

GEOPOLÍMERO OBTENIDO A PARTIR DE CENIZAS DE CARBÓN

Viviana Conte, Eduardo Sitta Bissari, Adriano Michael Bernardin

Ceramic and Glass Materials Group, Santa Catarina Extreme South University,
Av. Universitária 1105, 88.806-000, Criciúma, SC, Brasil

amb@unesc.net

RESUMEN

Los geopolímeros son aluminosilicatos de estructura tridimensional, que se forman rápidamente a baja temperatura, con estructura similar a las zeolitas. En este trabajo, se usó como materia prima cenizas de carbón, de las que quedan en el fondo de la cámara de combustión (*Tractebel Energy*), en ocho formulaciones distintas y teniendo en cuenta tres factores (tipo y concentración del hidróxido alcalino y temperatura de curado) en un diseño factorial completo de dos niveles. Se conformaron probetas en moldes cilíndricos; fueron curadas y posteriormente (14 días) se sometieron a ensayos de compresión. Las cenizas provenientes de centrales eléctricas pertenecen al grupo de materiales silicoaluminosos que pueden formar fácilmente geopolímeros. Los ensayos de resistencia mecánica a compresión muestran que es posible obtener valores de resistencia mecánica a compresión superiores a los del cemento *Portland* convencional. Finalmente, se comprobó que la temperatura y la molaridad del hidróxido alcalino son factores que afectan también a las propiedades mecánicas del geopolímero obtenido.

1. INTRODUCCIÓN

Similar al proceso geológico de transformación de algunas rocas volcánicas que se convierten en zeolitas a bajas presiones y temperaturas durante la formación de rocas sedimentarias, así puede llevarse a cabo el proceso de activación alcalina o geopolimerización (1-5). La síntesis directa de una fase silicoaluminosa y alcalina en la composición de sistemas tales como el cemento puede asegurar una durabilidad excelente a las rocas artificiales, formadas unas al lado de las otras, con nuevas propiedades porque las estructuras y propiedades de las zeolitas varían enormemente. Estos sistemas cementantes de aluminosilicatos alcalinos, en primer lugar, fueron llamados "solosilicatos". Davidovits en 1972 denominó "geopolímeros" a los aluminosilicatos, con estructura tridimensional, formados rápidamente a baja temperatura a partir de materiales silicoaluminosos naturales (6-8).

Actualmente la variedad de nombres que describen estos materiales (incluyendo cerámicas unidas por cementos activados alcalinamente, hidrocerámicas y cementos activados alcalinamente) crea mucha confusión. Sin embargo, en todos los casos se trata de un proceso de activación alcalina (9,10). Probablemente el término más apropiado y amplio que describe estos materiales podría ser "polímeros inorgánicos". La red de sialatos (silicio-oxígeno-aluminato) consiste en tetraedros de SiO_4 y de AlO_4 unidos alternativamente compartiendo átomos de oxígeno. Los iones positivos, tales como Na^+ , K^+ y Ca^{2+} deben estar presentes en los espacios de la red para contrarrestar la carga negativa del Al^{3+} . Los poli(sialatos) son cadenas de polímeros con Si^{4+} y Al^{3+} en coordinación tetraédrica compartiendo oxígenos y su fórmula empírica es $\text{M}_n(-\text{SiO}_2)_z-\text{AlO}_2)_n \cdot w\text{H}_2\text{O}$, donde z es 1, 2 o 3, M es un catión monovalente como K^+ o Na^+ y n es el grado de policondensación. Los polisialatos pueden ser de tres tipos: poli(sialatos), poli(sialato-siloxo) y poli(sialato-disiloxo). De este modo, la estructura compleja de un geopolímero consiste en una red (de cadenas, hojas o capas y unidades tridimensionales) formada por varios tipos de tetraedros de SiO_4 y de AlO_4 interconectados (11-14).

