

OBTENCIÓN DE BALDOSAS CERÁMICAS POR ACTIVACIÓN ALCALINA

M. Vicent⁽¹⁾, C. Moreda⁽¹⁾, F. Kara⁽²⁾, K. G. Süzük⁽³⁾, Ch. Kaps⁽⁴⁾

⁽¹⁾ Instituto de Tecnología Cerámica (ITC). Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE). Universitat Jaume I. Castellón. España.

⁽²⁾ Seramik Araştırma Merkezi (SAM) and Department of Materials Science and Engineering (Anadolu University). Eskişehir. Turquía.

⁽³⁾ Institut für Gesteinshüttenkunde (GHI). RWTH Aachen. Aachen. Alemania.

⁽⁴⁾ Professur Bauchemie. Bauhaus-Universität Weimar (BUW). Weimar. Alemania.

RESUMEN

En el presente trabajo se ha abordado el estudio de un nuevo método de conformado para la formación de unos materiales denominados polímeros inorgánicos alcalinos, más conocidos como geopolímeros. Estos materiales se preparan por activación alcalina, y posterior condensación, de materias primas silicoaluminosas, formándose un gel polimérico que proporciona elevadas resistencias mecánicas al producto final.

Hoy en día, las baldosas cerámicas son producidas a 1100-1200 °C, mientras que estos materiales requieren una temperatura alrededor de 25-150 °C. Por ello, la obtención de baldosas cerámicas, basada en el proceso de activación alcalina, reduciría la etapa de cocción, disminuyendo con ello la cantidad de energía consumida y las emisiones a la atmósfera tanto de gases de efecto invernadero (CO₂) como de azufre, flúor y cloro.

Como materia prima, se ha utilizado un material reactivo en el proceso de activación alcalina (caolín). Los métodos de conformado utilizados han sido el encofrado y la extrusión. Este último método de conformado es totalmente novedoso para la obtención de polímeros inorgánicos alcalinos ya que estos materiales, desde su descubrimiento, han sido estudiados por el método de conformado tradicional del sector cementero, el encofrado.

Los resultados obtenidos muestran que la resistencia mecánica del material obtenido por activación alcalina es del mismo orden que la de las baldosas de revestimiento cerámico y guarda una estrecha relación con la naturaleza, microestructura y composición química de los productos de reacción, así como con las variables del proceso. En todos los casos se forma, como principal producto de reacción, un polímero inorgánico alcalino con propiedades cementantes (gel N-A-S-H) responsable, en mayor medida, de las propiedades mecánicas del material.

1. INTRODUCCIÓN

El proceso de fabricación de productos cerámicos conformados requiere un importante aporte energético mediante el cual se llevan a cabo las transformaciones físico-químicas necesarias para obtener el producto final. El creciente encarecimiento del gas natural, utilizado como combustible en la etapa de cocción, supone un grave problema para las empresas fabricantes de estos productos.

Una solución a este problema podría ser la reducción y/o eliminación de los diferentes tratamientos térmicos que hoy en día se realizan, con lo que se reducirían los costes de fabricación. De ahí el interés en investigar sobre procesos de síntesis alternativos, como sería el caso de la formación de polímeros inorgánicos alcalinos, que permitan obtener nuevos materiales para los mismos usos que los productos cerámicos tradicionales. El ahorro de energía, tanto eléctrica como térmica, supone además la reducción de dióxido de carbono (CO_2) a la atmósfera, siendo éste uno de los principales responsables del efecto invernadero y de otros gases como azufre, flúor y cloro.

La activación alcalina es un proceso químico en el cual un material pulverulento de naturaleza silicoaluminosa, como el caolín calcinado, se mezcla con un activador alcalino para generar una pasta con capacidad de fraguar y endurecer en un corto período de tiempo [1-4]. Estos materiales, que se denominan geopolímeros [3] o polímeros inorgánicos alcalinos [5,6], constituyen una nueva familia de productos que, entre otras interesantes propiedades, poseen la capacidad de conjugar cualidades específicas de los cementos con aspectos propios de la cerámica, así como atributos que pertenecen a la familia de las zeolitas.

El nuevo producto será obtenido mediante un proceso alternativo a los actuales que consiste en la polimerización de unidades tetraédricas simples de silicio y de aluminio y que consta de dos etapas:

- Disolución de las materias primas en soluciones alcalinas para formar monómeros inorgánicos.
- Policondensación de esos monómeros para formar estructuras de óxidos poliméricas en redes tridimensionales.

