BALDOSAS HIPOCARBÓNICAS NOVEDOSAS OBTENIDAS POR LA TÉCNICA GEOPOLIMÉRICA

Giulia Masi¹, Antonietta Settino¹, Giovanni Ridolfi², Stefania Manzi¹, Maria Chiara Bignozzi¹

 ¹ Departamento de Ingeniería Civil, Química, Ambiental y de los Materiales, Universidad de Bolonia, via Terracini 28, 40131 Bolonia, Italia,
 ² Centro Ceramico, via Valle D'Aosta 1, 41049 Sassuolo (MO), Italia,

RESUMEN

Los geopolímeros son materiales amorfos obtenidos de precursores de aluminosilicatos y de activadores alcalinos en estado líquido o sólido. Desde principios de los 2000, los geopolímeros han atraído un interés investigador creciente, especialmente en el sector de materiales de construcción, donde se ha investigado ampliamente su uso como posible sustituto del cemento Portland. Los geopolímeros también se han desarrollado como materiales de reparación, recubrimientos protectores y materiales de bajo coste similares a la cerámica. Las principales ventajas del desarrollo de geopolímeros son el uso de subproductos industriales (por ejemplo, cenizas volantes de la combustión de carbón y granulados molturados de escoria de altos hornos de producción de hierro), que podrían estar localmente disponibles y el curado a baja temperatura (<100°C). Hasta ahora, la técnica de moldeo más investigada para los geopolímeros es el método de colado, en el que se necesita al menos un 20% en peso de agua para satisfacer su procesabilidad. Sin embargo, pocos estudios de la bibliografía científica han investigado la extrusión y el prensado como estrategias alternativas de conformado, en particular para producir materiales similares a la cerámica.

Este estudio pretende desarrollar baldosas geopoliméricas obtenidas por técnicas de moldeo por prensado. Como materias primas se han utilizado metacaolín y residuos industriales suministrados por plantas locales de producción de baldosas cerámicas (es decir, polvo de rectificado de gres porcelánico y de lapeado de esmaltes). Se han probado diferentes activadores y diseños de mezcla para la optimización del comportamiento de los productos finales. En particular, se han investigado como activadores alcalinos silicato sódico líquido y anhidro, así como una mezcla de hidróxido y silicato sódicos. Se ha evaluado el efecto de diferentes concentraciones de activadores y cantidades crecientes de residuos cerámicos en la mezcla. Finalmente, en el presente estudio se han ensayado distintos valores de presión de prensado hasta 50 MPa. Los principales resultados de absorción de agua y las observaciones microestructurales manifiestan que la tecnología geopolimérica es una ruta prometedora en términos de sostenibilidad medioambiental y comportamiento del producto acabado.



1. INTRODUCCIÓN

Los geopolímeros y los materiales activados con álcalis (AAMs) son aluminosilicatos con diferentes concentraciones de calcio, caracterizados por una estructura tridimensional que se forma como resultado de una reacción llamada geopolimerización [1,2]. Esta reacción tiene lugar cuando un precursor de aluminosilicato amorfo, tal como el metacaolín, cenizas volantes o granulado molturado de escorias de altos hornos (GGBS), se mezcla con una fuente alcalina como hidróxido sódico (NaOH), hidróxido potásico (KOH) y/o silicato sódico (Na₂SiO₃) [3]. El prefijo "geo" se refiere a que no son polímeros orgánicos, pero tienen una composición química similar a la de algunos minerales, tales como las zeolitas. La gran diferencia entre las zeolitas naturales y los geopolímeros es que estos son composites casi totalmente amorfos [4]. Tanto los geopolímeros como los AAMs representan materiales de construcción innovadores y sostenibles debido a sus bajos porcentajes de emisión de dióxido de carbono (CO₂) comparados con los cementos cola y los materiales cerámicos. Las bajas emisiones de CO_2 están relacionadas principalmente con el hecho de que los precursores surgen a menudo de subproductos industriales y la geopolimerización tiene lugar a bajas temperaturas (por ejemplo, <100°C) [5]. Aun así, los geopolímeros y los AAMs presentan, cuando los diseños de mezcla se optimizan, propiedades mecánicas, microestructurales y de durabilidad comparables a las de los materiales de construcción tradicionales [6]. En primera instancia, los geopolímeros y los AAMs han sido muy investigados como posibles sustitutos de los ligantes hidráulicos tales como el cemento Portland tradicional, con excelentes resultados. Más recientemente, los geopolímeros y los AAMs parecen ser materiales prometedores para la producción de materiales similares a la cerámica, tales como espumas, baldosas y ladrillos.