Los geopolímeros son baratos de producir y pueden ser obtenidos cuando materiales de origen natural son mezclados con NaOH y agua (15-17). La geopolimerización es análoga a la síntesis de zeolitas, porque la química que implica es similar, aunque los productos resultantes son diferentes en composición y en estructura. Los geopolímeros o productos obtenidos tras la geopolimerización no tienen composición estequiométrica y están formados por mezclas de estructuras semicristalinas y amorfas con partículas de Al-Si (18). Para poder obtener geopolímeros son necesarias tres fuentes: materias primas, una carga inerte y un líquido. Las materias primas pueden ser minerales de origen natural (aluminosilicatos) o residuos industriales como cenizas volantes, escorias y residuos vítreos. La carga inerte, principalmente caolinita y metacaolinita, se usa para proporcionar iones Al^{3+} (19). El líquido suele ser una disolución de un hidróxido alcalino, requerida para la disolución de las materias primas, y una solución de silicato sódico (o potásico) que actúa como ligante, activador y dispersante alcalino o plastificante (20-21).

Durante la geopolimerización, en el momento que el polvo silicoaluminoso se mezcla con la disolución alcalina, se forma una pasta que rápidamente se convierte en un geopolímero duro. De este modo, no hay suficiente tiempo o espacio para que el gel o pasta se transforme en algo bien cristalizado; ésta es la diferencia fundamental entre las zeolitas y los geopolímeros. Después de un corto período de tiempo de curado, se forma un geopolímero duro con una estructura policristalina compacta que exhibe mejores propiedades mecánicas que las zeolitas, estas últimas tienen menor densidad y presentan una estructura cristalina como una jaula (22-23). El proceso de geopolimerización implica etapas de disolución, difusión, condensación y endurecimiento, mientras que la síntesis de zeolitas está relacionada con etapas de pre-nucleación, nucleación y crecimiento de cristal. Además, normalmente los geopolímeros se curan a temperaturas por debajo de las requeridas para la preparación de zeolitas. Los factores que afectan a la síntesis de zeolitas incluyen la temperatura, el pH y los cationes, y está claro que estos tres factores también afectan a la geopolimerización.

Entre las patentes que existen sobre este tema, está la del desarrollo de un polímero silicoaluminoso mineral que se forma a temperatura alrededor de 120 °C, la de un método para obtener un geopolímero que actúa como ligante y la de producción de un geopolímero silicoaluminoso totalmente hidratado. Una nueva teoría para los materiales geopoliméricos está siendo desarrollada en la Universidad de Melbourne y está basada en la comprensión de la química de las zeolitas. Se postula que un geopolímero consiste en un grupo de nanocristales zeolíticos unidos por un gel silicoaluminoso. Este concepto es convincente desde el punto de vista químico, termodinámico y mecánico, y permite la interpretación de varios datos experimentales que hasta ahora se oponían a un análisis comprensivo (24-25).

Aunque los geopolímeros han sido utilizados en una variedad de aplicaciones, su amplio uso está limitado debido a la falta de entendimiento o interpretación científica y estudios detallados de durabilidad a largo plazo. La falta actual de comercialización y aplicación de la tecnología de los geopolímeros se debe parcialmente a la confusión y al incongruente diseño de su naturaleza química. La variación de las propiedades mecánicas y térmicas es también una fuente de preocupación a la hora de madurar los materiales geopoliméricos a nivel industrial y comercial. Las variaciones experimentales pueden ser inducidas por una inadecuada preparación de la muestra o por una pobre cuantificación de los parámetros del sistema (26-27). La principal barrera que la geopolimerización debe superar para llegar a ser aceptada por la industria es, principalmente, la debida a una posición arraigada de las personas que la regulan. Otro tema a considerar es que la industria es muy conservadora a la hora de adoptar nuevas tecnologías y productos para remplazar los existentes. Para superar estas barreras, son necesarios mayores, intensivos y continuos esfuerzos por parte de la comunidad científica (28).

Por tanto, el objetivo de este trabajo es reciclar las cenizas generadas por la combustión de carbón mineral, en la región del sur del Estado de Santa Catarina, para el desarrollo de geopolímeros obtenidos por activación alcalina.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se usaron cenizas de carbón, de la empresa *Tractebel Energy* (que es la mayor productora privada de electricidad en Brasil), como fuente silicoaluminosa. Las cenizas fueron secadas y molturadas en laboratorio con un molino de bolas (jarra de molienda y bolas de alúmina) durante 12 horas. Las cenizas, una vez molidas, fueron caracterizadas por fluorescencia de rayos X (FRX) para determinar su composición química y por difracción láser para determinar su distribución de tamaños de partícula (DTP).

