



12-14 de Noviembre del 2012
Facultad de Ingeniería Mochis, Universidad Autónoma de Sinaloa

CARACTERIZACIÓN DE CENIZAS VOLANTES ACTIVADAS ALCALINAMENTE COMO MATERIAL ALTERNATIVO AL CEMENTO

A.D.Portillo Pérez¹, S.P. Arredondo Rea¹, R.Corrall Higuera¹, J. M.Gómez Soberón², V.M. Orozco Carmona³ J.L Almaral Sánchez¹

- ¹Facultad de Ingeniería Mochis, Universidad Autónoma de Sinaloa, Fuente de Poseidón y Ángel Flores s/n, Ciudad Universitaria, C.P. 81223, Sinaloa, México, anselportillo@hotmail.com
²Escuela Politécnica Superior de Edificación de Barcelona, Universidad Politécnica de Cataluña, Av. Dr. Marañón 44-50, 08028, Barcelona, España
³Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Av. Miguel de Cervantes 120, Complejo industrial Chihuahua, Chihuahua, México.

RESUMEN

Dada la necesidad de reutilizar los sub-productos de las diferentes industrias para su aplicación en la industria del concreto, es necesario el estudio de éstos, tales como, las cenizas volantes. El reto por parte de los países generadores de este residuo, es el de gestionar, aprovechar y reutilizar estos sub-productos. Reemplazar parcialmente porcentaje en peso de cemento por estos materiales, así como generar nuevos materiales cementantes a partir de ellos, ayudan y resuelven parte del problema que representa la disposición final de los residuos y disminuyen el consumo de cemento, lo cual respresenta una industria sustentable. En este estudio se activaron alcalinamente cenizas volantes con NaOH yKOH respectivamente, para generar un geopolímero que podría ser utilizado como nuevo material cementante, y se evaluaron sus propiedades físico-químicas y microestructurales, mediante las técnicas de caracterización de DRX, FTIR y MEB.

Palabras clave: Activación alcalina, cenizas volantes , sustentabilidad, geopolímero.

ABSTRACT

Accord the need to reuse waste products of different industries for use it in the concrete industry, it is necessary to study these, such as fly ash. The challenge for the generator countries of this waste , is to manage, benefit and reuse these waste products. Partially replace cement weight percentage of these materials, as well as generate new cementitious materials from them, and help solve part of the problem of the disposal of waste and reduce the consumption of cement, which stands for a sustainable industry. In this study was conducted alkali activation of fly ash with NaOH y KOH respectively, to generate a geopolymer that could be used as new

cementitious material, and evaluated their physicochemical properties and microstructure, using the characterization techniques of XRD, FTIR, SEM.

Keywords: Activation alkaline fly ash, sustainability, geopolymer.

INTRODUCCIÓN

A nivel mundial, el concreto a menudo es un recurso, sumamente utilizado debido a sus características como material de construcción, ya que es usado para el desarrollo de infraestructura y necesidades que demandan la creciente población mundial, por lo que para cubrirla es necesaria la producción masiva de cemento, el cual es el componente cementante que proporciona las propiedades del nuevo material. Sin embargo, dentro del desarrollo que muestran los países, sobre todo los industrializados, se presentan grandes cantidades de sub-productos industriales, tal es el caso de la ceniza volante, la escoria de alto horno, el humo de sílice, entre otros, llamados materiales cementantes suplementarios (MCS). El reto por parte de los países productores es el de la disposición final de estos residuos, que se pueden gestionar, aprovechar y reutilizar en la industria del concreto, como sustitutos parciales en peso de cemento, o como nuevos materiales cementantes. En esta investigación, se utilizaron cenizas volantes (CV) en la fabricación de material cementante lo cual contribuye a una disminución en las emisiones de CO₂, ya que se producen anualmente en el mundo aproximadamente 2000 millones de toneladas de CO₂ al producir 2000 millones de toneladas de cemento^[1] y un porcentaje de reemplazo de por lo menos de 10 %, implica 200 millones de toneladas menos de CO₂ generadas.

