Lynx eye, con una configuración vertical θ-θ, un tamaño de paso de 0.02° y una velocidad de barrido de 1°/min. Para la adquisición de estos datos se empleó el software DIFFRAC. Evaluation.

El análisis por FT-IR se llevó a cabo en un espectrómetro Perkin Elmer 400 con transformada de Fourier equipado con una unidad de reflectancia total atenuada (ATR), una resolución de 2 cm⁻¹ y 64 barridos a una velocidad de 5Hz.

Resultados y discusión

Resistencia mecánica a la compresión

En la tabla 2 se presentan los valores de resistencia a la compresión (3 días) de los geopolímeros de metacaolinita (GP-MK) y metacaolinita con residuos industriales (GP-MK/RI). Los resultados indicaron que la sustitución de los RI por MK hasta un 20 % no modifica significativamente la resistencia a la compresión del geopolímero. No obstante, cuando se sustituye un 50% de la MK por RI la resistencia disminuye significativamente de 20.92 a 3.42 MPa. Lo que representa una disminución del 83.65%.

Tabla 2. Resistencia a la compresión de los GP-MK y GP-MK/RI.

Probetas de Geopolímero	MK %	RI %	RMC [MPa]
GP-MK	100	0	20.92
GP-MK/90 RI	90	10	21.21
GP-MK/80 RI	80	20	18.04
GP-MK/70 RI	70	30	5.96
GP-MK/60 RI	60	40	3.65
GP-MK/50 RI	50	50	3.42

En la figura 3 se muestran las probetas del GP-MK y el GP-MK/50 RI, en donde se observó únicamente un cambio en el color, de blanco-rosado a gris, como consecuencia de la sustitución del RI por la MK. Todas las probetas fueron homogéneas sin la presencia de poros o grietas en su superficie.

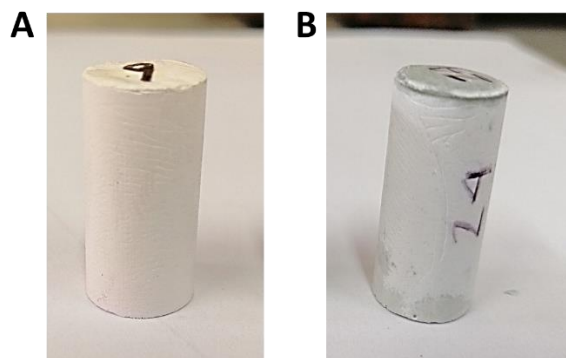


Figura 3. A. Probeta de geopolímero de MK, B. Probeta de geopolímero de MK/50 RI.

Difracción de rayos X

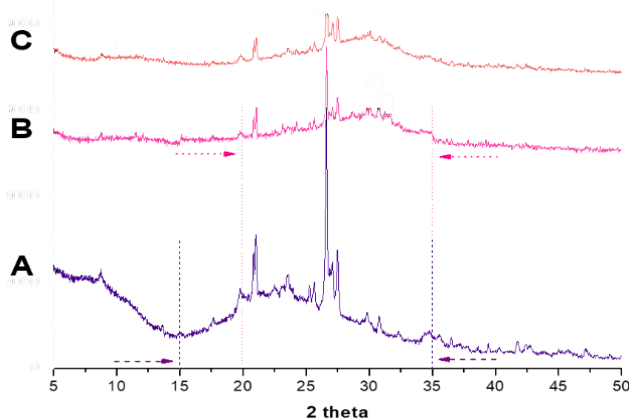


Figura 4. Patrones de DRX de: A. Metacaolinita, B. GP-MK, C. GP-MK/50 RI.

En la figura 4 se presentan los patrones de DRX de la MK, y de los GP-MK y GP-MK/50 RI. El desplazamiento del halo amplio y difuso de 15-35° a 20-35° (2θ) corrobora la formación de una nueva fase amorfa, que es característica de los geopolímeros (Zhang et al., 2011). Después del proceso de geopolimerización se observó

una disminución significativa en los máximos de difracción debidas a cuarzo. A diferencia del GP-MK, el GP-MK/50 RI mostró un mayor levantamiento de la línea base como consecuencia de un aumento en la cantidad de material amorfo.