Ambos pasos ocurren a temperatura ambiente o temperatura muy baja ($T < 200^\circ\text{C}$).

Los polímeros inorgánicos alcalinos han sido estudiados, desde su descubrimiento, por el sector cementero. De ahí que el único método de conformado estudiado para estos materiales sea el tradicional de su sector, el encofrado. No se conocen estudios realizados por otros grupos de investigación nacionales e internacionales que hayan desarrollado trabajos relacionados con la activación alcalina utilizando métodos de conformado distintos al encofrado, como el prensado o extrusión. Por ello, se va a estudiar la extrusión como método alternativo de conformado para este tipo de materiales. Además, este método alternativo, puede

permitir la obtención de materiales con mayores propiedades mecánicas debido a la mejora microestructural que proporciona a las piezas [7-8].

2. MATERIALES Y MÉTODOS DE CONFORMADO

2.1. MATERIALES

La materia prima utilizada fue metacaolín. El metacaolín es esencialmente un aluminosilicato anhidro el cual deriva de una arcilla mineral que es el caolín. El caolín es una materia prima natural que se obtiene a partir del beneficio de caolín bruto o roca de caolín recién extraída y que contiene caolinita como mineral principal. El caolín utilizado fue el caolín B de CAOBAR.

Para llevar a cabo la activación alcalina del material sólido se usaron, como reactivos, KOH en lentejas, de la marca PANREAC, para preparar la disolución de potasa, y un silicato soluble en solución, suministrado por IQE, cuyas especificaciones se detallan en la tabla 1.

Contenido en sólidos (%)	Densidad (g/cm ³)	SiO ₂ /K ₂ O (en peso)	SiO ₂ /K ₂ O (molar)
52,0	1,64	0,64	1,0

Tabla 1. Especificaciones del silicato potásico (waterglass)

2.2. MÉTODOS DE CONFORMADO

2.2.1. Encofrado

En primer lugar, se prepararon probetas por el método tradicional del sector cementero, es decir, rellenando moldes *DELRIN* de 80x20x7 mm (Figura 1), sobre una superficie plana (este conformado se puede realizar directamente después del amasado). Después del proceso de curado, las probetas se desmoldearon. A este método se le denomina encofrado.



Figura 1. Molde utilizado en el encofrado

2.2.2. Extrusión

La extrusión se realizó en una extrusora de laboratorio (Figura 2) con la masa plástica recién amasada y tras diferentes tiempos de reposo. Se esperó este tiempo para que la masa tuviera la misma consistencia que la de una arcilla amasada con agua y lista para extruir. Esta consistencia se midió mediante un penetrómetro (utilizando el cilindro de 1,5 cm de diámetro).