Además, la producción de geopolímeros y AAMs es muy versátil porque se pueden conformar mediante diferentes métodos, tales como colado (el más común), extrusión y prensado. Comparando las técnicas de colado y prensado, Shee-Ween et al. [7] demuestran que el colado confiere un comportamiento peor de los materiales endurecidos, en cuanto a propiedades microestructurales y mecánicas, comparados con los materiales prensados. Esto se debe al elevado porcentaje de soluciones activadoras líquidas, que produce alta porosidad, reduciendo en consecuencia la densidad aparente y por tanto la resistencia a la compresión y a la flexión. Por el contrario, el prensado se puede llevar a cabo en caliente y en frío. Prasanphan et al. [2] demuestran que los geopolímeros prensados absorben menos agua, tienen densidad aparente más alta y tienden a presentar menor porosidad comparados con los geopolímeros colados. Además, se demuestra que para producir geopolímeros prensados es suficiente añadir un 24-26% en peso de soluciones activadoras y se alcanzan resistencias mecánicas en el intervalo de 26,9-27,7 MPa. En el caso de los geopolímeros colados, la presencia de solución activadora es mucho mayor (es decir, 46-52% en peso) y la resistencia a la compresión es en consecuencia muy inferior, sobre 14,5-22,3 MPa [8].

En el presente estudio, se muestra una investigación preliminar sobre la optimización de los diseños de mezcla para producir geopolímeros basados en metacaolín por prensado, con el objetivo de producir un material similar a la cerámica. Se han probado diferentes activadores (silicato sódico anhidro y líquido, hidróxido sódico y mezclas de ellos), presiones de prensado (entre 20 y 50 MPa) y temperaturas de curado (temperatura ambiente, 50 y 70°C) y se ha caracterizado la microestructura de las muestras relevantes.

2. EXPERIMENTAL

2.1 MATERIALES

Para preparar muestras de geopolímeros obtenidas por prensado, se utilizó metacaolín (MK) como precursor y como activadores silicato sódico (SS) en forma anhidra y líquida e hidróxido sódico (NaOH). Más en detalle, polvo de MK (Argicem) suministrado por Argeco Dèveloppement, una compañía francesa que calcina caolín por un proceso rápido que dura como mucho unas decenas de segundos [9]. La composición química del MK se muestra en la Tabla 1. En un estudio previo, se informó de que el contenido en sílice amorfa es este MK es sólo del 29% [9] v cuando se diseñaron las mezclas se consideró este porcentaje como concentración reactiva. Con respecto a los activadores alcalinos, se utilizaron lentejas de NaOH (suministradas por Sigma Aldrich, reactivo ACS) para preparar soluciones a diferentes concentraciones, que enfriaron a temperatura ambiente antes de su uso. Se utilizó también silicato sódico (Na₂SiO₃) sólido (polvo anhidro (ASS) suministrado por Alfa Aesar) y líquido (Reoflux B (RF) suministrado por Ingessil srl. Italia). El SS anhidro tiene una densidad de 1,1 g/cm³ y su composición química se muestra en el Tabla 2. Para mejorar su reactividad, se molturó en una jarra cerámica con una relación sólido/bolas de alúmina 1:2 durante 30 minutos, como se describe en un estudio previo [10]. La composición de líquido SS también se muestra en la Tabla 2.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Otros
МК	72.0	22.1	< 0.1	0.3	0.4	< 0.1	1.6	3.6

Tabla 1: Composición química en % de peso del MK Argicem, determinada por ICP-OES.

	SiO ₂	Na₂O	H ₂ O	Otros	SiO ₂ /Na ₂ O
ASS	46.7	50.4	-	2.9	0.9
RF	29.2	14.2	56.6	-	2.1

Tabla 2: Composición química en % de peso del silicato sódico anhidro y líquido.