Para la activación alcalina, se usaron NaOH y KOH de grado analítico y silicato sódico ($\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ relación molar = 3:1). De acuerdo con la bibliografía (20-25), las relaciones estequiométricas más apropiadas para la geopolimerización son: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,0\sim 4,5$; $M_x\text{O}/\text{SiO}_2 = 0,2\sim 0,5$ y $\text{H}_2\text{O}/M_x\text{O} = 10\sim 25$ (siendo M: Na o K). Por tanto, solamente se usó como materia prima en este proceso cenizas volantes, con adición de NaOH, KOH y silicato sódico, y variando la temperatura de curado entre 50 °C y 80 °C.

A partir del análisis químico, se prepararon mezclas con la siguiente estequiometría: $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,5$; $\text{Na}:\text{Al} = 0,85$; $\text{K}:\text{Al} = 0,85$ y $\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 2,0$ (24-25). Los geopolímeros se prepararon mezclando las cenizas con las disoluciones alcalinas de NaOH y KOH 10M y 20M, usando un 1% de silicato sódico y mezclándolo todo durante 5 minutos en un agitador mecánico. Una vez mezclado, el gel se vertió en moldes cilíndricos ($\varphi = 40$ mm, $h = 40$ mm) y el curado se realizó en estufa a una temperatura entre 50 °C y 80 °C durante 24 horas.

Finalmente, las muestras fueron sujetas a ensayos de compresión (con una máquina universal de ensayos, velocidad de 10 mm/min y una media de 3 probetas) después de 14 días. Se utilizó un diseño factorial 2^k para el análisis de las variables, Tabla 1. Los niveles utilizados fueron el tipo de hidróxido alcalino (NaOH o KOH), la cantidad de hidróxido alcalino utilizada (10% y 20%) y la temperatura de curado (50 °C y 80 °C) siendo usada la temperatura ambiente para comparar.

Referencia	Hidróxido alcalino (tipo)	Hidróxido alcalino (%)	Temperatura (°C)	$\sigma_{\text{comp.}}$ (MPa)
1	NaOH	10	50	6,7
2	KOH	10	50	8,0
3	NaOH	20	50	2,9
4	KOH	20	50	4,9
5	NaOH	10	80	3,7
6	KOH	10	80	2,3
7	NaOH	20	80	2,6
8	KOH	20	80	2,1

Tabla 1. Diseño factorial 2^k para la geopolimerización

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis químico de la ceniza de carbón (Tabla 2) muestra que está formada principalmente por sílice y alúmina y una pequeña cantidad de óxidos alcalinos y alcalinotérreos, y que está contaminada especialmente por óxidos de hierro y de titanio. La pérdida por calcinación de la ceniza demuestra que la combustión no fue completa. Debido a que la relación estequiométrica entre la sílice y la alúmina es próxima a la dada en la bibliografía ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,5$), esta ceniza fue usada como fuente silicoaluminosa en este proceso.

Óxido	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	CaO	TiO_2	MgO	Na_2O	ppc
(% en peso)	57,9	22,8	4,1	2,1	1,4	1,1	0,4	0,3	9,6

Tabla 2. Análisis químico de la ceniza mineral de carbón

Después de la molienda, la ceniza está formada por partículas finas (Figura 1) que son adecuadas para el proceso de geopolimerización, con un diámetro medio de $7,6 \mu\text{m}$, $D_{50} = 3,7 \mu\text{m}$ y $D_{90} = 21 \mu\text{m}$.