Espectroscopia de absorción infrarroja

La figura 5 muestra los espectros FT-IR de la caolinita, la metacaolinita y los geopolímeros. Esta técnica mostró los cambios en las bandas características de caolinita y metacaolinita después del proceso de calcinación y geopolimerización, que corrobora la formación de los geopolímeros. La pérdida de moléculas de agua y grupos OH confirmaron la obtención de la metacaolinita, después del tratamiento térmico a 800°C. Las bandas asociadas a grupos OH externos en 3690 y 3650 cm⁻¹, grupos OH internos en 3620 y 3511 cm⁻¹, enlaces O-H en 3480 cm⁻¹ y la deformación de H-O-H en 1650 cm⁻¹ desaparecen. Otras bandas características de la caolinita se encuentran la región de bajas frecuencias, y corresponden a los estiramientos asimétricos de Si-O en 1100 cm⁻¹, la deformación del enlace Al(VI)-OH en 912 cm⁻¹, el estiramiento asimétrico de Si-O asociadas a cuarzo en 791, 750 y 641 cm⁻¹ (Prud'homme et al., 2013, Liew et al., 2012), y la flexión de los Si(IV)-O en 460-420 cm⁻¹ (Madejová, 2003). En el RI se observaron las señales correspondientes a la vibración de tensión del enlace Si-O en 428 cm⁻¹, en 760 cm⁻¹ una señal aguda como consecuencia de la vibración asimétrica de tensión del enlace O-Si-O y en 962 cm⁻¹ la vibración de los oxígenos no puente, y además un pequeño hombro localizado en 1047 cm⁻¹ corresponde al estiramiento asimétrico del enlace Si-O en silicatos con oxígenos puente (Rivera et al., 2018).

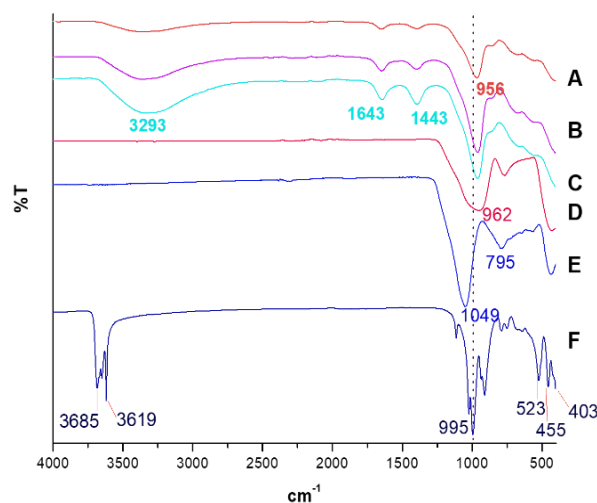


Figura 5. Espectros de FTIR de: A. GP-MK/50 RI, B. GP-MK/90 RI, C. GP-MK, D. RI, E. MK F. K.

La formación de los geopolímeros se corroboró por el desplazamiento a bajas frecuencias de la banda

correspondiente a la vibración de estiramiento asimétrico de los enlaces Si-O-T (T= Si, Al), de 1100-962 a 956- 950 cm^{-1} , que es indicativo de la formación de gel de aluminosilicato alcalino (Boririca et al., 2015). Siendo el desplazamiento mayor para el GP-MK (952 cm^{-1}) y el GP-MK/90 RI (950 cm^{-1}) en comparación con el GP-MK/50 RI (956 cm^{-1}). El aumento en la cantidad de RI cambia la relación Si/Al del geopolímero y, por tanto, el grado de polimerización; un desplazamiento a bajas sugiere la disminución del grado de polimerización (Boririca et al., 2015; Lin et al., 2012).

La ruptura de los enlaces Si-O-T, debido a la geopolimerización, modifica el ambiente químico local de Si-O, por lo que la banda localizada en 956-950 cm^{-1} , se ha relacionado con el estiramiento de oxígenos no puente NBO (Zhang et al., 2011). Las bandas en 1440-1443 cm^{-1} se atribuyen a la vibración de estiramiento de O-C-O, que indican la presencia de carbonato. Así también, las bandas cercanas en 3200 cm^{-1} y 1640-1650 cm^{-1} están relacionadas con la vibración -OH y flexión de H-O-H, respetivamente (Madejová, 2003).