Además, las centrales de generación de electricidad que utilizan base carbón, son los tipos de industrias que más subproductos generan, por lo tanto se generan en el mundo cerca de 800 millones de toneladas de cenizas volantes al año^[2]. Esta cantidad de residuos no tienen un fin específico, por lo que los vertederos constituyen una problemática ambiental importante. Por esta razón en los últimos años se ha incrementado la utilización de las CV en sustitución parcial de cemento en el concreto. En este trabajo, se utilizó CV como materia prima para la generación de un material cementante a través de la activación alcalina CV, y como alternativa al cemento utilizado comúnmente.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Materiales

Entre los materiales utilizados están NaOH al 97%, marca Fraga Lab, KOH >85% marca Fraga Lab, cumplen con especificaciones de A.C.S, así como cenizas volantes mexicanas clase F.

Equipo

Se aplicó la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX) a la CV sin activar para conocer su clasificación de acuerdo a la norma ASTM C618. La mineralogía y la microestructura de CV, CVNa y CVK fue estudiada por medio de la Difracción de Rayos X y de Espectroscopía Infrarroja. El Difractómetro de Rayos X empleado fue un Siemens D5000 que utiliza radiación CuK α . Las muestras se examinaron en el rango 2 θ comprendido entre 3° y

80° , con pasos de 0.0017. En cuanto al espectrómetro de radiación infrarroja éste fue un FTIR- Alpha 1, marca Bruker, Vertex Series. Las muestras para el análisis por FTIR se prepararon por el procedimiento del comprimido de KBr. Los análisis se llevaron a cabo en el rango espectral comprendido entre 500 cm-1 y 4.000 cm-1. Así mismo, que la asignación de las bandas se ha hecho tomando en consideración los patrones habitualmente aceptados en el estudio de los silicatos.

Preparación de la muestras.

Tabla 1. Características básicas de preparación de las muestras. CV= Ceniza Volante sin activar, CVNa= Ceniza Volante activada con NaOH, CVK= Ceniza Volante activada con KOH.

Nombre de muestra	Relación solución/ceniza	Solución	Activador
CV	-	-	-
CVNa	0.4	8 M	NaOH
CVK	0.4	8 M	KOH

La activación alcalina de ceniza volante, en este trabajo se realizó conforme a trabajos anteriores. [3,5,7,10].La CV se activó con dos soluciones alcalinas, una de NaOH y otra de KOH .Se mezcló la CV con cada una de las soluciones y se colocaron en moldes de plástico del mismo tamaño y forma, se desmoldaron a las 24 horas y se colocaron en bolsas herméticas, posteriormente se mantuvieron con una humedad relativa del 99% y a una temperatura constante de 85 C durante 21 días.

ANÁLISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS.

Fluorescencia de Rayos X (FRX).

En la Tabla 2 se presenta la composición química de la ceniza volante utilizada en este trabajo, y procedente de una central carboeléctrica mexicana. De acuerdo a la composición de los tres óxidos principales se clasifica como una CV clase F según la norma ASTM C618.

Tabla 2. Composición química

CV sin activar	% Peso
SiO ₂	58.84
Al ₂ O ₃	16.72
Fe ₂ O ₃	3.52
CaO	7.35
SO ₃	0.13
K ₂ O	0.79
Na ₂ O	0.94
MgO	1.76
Otros	9.95
Total	100

de las cenizas volantes

Activación alcalina

La activación alcalina de cenizas volantes es un proceso químico que permite la transformación de la estructura vítrea que conforma la mayor parte de sus partículas, en compactos esqueletos cementantes. El proceso principal a destacar sobre este genérico proceso químico es su diversidad cinética y también su variabilidad de desarrollo microestructural. El componente alcalino actúa como un elemento formador de la estructura de estos nuevos productos cementantes. Un aporte de sílice soluble (se usa silicato sódico como activador) hace que la microestructura desarrollada se parezca a muchos tipos de vidrio (ausencia de poros y una micro estructura uniforme y compacta) ^[3,4]