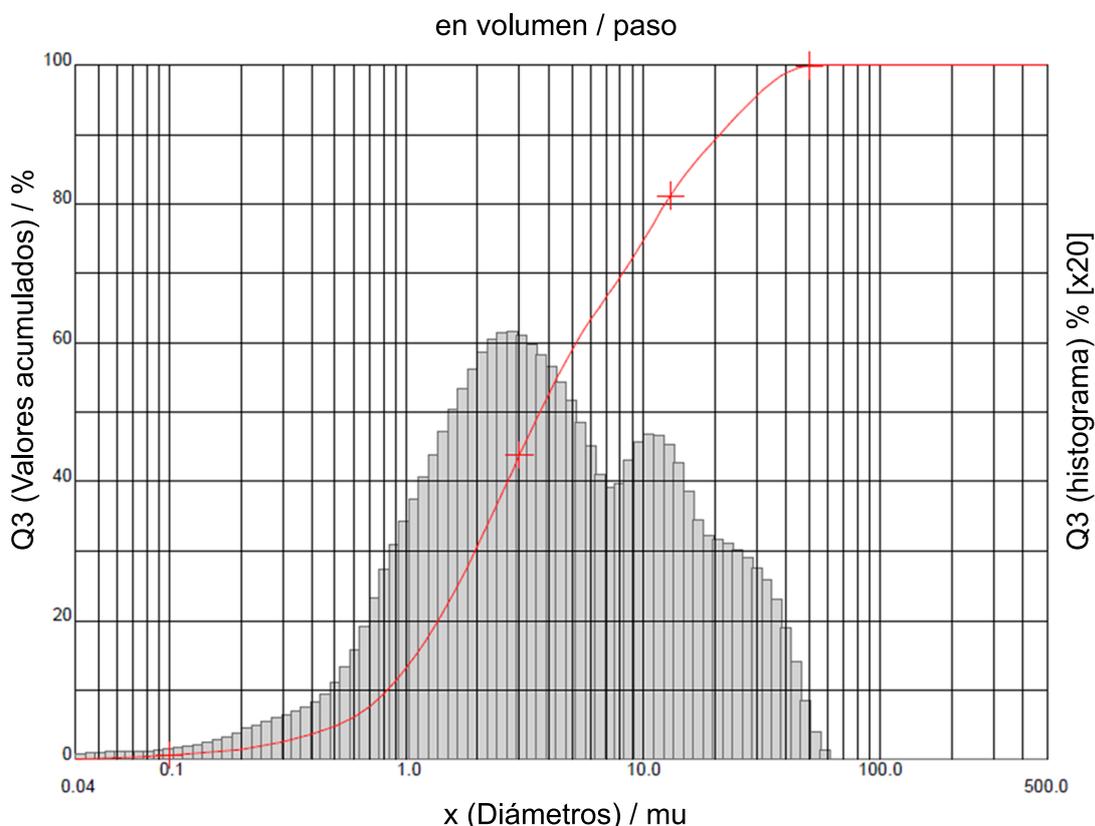


Figura 1. Distribución de tamaños de partícula de la ceniza de carbón molturada

El análisis de los resultados (ANOVA) para la resistencia mecánica a compresión en función del tipo y de la cantidad de hidróxido alcalino y de la temperatura de curado (Tabla 3) muestra que el factor más importante para la resistencia mecánica a compresión es en primer lugar la temperatura y luego el porcentaje de hidróxido alcalino usado, con una gran fiabilidad de los resultados ($\alpha = 0,01$ y $0,02$, que significa una fiabilidad del 99% y del 98% para la temperatura y para el porcentaje de hidróxido alcalino, respectivamente). El tipo de hidróxido alcalino utilizado tiene poca relevancia.

Factor	SQ	dF	MQ	F	p
Hidróxido alcalino(tipo)	0,245	1	0,245	49	0,090
Hidróxido alcalino (%)	8,405	1	8,405	1681	0,016
Temperatura (°C)	17,405	1	17,405	3481	0,011
Tipo×%	0,320	1	0,320	64	0,079
Tipo×°C	3,380	1	3,380	676	0,024
%×°C	3,920	1	3,920	784	0,023
Error	0,005	1	0,005		
Total	33,680	7			

Donde: SQ = suma de cuadrados; dF = grado de libertad; MQ = media de cuadrados; F = Fischer test; p = fiabilidad.

Tabla 3. Análisis de varianza (ANOVA) para la resistencia mecánica a compresión

El análisis de la curva de contorno para la interacción entre el tipo de hidróxido alcalino y la temperatura de curado (Figura 2) muestra el gran efecto de la temperatura, ya que el mayor valor de resistencia mecánica a compresión fue obtenido para la temperatura de curado más baja y para el uso de KOH como hidróxido alcalino.