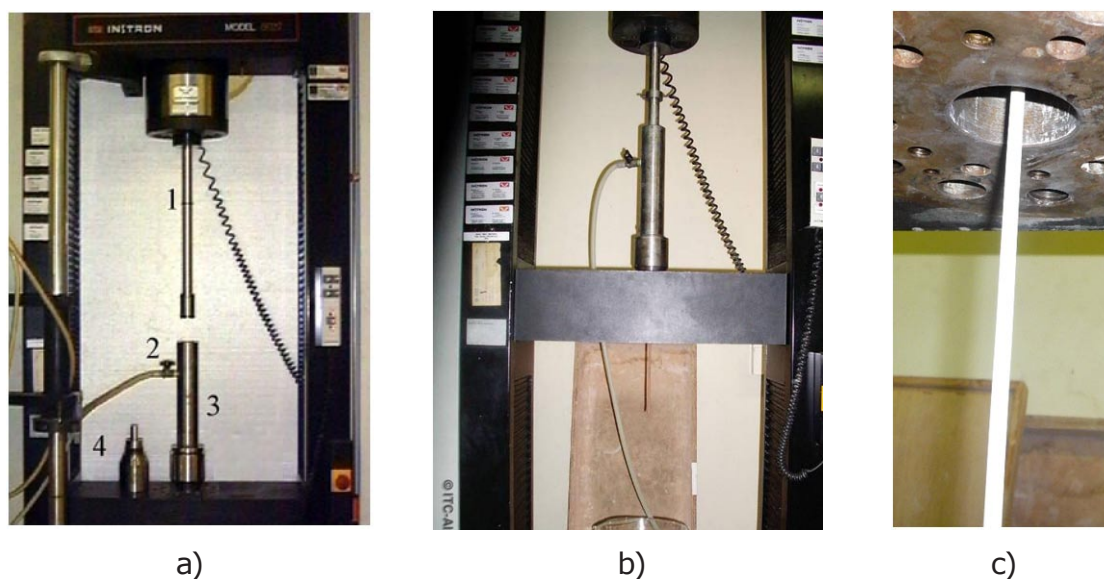


Figura 2. Extrusora de laboratorio. a) Descripción de las piezas de la extrusora(1: pistón; 2: sistema de vacío; 3: cámara de extrusión; 4: boquilla); b) Obtención del material; c) Detalle de la salida del material por la boquilla

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. MATERIAL DE PARTIDA

La caracterización química del caolín se realizó por fluorescencia de rayos X (FRX) y los resultados se muestran en la tabla 2.

Óxido	% (en peso)
SiO ₂	49,6
Al ₂ O ₃	36,3
Fe ₂ O ₃	0,42
CaO	0,12
MgO	0,10
Na ₂ O	0,02
K ₂ O	0,75
TiO ₂	0,15
P ₂ O ₅	0,06
Pérdida por calcinación (1000 °C)	12,5

Tabla 2. Análisis químico del caolín

Con el objetivo de obtener una materia prima amorfa, es necesario calcinar el caolín para obtener metacaolín. Este paso influye en las características reactivas del metacaolín y existen diferentes factores, como el proceso de calcinación (horno utilizado, atmósfera del horno, etc.) y la temperatura a la que se lleva a cabo, a tener en cuenta.

Con la finalidad de determinar la temperatura de calcinación, se optó por estudiar la reactividad en soluciones alcalinas. La figura 3 muestra la cantidad de monómeros de Si y de Al, medida por ICP-OES, en función de la temperatura de calcinación del caolín después de 3 horas en contacto con una disolución de NaOH al 10% en peso (150 mg caolín calcinado, 150 ml de disolución de NaOH y temperatura de ensayo de 60 °C). La solubilidad está influenciada por el tipo y contenido del mineral predominante en la materia de partida. La máxima actividad se encontró en un intervalo de temperatura entre 650-850 °C.

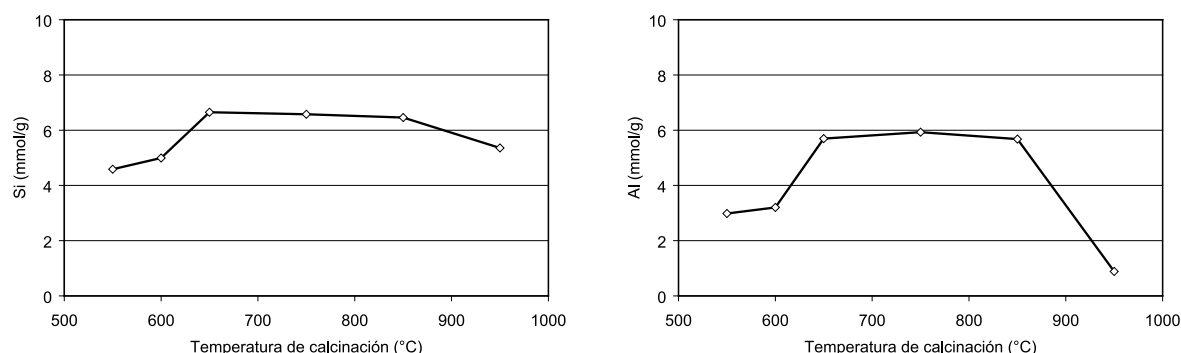


Figura 3. Cantidad de monómeros de Si (izquierda) y Al (derecha) que reacciona después de 3 horas de contacto con una disolución de NaOH

En este trabajo, el caolín se calcinó en horno eléctrico de laboratorio y el ciclo térmico utilizado fue:

- De 25 a 750 °C a una velocidad de calentamiento de 3,3 °C/min.
- 30 minutos a 750°C.
- Enfriamiento rápido (*quenching*).

La superficie específica del caolín obtenida por adsorción de nitrógeno (método BET) es 9,2 m²/g, mientras que la del metacaolín (caolín calcinado a 750 °C) es 8,9 m²/g.