2.2 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Las probetas geopoliméricas se obtuvieron variando los precursores y los activadores. Todas las pruebas se muestran en la Tabla 3. La nomenclatura de muestras usada en este estudio se eligió en base al tipo de activadores utilizados y a los otros parámetros del proceso, tales como la proporción líquido/precursor (L/P) que oscilaba entre 0,18 y 0,25. En particular, "OP" se refiere a "geopolímero de una parte", "TP" a "geopolímero de dos partes", "ASS" a "SS anhidro" y "RF" a "SS líquido". La preparación de las muestras difiere dependiendo de si los geopolímeros se prepararon a partir de ASS (OP) o de soluciones líquidas activadoras (TP). En el caso de los geopolímeros OP, se combinó MK con el ASS mezclando los polvos en una bolsa de plástico. A continuación, se puso la mezcla en una bandeja y se hidrató con agua destilada pulverizada, mezclando el compuesto de vez en cuando para favorecer su homogeneidad. Por el contrario, en el caso de los geopolímeros TP, se mezcló la solución activadora, se diluyó con agua destilada en un vaso y se agitó hasta su completa disolución. Las soluciones activadoras se enfriaron a temperatura ambiente antes de su uso. Finalmente, dependiendo de la densidad de las soluciones activadoras se decidió pulverizarlas o verterlas con un cuentagotas sobre la bandeja que contenía el polvo de MK dispersado. Cuando el polvo semi-humectado alcanzaba la consistencia correcta, se introducía en un molde de acero inoxidable para su prensado. El molde, con un diámetro de 36 mm y una altura de 14 mm, se llenaba con aproximadamente 9 g de polvo geopolimérico semi-humectado. El prensado se realizaba a presiones de 20, 30, 40 y 50 MPa y se preparaban cinco muestras de cada mezcla. Después de su expulsión del molde, las piezas prensadas se colocaban sobre láminas de Teflón y se envolvían en papel film para su curación en condiciones selladas. Las muestras se sometieron a varias condiciones de curación: temperatura ambiente (RT) 50 o 70°C durante 24 horas.

Nombre de la muestra	МК	ASS	RF	NaOH	NaOH 8M	Agua adicional	Relación L/P
OP_ASS_0,18	68,2	19,8	-	-	-	12,0	0,18
OP_ASS_0,23	65,9	19,1	-	-	-	15,0	0,23
TP_NaOH_0,18	71,0	-	-	13,4	-	15,6	0,18
TP_NaOH_0,23	68,4	-	-	12,9	-	18,7	0,23
TP_RF_0,25	70,1	-	13,4	-	-	15,6	0,25
TP_RF_NaOH_0,18	73,8	-	19,3	-	7,0	-	0,18
TP_RF_NaOH_0,23	68,6	-	25,1	-	6,3	-	0,23

Tabla 3: Composición en % de peso de las mezclas de geopolímero basadas en metacaolín

2.3 CARACTERIZACIÓN

Después de siete días de curado, se midieron todas las muestras (diámetro: 36 mm, espesor: 4,6 mm), se pesaron y se introdujeron en una estufa a 100°C de temperatura para su secado completo. Se determinó su masa seca para medir su densidad aparente y su absorción de agua. Todo el ensayo se llevó a cabo sobre al menos tres probetas de cada diseño de mezcla.

La densidad geométrica se utiliza para dar un parámetro descriptivo del nivel de compactación de la muestra y se determina mediante la ecuación (1):

$$\rho_{\rm G} = m_{\rm d}/V \left[g/cm^3\right] \tag{1}$$

donde m_d es la masa seca y V es el volumen geométrico de las muestras.

El ensayo de absorción de agua se realizó sobre las mismas tres muestras que para la medida de la densidad. Las muestras se llevaron a saturación después de estar a remojo en agua destilada durante al menos 24 h. Después de este tiempo, se pesaron y se volvieron a sumergir en agua hasta saturación completa (variación de peso menor que $\pm 1\%$). La absorción de agua (WA) se calculaba mediante la ecuación (2).

$$WA\% = \left(\frac{m_{ssd} - m_d}{m_d}\right) \times 100 \ [\%]$$
⁽²⁾

donde m_{ssd} es la masa de las probetas en condiciones saturadas con la superficie seca y m_d es la masa seca.

La estabilidad de la masa de las probetas después de empaparlas en agua se determinó secando otra vez las muestras saturadas durante más de 24 h a 100°C y aplicando la ecuación 3, donde m_d es la masa seca inicial y m_{d2} es la masa seca obtenida después de la saturación con agua (W).

$$\Delta W = \left(\frac{m_d - m_{d2}}{m_d}\right) [\%] \tag{3}$$

Finalmente, se observó la microestructura superficial de las muestras mediante un microscopio estereoscópico Olympus SZX10.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las Figuras 1-3 muestran todos los resultados de densidad geométrica, absorción de agua y estabilidad de masa después de la saturación con agua de todas las muestras prensadas curadas a temperaturas ambiente (RT), 50 y 70°C durante 24 h, respectivamente.