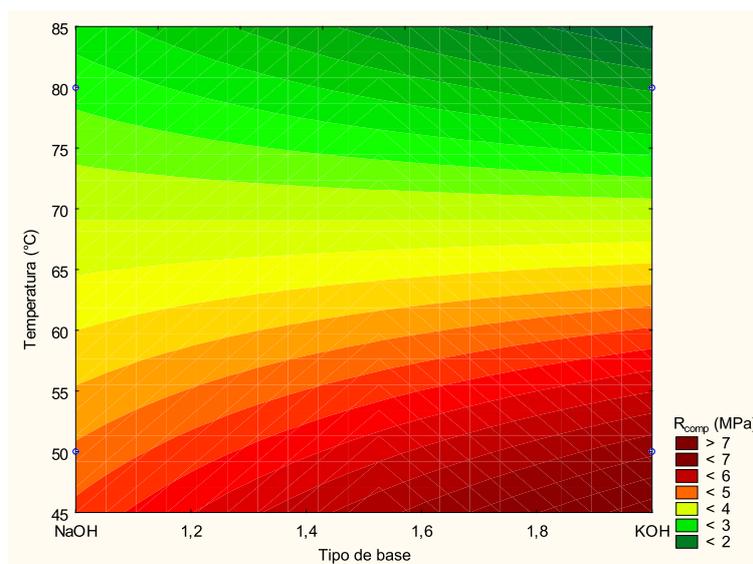


Figura 2. Curva de contorno para la interacción entre el tipo de hidróxido alcalino y la temperatura de curado

Analizando la interacción entre el porcentaje de hidróxido alcalino y la temperatura de curado (Figura 3), de nuevo se observa que los mayores valores de resistencia mecánica a compresión ocurren con la combinación de dos factores: baja temperatura de curado y bajo contenido o porcentaje del hidróxido alcalino.

El análisis de los resultados muestra que el tipo de base utilizada, KOH o NaOH, no afecta a la resistencia mecánica a compresión. Aunque la bibliografía (20-25) revela temperaturas de 120 °C para el proceso de geopolimerización, los resultados de este estudio sugieren lo contrario: a mayor temperatura (80 °C), menor valor de resistencia mecánica a compresión del geopolímero obtenido. Otro resultado importante es el del porcentaje de hidróxido alcalino utilizado: al aumentar la molaridad del hidróxido en cuestión, disminuye la resistencia mecánica de las muestras. Estos efectos están directamente relacionados con la formación de una estructura en las muestras geopoliméricas, ya que el proceso de activación alcalina potencia los enlaces entre los tetraedros de sílice y de alúmina a través de los iones disueltos en el proceso, en este caso Na^+ y K^+ . Otra posibilidad de la necesidad de menor cantidad de hidróxido alcalino podría encontrarse en el análisis químico de la ceniza utilizada, la cual contiene una pequeña cantidad de Na_2O y de K_2O en su composición (ver Tabla 2).

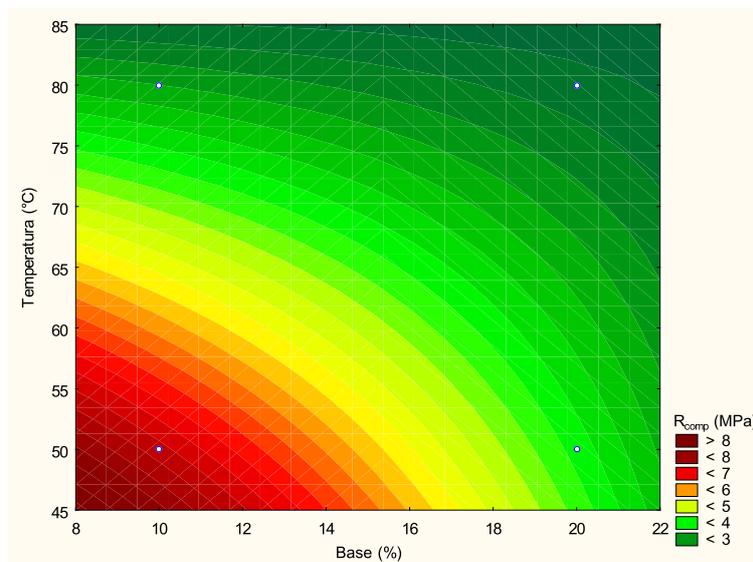


Figura 3. Curva de contorno para la interacción entre el porcentaje de hidróxido alcalino y la temperatura de curado