Los resultados obtenidos han demostrado que el principal producto de reacción formado en todos los casos fue un gel alcalino de aluminosilicatos, considerado como un precursor zeolítico. La presencia de sílice soluble modifica la cinética de reacción, provoca la formación de más de gel rico en Si y afecta la tasa de cristalización y el tipo de zeolitas formadas. Finalmente, cuando el tiempo de curado térmico aumenta, el gel es sometido a la polimerización y su estructura se vuelve muy ordenada. ^[5] Es de especial relevancia la posible aplicación de la nueva tecnología al caso concreto de la industria de los prefabricados, debido a que las cenizas volantes, en su proceso de activación, desarrollan una excelente progresión mecánica en el tiempo, cuando se someten a un curado térmico suave (entre 60°C y 90°C). ^[6]

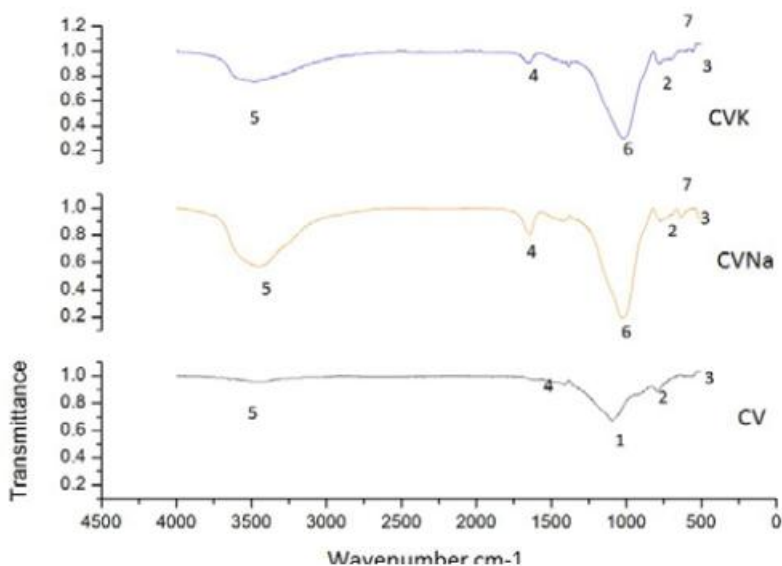
Espectroscopia Infrarroja (FTIR).

En la interpretación de los espectros de IR de la Figura 1 es importante señalar que la estructura de los silicatos y aluminosilicatos, componentes principales de las cenizas volantes, en general, está constituida por unidades cíclicas que se forman por la conexión de tetraedros de aluminio y silicio a través de puentes de oxígeno, con diferente número de miembros. ^[5,7]

El espectro de la ceniza original (CV) muestra 3 bandas anchas características de las vibraciones internas de los silicatos. La banda que aparece a 1.095 cm^{-1} se asocia a las vibraciones de tensión asimétricas de los enlaces T-O (T=Si ó Al); La banda que aparece hacia 794 cm^{-1} , se corresponde con las vibraciones (Si-O-Si) del doblete característico del cuarzo presente en la ceniza original. Por último, la banda de 565 cm^{-1} corresponde presencia de mullita. ^[5,7,8,9]

En los espectros correspondientes a CV, CVNa y CVK, se puede observar el efecto que ejerce el la solución alcalina aplicada sobre la ceniza de original. Ya que parte de la fase vítrea de la ceniza se disuelve en dicho medio para precipitar posteriormente en forma de gel de aluminosilicato alcalino. Este hecho se deduce por el desplazamiento que se observa en la banda 6 respecto a la banda 1 de vibración de los enlaces T-O en la zona de frecuencias comprendida entre 1000 y 1100 cm^{-1} .