Conclusiones

La composición química de los residuos industriales basada en SiO_2 , CaO y Na_2O , los hace viables en el reemplazo de metacaolinita para síntesis de geopolímeros.

La sustitución de metacaolinita por residuos industriales de hasta el 20% no disminuye la resistencia a la compresión de los geopolímeros.

La sustitución de un 50% de metacaolinita por residuos industriales disminuye significativamente la resistencia a la compresión de los geopolímeros de 20.92 a 3.42 MPa, lo que representa una disminución del 83.65%.

La caracterización de los geopolímeros, por las técnicas de DRX y FT-IR, confirmaron la geopolimerización de la metacaolinita y los residuos industriales en medio alcalino.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento otorgado por el proyecto PAPIME PE207718, DGAPA UNAM. El trabajo analítico de M en I. Ma. Cecilia Salcedo Luna y Q. Marisela Gutiérrez Franco (FTIR) de la Facultad de Química, USAI.

Referencias

Asim N., Alghoul M., Mohammad M., Amin M. H., Akhtaruzzaman M., Amin N., Sopian K. (2019). Emerging sustainable solutions for depollution: Geopolymers. *Construct Build Mater.* 199, 540-548.

Butler J. H., Hooper P. D. (2019). *Waste. A Handbook for Management.* 2ª Ed. Academic Press, 307-315.

Gartner E., Sui T. (2018). Alternative cement clinkers. *Cement Concrete Res.*, 114, 27-39.

Ji Z., Pei Y. (2019). Bibliographic and visualized analysis of geopolymer research and its application in heavy metal immobilization: A review. *J Environ Manage.* 231, 256-267.

Liew Y. M., Kamarudin H., Al Bakri A. M., Luqman M., Nizar I., Ruzaidi C. M., Heah C. Y. (2012). Optimization of solids-to-liquid and alkali activator ratios of calcined kaolin geopolymeric powder. *Construct Build Mater.*, 30, 794-802.

Lin K-L., Shiu H-S., Shie J-L., Cheng T-W., Hwang Ch-L. (2012). Effect of composition on characteristics of thin film transistor liquid crystal display (TFT-LCD) waste glass-metakaolin-based geopolymers. *Construct Build Mater.* 36, 501-507.

Madejová J. (2003). FTIR techniques in clay mineral studies. *Vib Spectrosc.*, 31, 1-10.

Ogundiran M. B. (2016). Synthesis of fly ash-calcined clay geopolymers: Reactivity, mechanical strength, structural and microstructural characteristics. *Construct Build Mater.* 125, 450-457.

Prud'homme E., Autef A., Essaidi N., Michaud, P., Samet B., Joussein E., Rossignol S. (2013). Defining existence domains in geopolymers through their physicochemical properties. *Appl Clay Sci.*, 73, 26-34.

Puertas F. and Torres-Carrasco M. (2014). Use of glass waste as an activator in the preparation of alkali-activated slag. Mechanical strength and paste characterisation. *Cement Concrete Res.*, 57, 95-104.

Puertas F., Torres-Carrasco M. (2015). Waste glass in the geopolymer preparation. Mechanical and microstructural characterization. *J. Clean. Prod.*, 90, 397-408.

Rivera J. F., Cuarán-Cuarán Z. I., Nathalie Vanegas-Bonilla N., Mejía de Gutiérrez R. (2018). Novel use of waste glass powder: Production of geopolymeric tiles. *Adv Powder Technol.*, 29, 12, 3448-3454.

Wang H., Li H., Wang Y., Yan F. (2015). Preparation of macroporous ceramic from metakaolinite-based geopolymer by calcination. *Ceram Int.*, 41, 11177-11183.

Wu Y., Lu B., Bai T., Wang H., Du F., Zhang Y., Cai L., Jiang C., Wang W. (2019). Geopolymer, green alkali activated cementitious material: Synthesis, applications and challenges. *Construct Build Mater.* 224, 930-949.

Zhang H. Y., Kodur V., Qui S. L., Wu B. (2011). Characterizing the bond strength of geopolymers at ambient and elevated temperatures. *Cement Concrete Comp.*, 58, 40-49.