4. CONCLUSIÓN

Los geopolímeros se pueden obtener a partir de cenizas de carbón, de las que quedan en el fondo de la cámara en el proceso de combustión. El único tratamiento necesario en este residuo sería la reducción del tamaño de partícula. Teniendo en cuenta los resultados, se puede concluir que el tipo de solución alcalina no afecta a la resistencia mecánica a compresión del producto formado, pero tanto la mola-

riedad de la solución (del hidróxido) como la temperatura de curado sí influyen en las propiedades finales del material.

Los valores de resistencia mecánica a compresión obtenidos son superiores a los del cemento *Portland* (tipo II) que tienen valores de resistencia mecánica a compresión alrededor de 2 MPa, sin la adición de agregados. El análisis microestructural (FTIR y MEB) para poder determinar el efecto de las condiciones del proceso en la estructura del geopolímero formado se está llevando a cabo en estos momentos. Asimismo, el proceso a temperatura ambiente se está estudiando en la actualidad.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a CNPq por financiar el proyecto (302246/2009-6) y a la empresa *Tractebel* por la aportación y contribución a este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] CIOFFI, R., MAFFUCCI, L., SANTORO, L. Optimization of geopolymers synthesis by calcinations and polycondensation of a kaolinitic residue. *Resources Conservation and Recycling* 40 (1), 27–38, 2003.
- [2] COMRIE, D.C., PATERSON, J.H., RITCEY, D.J. Geopolymer Technologies in Toxic Waste Management. In: Davidovits, J., Orlinski, J. (Eds.), *Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88*, vol. 1. Compiègne, Francia, 1–3 de junio, pp. 107–123, 1988.
- [3] DAVIDOVITS, J. Soft Mineralurgy and Geopolymers. En: Davidovits, J., Orlinski, J. (Eds.), *Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88*, vol. 1, Compiègne, Francia, 1–3 de junio, pp. 19–23, 1988a.
- [4] DAVIDOVITS, J. Geopolymer chemistry and properties. En: Davidovits, J., Orlinski, J. (Eds.), *Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88*, vol. 1, Compiègne, Francia, 1–3 de junio, pp. 25–48, 1988b.
- [5] DAVIDOVITS, J. Geopolymers of the First Generation: SILIFACE Process. En: Davidovits, J., Orlinski, J. (Eds.), *Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88*, vol. 1, Compiègne, Francia, 1–3 de junio, pp. 49–67, 1988c.
- [6] BANKOWSKI, P., ZOU, L., HODGES, R., SINGH, P.S., TRIGG, M. Brown coal fly ash stabilisation by inorganic polymers. En: Lukey, G.C. (Ed.), *Proceedings of International Conference Geopolymers*, Melbourne, Australia, 28–29 de octubre de 2002 (en CD-ROM) , 2002.
- [7] DAVIDOVITS, J. Long term durability of hazardous toxic and nuclear waste disposals. En: Davidovits, J., Orlinski, J. (Eds.), *Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88*, vol. 1, Compiègne, Francia, 1–3 de junio, pp. 125–134, 1988d.