El análisis granulométrico, tanto del caolín como del metacaolín, se realizó por absorción de rayos X (SEDIGRAPH). Esta técnica está basada en la velocidad de sedimentación de las partículas mediante la fórmula de Stokes, monitorizando el cambio de concentración de la masa al caer las partículas en un medio líquido. Los diámetros característicos obtenidos de la distribución de tamaños de partícula se detallan en la tabla 3.

Diámetros característicos	μm	
	Caolín	Metacaolín
d(0,9)	7,5	10,5
d(0,5)	1,9	3,5
d(0,1)	0,1	0,7

Tabla 3. Diámetros característicos del caolín y metacaolín

3.2. PROCESO DE FORMACIÓN DEL POLÍMERO INORGÁNICO ALCALINO

Según la reactividad de las materias primas y las necesidades de la tecnología que se usarán para conformar el producto final, es necesario estudiar cuál es el activador más adecuado (tipo y concentración), así como la adición de algún otro material (que se podría considerar de relleno).

Partiendo del metacaolín y la disolución activadora descrita anteriormente, se diseñaron varias composiciones. En la tabla 4 se detalla la relación molar de la composición óptima, obtenida teniendo en cuenta factores tales como, trabajabilidad de la masa plástica, densidad aparente y resistencia mecánica del producto final, etc.

Relación molar	
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	3,1
$\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,4
$\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1,2
$\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	8,9

Tabla 4. Relación molar de la composición óptima

El metacaolín se mezcló con la disolución activadora y se amasó durante 10 minutos en una amasadora de laboratorio a una velocidad de 60 rpm. Tras este período de tiempo, se obtuvo una masa plástica con la que se conformaron probetas, tanto por encofrado como por extrusión, y posteriormente se sometieron a una etapa de curado.

Las condiciones de curado (tiempo, temperatura, humedad...) juegan un papel muy importante en el desarrollo microestructural así como en las propiedades de los materiales que se obtienen por activación alcalina [9]. En el presente trabajo, el proceso de curado se ha llevado a cabo utilizando una cámara climática, en la que se introdujeron las probetas una vez conformadas, a fin de tener controladas las condiciones de temperatura y humedad. Las condiciones de curado [5][6] fueron:

- Tiempo: 20 horas
- Temperatura: 85 °C
- Humedad relativa: 95%

Posteriormente a la etapa de curado, las muestras se sometieron a un proceso de secado a temperatura y humedad ambiente durante 24 horas. Los valores de resistencia mecánica a flexotracción, comparando los dos métodos de conformado, se muestran en la tabla 5. Como puede observarse, los valores de resistencia mecánica por extrusión son superiores al doble de los obtenidos por el método tradicional de conformado del sector cementero. Se han extrudido probetas con

tres consistencias distintas de la pasta (metacaolín + disolución activadora): < 0,1, 2,8 y 4,5 kg, obteniéndose una fuerza máxima de extrusión de 1600, 3400 y 5600 N respectivamente.

Conformado		RM a flexotracción (MPa)
Encofrado		3,8 ± 0,7
Extrusión	Consistencia: < 0,1 kg	6,1 ± 1,2
	Consistencia: 2,8 kg	10,5 ± 0,6
	Consistencia: 4,5 kg	11,0 ± 1,1

Tabla 5. Efecto del encofrado en la resistencia mecánica a flexotracción

En cuanto a la etapa de secado, se ha estudiado tanto el tiempo como la temperatura de secado. Por ello, en este punto se estudiaron dos condiciones distintas de secado (la etapa de secado tiene lugar después de la etapa de curado):

- Las probetas se mantuvieron a temperatura y humedad ambiente durante 70 días.
- Las probetas se sometieron a un ciclo de secado en estufa de laboratorio ($T \leq 110\text{ }^{\circ}\text{C}$) con el fin de mejorar las propiedades finales.

Tanto el aumento del tiempo de secado como el empleo de un ciclo de secado, manteniéndose en los dos casos el resto de variables del proceso constantes, da lugar a un aumento de resistencia mecánica del material (Tabla 6).

Secado	RM a flexotracción (MPa)
24 horas a temperatura y humedad ambiente	11,0 ± 1,1
70 días a temperatura y humedad ambiente	14,5 ± 1,2
Ciclo de secado	16,0 ± 1,0

Tabla 6. Efecto del secado en la resistencia mecánica a flexotracción

El máximo de resistencia mecánica a flexotracción alcanzado (16 MPa) es superior al mínimo requerido en azulejo ($e < 7,5\text{ mm}$) y muy superior al requerido en baldosas de hormigón (Tabla 7). A la vista de estos resultados, cabría la posibilidad de sustituir los azulejos por un producto obtenido por activación alcalina.