Figura 1. Espectros de IR de CV



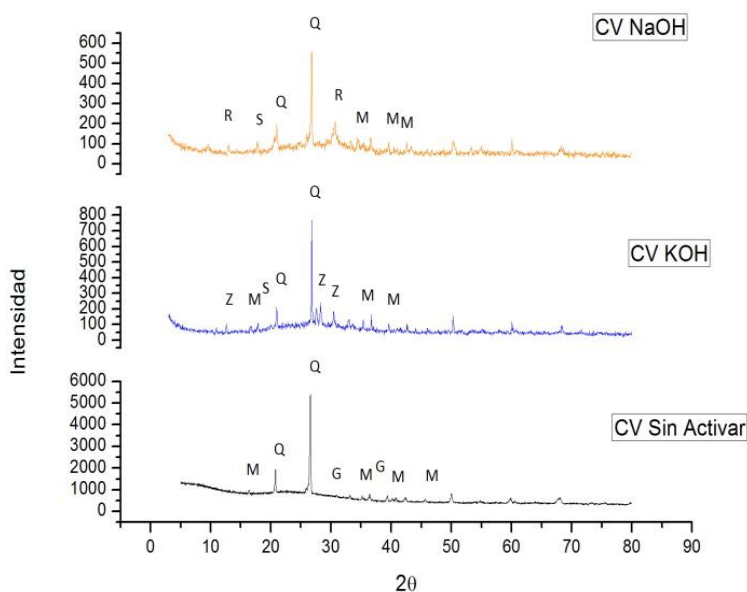
En ambos casos de cenizas volantes activadas alcalinamente, se siguen presentando las bandas de mullita y de cuarzo, presentes en la ceniza original, sin embargo hay una banda aproximadamente en 698 cm^{-1} que aparece en CVK y CVNa, según la teoría de los aluminosilicatos es asignable a la Chabazita, lo que indica que se presenta algún grado de zeolitización. [5,7,8,9]

Difracción de Rayos X (DRX).

Al analizar los difractogramas de rayos X presentados en la Figura 2. (difractogramas de rayos X de los materiales de trabajo) se pueden deducir con facilidad algunas características comunes, y también algunas diferencias, en torno a la mineralogía de los sistemas objeto de estudio: la activación alcalina de la ceniza original afecta sobre todo a la fase vítrea de la ceniza y en menor medida a las fases cristalinas que forman parte de dicha ceniza [10]. Por un lado las señales correspondientes al cuarzo y, mullita (fases todas ellas pertenecientes a la ceniza de partida), permanecen aparentemente inalteradas como consecuencia de la activación alcalina ya que los picos de difracción aparecen en los mismos ángulos y con las mismas intensidades [8,11]; Sin embargo, la difracción característica de los compuestos amorfos o vítreos que en CV aparece aproximadamente entre $2\theta=20$ y $2\theta=30$, se desplaza visiblemente en CVNa y CVK, hacia $2\theta=20$ y $2\theta=30$. Este desplazamiento indica una reorganización estructural del componente vítreo del material de partida como consecuencia del ataque alcalino. [12]

Esta restructuración no es posible interpretarla con la información que aporta DRX, pero gracias a los datos que aporta la técnica de FTIR donde se observó el desplazamiento de T-O [7], lo cual implica la inicial disolución del componente vítreo de la ceniza, y la precipitación de un gel de aluminosilicato alcalino, principal producto de reacción de la activación alcalina, y, que ya ha sido definido en otras investigaciones previas como un “precursor zeolítico”.

Figura 2. Difractograma de rayos X, de CV, CVNa y CVK, donde M=Mullita, Q=Cuarzo, R= Na-Chabazita, S=Hidroxosodalita, Z=Zeolita W, G=Magnetita



Microcopía electrónica de barrido (MEB).

En cuanto a las imágenes obtenidas en MEB, de acuerdo a los análisis y para el caso de las CVNa (Figura 3) es posible observar la formación de gel alrededor de las partículas de cenizas volantes, las cuales son consumidas debido a la reacción con la solución alcalina. En lo que refiere a CVK (Figura 4), existe una diferencia significativa en la morfología ya que no es gel el que se genera alrededor de las partículas de ceniza, sino cristales, los cuales en relación a DRX, es posible que se deban a la reacción de zeolitización de la ceniza.

Figura 3. Micrografía de CVNa, se muestra la formación de gels compuestos de aluminosilicato alcalino alrededor de las esferas de CV.