- [8] DAVIDOVITS, J. Geopolymeric reactions in archaeological cements and in modern blended cements. En: Davidovits, J., Orlinski, J. (Eds.), Proceedings of the 1st International Conference on Geopolymer '88, vol. 1, Compiègne, Francia, 1–3 de junio, pp. 93–106, 1988e.
- [9] ASTUTININGSIH, S., LIU, Y. Geopolymerisation of Australian slag with effective dissolution by the alkali. En: Davidovits, J. (Ed.), Proceedings of the World Congress Geopolymer, Saint Quentin, Francia, 28 de junio–1 de julio, pp. 69–73, 2005.
- [10] BAKHAREV, T. Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing. *Cement and Concrete Research* 35, 1224–1232, 2005.
- [11] BARBOSA, V.F.F., MACKENZIE, K.J.D. Synthesis and thermal behaviour of potassium sialate geopolymers. *Materials Letters* 57, 1477–1482, 2003a.
- [12] BARBOSA, V.F.F., MACKENZIE, K.J.D. Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate. *Materials Research Bulletin* 38 (2), 319–331, 2003b.
- [13] BARBOSA, V.F.F., MACKENZIE, K.J.D., THAUMATURGO, C. Synthesis and characterization of sodium polysialate inorganic polymer based on alumina and silica. En: Davidovits, J., Davidovits, R., James, C. (Eds.), Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99, Saint Quentin, Francia, 30 de junio–2 de julio, pp. 65–78, 1999.
- [14] BARBOSA, V.F.F., MACKENZIE, K.J.D., THAUMATURGO, C. Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Material* 2 (4), 309–317, 2000.
- [15] BUCHWALD, A. What are geopolymers? Current state of research and technology, the opportunities they offer, and their significance for the precast industry. *Betonwerk und Fertigteil-Technik/Concrete Precasting Plant and Technology* 72 (7), 42–49, 2006.
- [16] BUCHWALD, A., DOMBROWSKI, K., WEIL, M. The influence of calcium content on the performance of geopolymeric binder especially the resistance against acids, En: Davidovits, J. (Ed.), Proceedings of the World Congress Geopolymer, Saint Quentin, France, 28 de junio–1 de julio, pp. 35–39, 2005.
- [17] BUCHWALD, A., HILBIG, H., KAPS, CH. Alkali-activated metakaolin slag blends—performance and structure in dependence of their composition. *Journal of Materials Science* 42, 3024–3032, 2007.
- [18] DAVIDOVITS, J. Geopolymer chemistry and sustainable development. The Poly(sialate) terminology : a very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry. En: Davidovits, J. (Ed.), Proceedings of the World Congress Geopolymer, Saint Quentin, Francia, 28 de junio–1 de julio, pp. 9–15, 2005.
- [19] AMBROISE, J., MAXIMILIEN, S., PEAR, J. Properties of metakaolin blended cements. *Advanced Cement Based Materials* 1, 161–168, 1994.

- [20] DAVIDOVITS, J. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis* 37, 1633–1656, 1991.
- [21] DAVIDOVITS, J. Geopolymeric reactions in the economic future of cements and concretes: world-wide mitigation of carbon dioxide emission. En: Davidovits, J., Davidovits, R., James, C. (Eds.), *Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99*, Saint Quentin, Francia, 30 de junio–2 de julio, pp. 111–121, 1999.
- [22] DAVIDOVITS, J. Synthetic mineral polymer compound of the silicoaluminates family and preparation process. US Patent 4,472,199, 1984.
- [23] DAVIDOVITS, J. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. *Journal of Materials Education* 16, 91–139, 1994a.
- [24] DAVIDOVITS, J. Method for obtaining a geopolymeric binder allowing to stabilize, solidify and consolidate toxic or waste materials. US Patent 5,349,118, 1994b.
- [25] DAVIDOVITS, J. Process for obtaining a geopolymeric aluminosilicate and products thus obtained. US Patent 5,342,595, 1994c.
- [26] DAVIDOVITS, J., COMRIE, D.C., PATERSON, J.H., RITCEY, D.J. Geopolymeric concretes for environmental protection. *Concrete International* 12 (7), 30–39, 1990.
- [27] DAVIDOVITS, J., BUZZI, L., ROCHER, P., GIMENO, D., MARINI, C., TOCCO, S. Geopolymeric cement based on low cost geologic materials. Results from the european research project geocistem. En: Davidovits, J., Davidovits, R., James, C. (Eds.), *Proceedings of the 2nd International Conference on Geopolymer '99*, Saint Quentin, Francia, 30 de junio–2 de julio, pp. 83–96, 1999.
- [28] De SILVA, P., SAGOE-CRENSTIL, K., SIRIVIVATNANON, V. Kinetics of geopolymerization: Role of Al_2O_3 and SiO_2 . *Cement and Concrete Research* 37 (4), 512–518, 2007.