Norma	Material		RM flexotracción (MPa)
UNE-EN 14411: 2007	Porosa	$e \geq 7,5 \text{ mm}$	≥ 12
		$e < 7,5 \text{ mm}$	≥ 15
UNE-EN 1339: 2006	Baldosas hormigón		$\geq 2,8$
			$\geq 3,2$
			$\geq 4,0$

Tabla 7. Mínimos de resistencia mecánica a flexotracción, obtenidos de las normas

Se han estudiado otras propiedades del producto obtenido tras la activación alcalina y se presentan en la tabla 8.

Densidad aparente	1,4 g/cm ³
Contracción durante curado	< 0,05 %
Porosidad	~ 30 %
Dureza Mohs	4-6

Tabla 8. Propiedades del producto obtenido por extrusión

3.3. DECORACIÓN

Finalmente, se planteó la posibilidad de decorar las piezas obtenidas y se realizó una búsqueda bibliográfica sobre composiciones fundentes susceptibles de ser utilizadas en la obtención de este tipo de producto. De dicha búsqueda se ensayaron composiciones de tres sistemas distintos: "BaO-B₂O₃-SiO₂", "ZnO-B₂O₃-Na₂O-SiO₂" y "Li₂O-B₂O₃-SiO₂". Con el fin de evitar grietas y obtener una buena adhesión entre el soporte y el esmalte, el coeficiente de dilatación del soporte debía ser muy parecido al del esmalte. Por ello, se reformularon las composiciones anteriores y se obtuvo una frita más adecuada a las necesidades del producto (Tablas 9 y 10).

Óxidos	% (en peso)
SiO ₂	10,4
Al ₂ O ₃	13,4
B ₂ O ₃	46,6
CaO	9,9
BaO	6,9
Li ₂ O	2,8
PbO	10,0

Tabla 9. Composición óptima obtenida del sistema PbO-BaO-CaO-B₂O₃-Al₂O₃-SiO₂

Materias primas	% (en peso)
Alúmina	9,5
Ácido bórico	58,9
Carbonato de bario	6,3
Carbonato de litio	3,3
Óxido de plomo	7,1
Óxido de calcio	0,7
Wollastonita	14,2

Tabla 10. Mezclas de materias primas para la obtención de las composiciones indicadas en la tabla 9

El mayor problema que presenta el empleo de una frita de baja temperatura aplicada vía húmeda, es el solapamiento de las etapas de descomposición de la materia orgánica y el sellado del esmalte a una misma temperatura. Para evitar la presencia de materia orgánica en la composición del esmalte, se pusieron en práctica una serie de acciones:

- En primer lugar, se prescindió del uso del aditivo carboximetilcelulosa (CMC), normalmente introducido en la composición del esmalte. Al eliminar la CMC de la composición, se consideró oportuno utilizar un vehículo (uno de los que son empleados normalmente en la decoración de vidrio ya que éstos tienen la particularidad de tener una presión de vapor elevada y por lo tanto se evaporan a temperaturas bajas) que podía realizar, en parte, las funciones de la CMC. Esta solución no resultó ser la adecuada y el vidriado seguía color oscuro.
- Más tarde, se pensó que la materia orgánica existente en el caolín (materia prima que también se añade a la frita para preparar el esmalte) podría afectar. Por ello se intentó preparar una suspensión únicamente con frita cuyo resultado tampoco fue satisfactorio.
- Finalmente, se decidió sustituir el caolín por metacaolín (en la preparación del esmalte) para poder aportar algo de plasticidad a la composición pero sin introducir materia orgánica.

Como todas las acciones empleadas con el fin de eliminar el color grisáceo / oscuro del esmalte aplicado por vía húmeda no funcionaron, se optó por estudiar la aplicación por vía seca. Para ello, se molturó, vía seca, la frita en cuestión hasta obtener una granilla de $d < 120 \mu\text{m}$. Esta granilla fue aplicada con una varilla aplicadora de espesor $15 \mu\text{m}$. Posteriormente la pieza (soporte obtenido por activación alcalina + granilla aplicada vía seca) fue cocida a 600°C y el resultado se muestra en la figura 4.