La relación L/P es un parámetro fundamental para la procesabilidad del polvo semiseco, especialmente cuando se usan activadores líquidos (por ejemplo, TP-RF-NaOH en mezclas 0,18/0,23). En particular, una relación L/P de 0,23 para la mezcla de NaOH y RF da como resultado una mezcla con un exceso de humedad, haciéndola inviable para el prensado. Esto significa que el diseño de mezcla no está optimizado para esta técnica de moldeo específica. Las mezclas más prometedoras se han obtenido aplicando soluciones de mezcla de NaOH y RF con una relación de 0,18 (TP-RF-NaOH-0,18) y cuando solo se aplicó RF (TP-RF-0,25). Para esta última, se necesita una relación L/P más alta (igual a 0,25) debido a la alta viscosidad del RF. En general, cuando se ha usado RF como activador, las muestras presentan los mejores resultados microestructurales para las condiciones ensayadas; por lo tanto, su presencia es fundamental para producir los geopolímeros prensados más optimizados.

En cuanto a la temperatura de curado, 50°C es la que mejor optimiza las propiedades investigadas de los productos finales. En particular, las muestras curadas a 50°C muestra una densidad aparente ligeramente más alta y, en consecuencia, menor absorción de agua y pérdida de peso después de la saturación con agua. Esto significa que 50°C como temperatura de curado promueve un grado de geopolimerización más alto y un proceso de consolidación más eficiente.

Los resultados para las muestras basadas en ASS muestran resultados contradictorios. Independientemente de la temperatura de curado seleccionada, la serie OP muestra los mayores valores de densidad y en consecuencia los menores valores de absorción de agua. Sin embargo, los gráficos muestran cómo las mezclas OP-ASS-0,18 y OP-ASS- 0,23 son altamente inestables en cuanto a estabilidad de peso. Esto se debe a que el ASS es incapaz de disolverse completamente durante la geopolimerización y su reacción con el metacaolín es incompleta. El ASS sin reaccionar permanece como flóculos/escamas en el interior y la superficie de las probetas. Cuando se ensaya la estabilidad del peso de estas muestras, la pérdida de peso determinada después de su inmersión en agua se ve muy influenciada por el ASS sin reaccionar, que se disuelve finalmente durante el ensayo. Por otra parte, los geopolímeros OP muestran porosidad cerrada, como se muestra en la Figura 4 para las muestras OP-ASS-0,18 y OP-ASS-0,23.

La observación microestructural de la superficie de las muestras prensadas a 20 MPa y curadas a 50°C durante 24 h se muestra en la Figura 4. La diferencia entre las superficies de las muestras OP y las de las muestras TP es evidente. En el primer caso, los poros causados por la disolución del ASS, después del ensayo de absorción de agua, son claramente visibles, mientras en las muestras TP la microestructura parece más homogénea y compacta.



Figura 1: Densidad geométrica (a), absorción de agua (b) y pérdida de peso (c) de todas las muestras curadas a temperatura ambiente durante siete días.



Figura 2: Densidad geométrica (a), absorción de agua (b) y pérdida de peso (c) de todas las muestras curadas a 50 °C durante 24h.



Figura 3: Densidad geométrica (a), absorción de agua (b) y pérdida de peso (c) de todas las muestras curadas a 70 °C durante 24h.



Figura 4: Observaciones microestructurales llevadas a cabo por microscopía óptica de todos los geopolímeros prensados a 20 MPa y curados a 50°C.

4. CONCLUSIONES

Este estudio representa un conjunto de datos preliminares sobre la optimización de los diseños de mezcla para la aplicación del prensado como método de conformado para producir geopolímeros basados en metacaolín.

Se ha examinado la influencia de los parámetros del proceso (diferentes tipos y concentraciones de soluciones alcalinas, diferentes relaciones líquido/precursor (L/P), diferentes presiones de prensado y condiciones de curado).

Las principales conclusiones se pueden resumir como sigue:

- El parámetro L/P es de fundamental importancia en la optimización del diseño de la mezcla para prensado como técnica de conformado. Las muestras con L/P = 0,18 son las mejores para obtener estabilidad de peso, alta densidad y baja absorción de agua;
- La mejor temperatura de curado es 50°C;
- El activador que parece más prometedor para producir muestras geopoliméricas prensadas con mejor comportamiento es la solución líquida de silicato sódico.