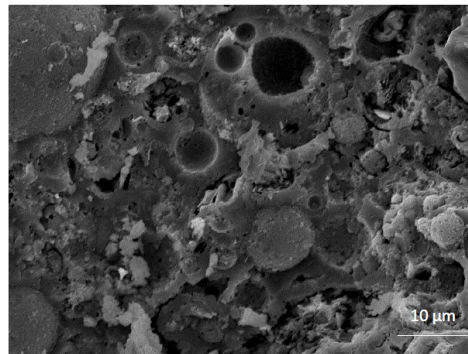
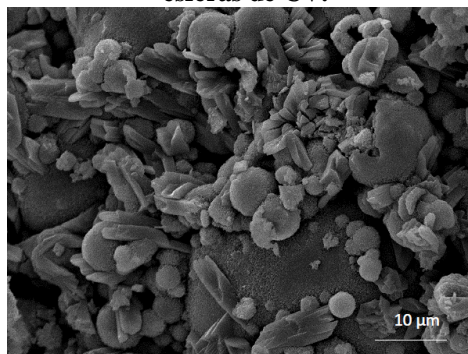


Figura 4. Micrografía de CVK, se muestra la formación cristales pertenecientes al tipo de zeolita W alrededor de las esferas de CV.



CONCLUSIONES

- De acuerdo a los resultados obtenidos en la presente investigación, es posible afirmar que se

- presentó la activación alcalina de las cenizas volantes con las dos soluciones alcalinas utilizadas.
- El gel obtenido, con propiedades aluminosilicas, presenta características cementantes, esto, por la adherencia producida.
 - La utilización de diferentes activadores, afecta de forma significativa a la generación de los productos de reacción.

AGRADECIMIENTOS.

A la Universidad Autónoma de Sinaloa por el financiamiento otorgado a través del Proyecto PROFAPI 2011/014, al Centro de Investigación de Materiales Avanzados, a la Universidad Politécnica de Cataluña, y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada 248947.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Regueiro, M. “La extracción de áridos en la Unión Europea en el marco de la estrategia del uso sostenible de los recursos naturales” Boletín Geológico y Minero, 2010.
- [2] Romero, M., Rincón J.M, “El proceso de vitrificación/cristalización controlada aplicado al reciclado de residuos industriales inorgánicos” Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Vol. 39,2000.
- [3] Fernández-Jiménez A, Palomo, “Alkali-activated fly ashes: properties and characteristics” Eleventh international congress on the chemistry of cement Durban, South Africa 2003;vol. 3
- [4] Criado M, Fernández-Jiménez A, Palomo, “A. Microstructural features of fly ash based cementitious geopolymers.” Cement and concrete science. University of Leeds; 2003.
- [5] Kovalchuk G., Fernández-Jiménez A., “Activación alcalina de cenizas volantes. Relación entre el desarrollo mecánico existente y la composición química de la ceniza” .Materiales de Construcción, Vol. 58, 2008.
- [6] Fernández-Jiménez A., Palomo A., López C. “Alkaline concretes free of portland cement”. Revista Ingeniería de Construcción Vol. 18, 2003.
- [7] Criado M., Fernández Jiménez A, Palomo A, “Alkali activation of fly ash: Effect of the SiO₂/Na₂O ratio Part I: FTIR study”. Microporus and Mesoporus Materials 106, 2007.
- [8] Criado M., Fernández Jiménez A, Palomo. Nuevos materiales cementantes basados en cenizas volantes. Influencia de los aditivos en las propiedades reológicas.. Materiales No. 413, Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento.,2007.
- [9] Fernández-Jiménez, A., Palomo, A. “ Characterization of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements”, Fuel, Vol. 82,2003.
- [10] Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., Criado, M.: “Alkali activated fly ash binders. A comparative study between sodium and potassium activators”. Mater. Construcc. 56, nº 281 (2006).
- [11] Fernández-Jiménez, A., de la Torre A.G., Palomo,A., López-Olmo, G., Alonso, M.M., Aranda, M. A. G.: “Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part I. Potential ash reactivity”, Fuel, 85, 2006.
- [12] Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J.L., Lukey, G.C., Palomo, A., van Deventer J.S.J. “Geopolymer technology: The current state of the art. J. Materials Science, 42, 2007.