Figura 4. Esmalte aplicado vía seca

4. CONCLUSIONES

Los polímeros inorgánicos alcalinos o geopolímeros constituyen una nueva familia de productos que, entre otras interesantes propiedades, poseen la capacidad de conjugar aspectos específicos de la cerámica tradicional, que los hace especialmente interesantes en relación con la fabricación de piezas cerámicas con propiedades similares, aunque no iguales, a las de la cerámica tradicional.

Se ha estudiado un nuevo método de conformado (la extrusión), en el proceso de activación alcalina de materiales silicoaluminosos obteniéndose valores más elevados de resistencia mecánica en relación con los obtenidos por el método tradicional de conformado (el encofrado).

Se ha observado que someter a las piezas a un ciclo de secado, influye directa y proporcionalmente sobre las propiedades mecánicas del producto formado.

Se ha comprobado que un esmalte de baja temperatura y un proceso de esmaltado vía seca, son adecuados para la decoración del soporte obtenido por activación alcalina.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la Generalitat Valenciana, a través del Instituto de la Mediana y Pequeña Industria Valenciana – IMPIVA (en el Programa de I+D para Institutos Tecnológicos) y, por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (Fondos FEDER) dentro del Programa Operativo FEDER de la Comunitat Valenciana 2007-2013 (referencia proyecto: IMIDIC/2009/12-IMIDIC/2010/70-IMDEEA/2011/48).

Este proyecto, *Ecofriendly ceramic tile development by geopolymerization* (GeopolyTile), se presentó a la 6ª Convocatoria Piloto de CORNET II. Está lidera-

do por la *Seramik Araştırma Merkezi* (SAM) de Turquía y participa el Instituto de Tecnología Cerámica (ITC-AICE) así como la *German Ceramic Society* (DKG). A su vez la Sociedad Alemana de Cerámica (DKG) está representada por dos centros de investigación, que son el *RWTH Institut für Gesteinshüttenkunde* (GHI) de Aachen y el instituto *Professur Bauchemie* de la *Bauhaus-Universität Weimar* (BUW).

<https://extranet.itc.uji.es/GeopolyTile>

BIBLIOGRAFÍA

- [1] GLUKHOVSKY, V.D. *The soil silicates*. Kiev: Gosstroy, 1959. [Tesis doctoral].
- [2] KRIVENKO, P. Alkaline cements: terminology, classification, aspects of durability. En: JUSTNES, H. (ed.). *10th International Congress on the Chemistry of Cement. Proceedings: vol 4. Performance and durability of cementitious materials*. Gothenburg: ICCI, 1997, p. 4iv046-4iv050.
- [3] DAVIDOVITS, J. Geopolymer chemistry and properties. En: DAVIDOVITS, J.; ORLINSKI, J. (eds.). *Geopolymers'88: First European Conference on Soft Metallurgy. Volume 1*. Saint-Quentin: Institut Géopolymère, 1988, p. 25-48.
- [4] PALOMO, A.; GLASSER, F.P. Chemically-bonded cementitious materials based on metakaolin. *Br. Ceram. Trans. J.*, 91(4), 107-112, 1992.
- [5] FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; MONZÓ, M.; VICENT, M.; BARBA, A.; PALOMO, A. Alkaline activation of metakaolin-fly ash mixtures: Obtain of zeoceramics and zeocements. *Microporous Mesoporous Mat.*, 108, 41-49, 2008.
- [6] MONZÓ, M.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; VICENT, M.; PALOMO, A.; BARBA, A. Activación alcalina de metacaolín. Efecto de la adición de silicato soluble y de la temperatura de curado. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 47(1), 35-43, 2008.
- [7] KORÇ, G.; KARA, A.; KARA, F.; VICENT, M.; MONZÓ, M.; SUZUK, K.G.; TELLE, R.; HOHMANN, M.; SEIFFARTH, T.; KAPS, C. Geopolytile: Développement de carreaux céramiques respectueux de l'environnement par geopolymerisation. *Ind. Céram. Verr.*, 1032/1033, 26-31, 2010.
- [8] KORÇ, G.; KARA, K.; KARA, F.; VICENT, M.; MONZÓ, M.; SÜZÜK, K.G.; TELLE, R.; HOHMANN, M.; SEIFFARTH, T.; KAPS, C. Geopolytile: Eco-desarrollo de baldosas cerámicas obtenidas por geopolimerización. En: Qualicer 2010: XI Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico. Castellón: Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación, 2010.
- [9] CRIADO, M.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. *Fuel*, 84(16), 2048-2054, 2005.