Se están llevando a cabo posteriores investigaciones para analizar el comportamiento mecánico de los diseños de mezcla más prometedores.

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer al Programma Operativo Nazionale (PON) "Ricerca e Innovazione" 2014-2020 (ai sensi dell'art. 24, comma 3, lett. a), della Legge 30 dicembre 2010, n. 240 e s.m.i. e del D.M. 10 agosto 2021 n. 106) del Ministerio Italiano de Universidades e Investigación por financiar el proyecto "Sostenibilidad del producto y del proceso para la producción de baldosas" (área temática verde) y el proyecto "Ecosistema Territoriale di Innovazione dell'Emilia-Romagna" financiado por PNRR -Missione 4, Componente 2, Investimento 1.5, SPOKE 1 "Materiales para la sostenibilidad y la transición ecológica" y SPOKE 3 "La fabricación verde para una economía sostenible". Agradecimientos a Giorgia Neri por su colaboración en la preparación de muestras y su caracterización.



BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. L. Provis, Alkali-activated materials, Cem. Conc. Res. 114 (2018) 40-48, doi: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.009.
- [2] S. Prasanphan, A. Wannagon, T. Kobayashi, S. Jiemsirilers, Microstructure evolution and mechanical properties of calcined kaolin processing waste-based geopolymers in the presence of different alkali activator content by pressing and casting, J Met. Mater. Miner. 30 (2020) 121-132, doi: <u>https://doi.org/0.14456/immm.2020.45</u>.
- [3] J. Zhao, L. Tong, B. Li, T. Chen, C. Wang, G. Yang, Y. Zheng, Eco-friendly geopolymer materials: A review of performance improvement, potential application and sustainability assessment, J. Clean. Prod. 307 (2021) 127085, doi: <u>https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127085</u>.
- [4] J. Šesták, V. Kočí, R. Černý, T. Kovařík, Thirty years since J. Davidovits introduced geopolymers considered now as hypo-crystalline materials within the mers-framework and the effect of oxygen binding: a review, J. Therm. Anal. Calorim. 148 (2023) 10455–10463, doi: <u>https://doi.org/10.1007/s10973-023-12312-z</u>.
- [5] O. Shee-Ween, H. Cheng-Yong, L. Yun-Ming, M. Mustafa Al Bakri Abdullah, H. Li-Ngee, P. Pakawanit, M. Suhaimi Khalid, W. Hazim Bin Wan Muhammad, O. Wan-En, H. Yong-Jie, N. Yong-Sing, N. Hui-Teng, Green development of fly ash geopolymer via casting and pressing Approaches: Strength, Morphology, efflorescence and Ecological Properties, Constr. Build. Mater. 398 (2023) 132446, doi: <u>https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132446</u>
- [6] S. Wang, X. Ma, L. He, Z. Zhang, L. Li, Yuxiang Li, High strength inorganic-organic polymer composites (IOPC) manufactured by mold pressing of geopolymers, Constr. Build. Mater. 198 (2019) 501-511, doi: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.281.
- [7] O. Shee-Ween, H. Cheng-Yong, L. Yun-Ming, M. Mustafa Al Bakri Abdullah, H. Li Ngee, L. Wei Ling Chan, O. Wan-En, Nur Ain Jaya, Ng Yong-Sing, Cold-pressed fly ash geopolymers: effect of formulation on mechanical and morphological characteristics, J. Mater. Res. Technol. 15 (2021) 3028-3046, doi: https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.09.084.
- [8] Y. M. Liew, H. Kamarudin, A. M. Mustafa Al Bakria, M. Bnhussain, M. Luqman, I. K. Nizar, C. M. Ruzaidi, and C. Y. Heah, Optimization of solids-to-liquid and alkali activator ratios of calcined kaolin geopolymeric powder, Constr. Build. Mater. 7 (2012) 440-451, doi: <u>https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.07.075</u>.
- [9] R. Pouhet, M. Cyr, R. Bucher, Influence of the initial water content in flash calcined metakaolin-based geopolymer, Constr. Build. Mater. 201 (2023) 421-429, doi: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.201.
- [10] A. Filipponi, G. Masi, M. C. Bignozzi, Pressing metakaolin-based one-part geopolymers: Influence of the mix design on microstructural and physical properties, Ceram. Int. 4 (4) (2022) 5814-5823, doi: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.129.