

## **EVOLUCIÓN TÉRMICA DE SISTEMAS COMPUESTOS GEOPOLIMÉRICOS BINARIOS BASADOS EN METACAOLÍN CON LA INCORPORACIÓN DE FUENTES DE SÍLICE ALTERNATIVAS.**

*Mónica A. Villaquirán<sup>1\*</sup>, Erich D. Rodríguez<sup>2</sup>, Ruby M. de Gutiérrez<sup>3</sup>.*

1: Estudiante de Doctorado, Universidad del Valle, Cali, Colombia

2: PhD, Investigador, Universidad del Valle, Cali, Colombia

3: PhD, Profesor Titular, Universidad del Valle, Cali, Colombia

\*Contacto: mavillaquiran@hotmail.com

### **RESUMEN**

El presente estudio evalúa el efecto de la temperatura hasta 1200 °C de un material geopolimérico basado en metacaolín utilizando como activadores alcalinos un silicato comercial de tipo potásico (SP) y un silicato producido a partir de la mezcla de fuentes alternativas de sílice, tales como ceniza de cascarilla de arroz (CCA) o humo de sílice (HS), e hidróxido de potasio. Las proporciones de mezcla, metacaolín y activador, se ajustaron para obtener relaciones molares de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 2.5 y  $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  de 0.25. Se estudiaron proporciones de CCA y HS del 50 y 100% de sustitución respecto al silicato comercial. Se evaluó la resistencia a compresión después de la exposición a la temperatura; el estudio se complementa con un análisis microestructural, realizado por difracción de rayos X y microscopía electrónica. A temperatura ambiente, los geopolímeros producidos reportan resistencias mecánicas entre ~30 y ~36 MPa. A 1200 °C se aprecia que los materiales originalmente amorfos sufren una transformación a estructuras de naturaleza cristalina, específicamente mediante la formación de leucita y kalsilita. Se destaca, el mejor desempeño termomecánico del geopolímero con un remplazo del 50% del silicato comercial por la CCA, el cual luego de su exposición a 1200 °C retiene el 44% de la resistencia que presenta a temperatura ambiente comparado al 26% retenido por el material de referencia.

**Palabras Clave:** Geopolímeros, Metacaolín, Ceniza de cascarilla de arroz, Humo de sílice

### **ABSTRACT**

The effect of exposure metakaolin-based geopolymer at 1200 °C was assessed. Commercial potassium silicate and silicates produced from alternative sources of silica, such as rice husk ash (CCA), silica fume (HS), and potassium hydroxide were used as activator. The ratios of metakaolin and activator were adjusted in order to obtain a  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  molar ratio of 2.5 and 0.25, respectively. The alkali activator was prepared for a replacement of commercial silicate by a 50 and 100% of CCA and HS. Compressive strength after elevated temperature exposure was determined; the assessment was complemented with a microstructural analysis conducted by X-ray diffraction and electron microscopy. At room temperature, the mechanical strength of geopolymers was between ~30 and ~36 MPa. The exposure at 1200 °C shows that originally amorphous materials is transformed to crystalline type products, specifically kalsilite and leucite. The best thermomechanical performance of geopolymer was obtained with a replacement of 50% of commercial silicate by CCA, which after exposure at 1200 °C retains 44% of the mechanical strength compared to 26% retained by the reference material.

**Key words:** *Geopolymers, Metakaolin, Rice husk ash, Silica fume*

## 1 INTRODUCCION

Los geopolímeros son obtenidos a partir de la mezcla en óptimas proporciones de un mineral de aluminosilicatos, tales como arcillas naturales, calcinadas o diferentes subproductos industriales (precursor) y una solución altamente alcalina denominada activador, la cual da origen a un material de características cementantes. Como principal producto se obtiene un gel de aluminosilicato (N-A-S-H) y en algunos casos se genera fases zeolíticas con ordenamiento de corto alcance como producto secundario [1]. La mezcla entre el precursor y el activador genera una serie de reacciones (geopolimerización) que se desarrollan a temperaturas cercanas a la ambiente, y el producto obtenido presenta propiedades comparables e incluso superiores a materiales cerámicos tradicionales [2-3]. La estructura del geopolímero es principalmente una estructura tipo gel aluminosilicato, conformados por tetraedros de  $\text{Si}^{4+}$  con sustitución parcial por  $\text{Al}^{3+}$  donde el balance de carga se logra con la presencia de los cationes alcalinos,  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$ . En general, se emplean como activantes silicatos de sodio o potasio mezclados con hidróxidos de metales alcalinos [4,5]. No obstante, se sugieren otras fuentes de sílice alternativas de menor impacto ambiental como la ceniza de cascarilla de arroz, humo de sílice, micro sílice, entre otras, las cuales son modificadas químicamente con soluciones de hidróxido de sodio o potasio [6-8]. El empleo de estas fuentes alternativas de sílice permite la obtención de materiales más amigables con el medio ambiente debido a la reducción del consumo del silicato comercial (el cual es producido a temperaturas superiores de 1400 °C), así como la utilización de materiales considerados por otras industrias como subproductos industriales y/o residuos.

El objetivo de este artículo es evaluar el efecto de la exposición a elevadas temperaturas sobre la estructura y desempeño mecánico de sistemas geopoliméricos binarios con la utilización de un metacaolín (MK) como precursor y la incorporación de dos fuentes de sílice (CCA y HS) para la preparación del activador alcalino.

## 2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiales

Como material aluminosilicato, base del geopolímero, se empleó metacaolín comercial Metamax® (MK), con un contenido de  $\text{SiO}_2$  de 51.52% y de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 44.53%. Como activador alcalino se utilizó la mezcla de una fuente de sílice con hidróxido de potasio (KOH). Las fuentes de sílice fueron una solución de silicato de potasio comercial ( $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) de PQP constituido por un 13.06% de  $\text{K}_2\text{O}$ , 26.38% de  $\text{SiO}_2$  y 60.56%  $\text{H}_2\text{O}$ ; un humo de sílice comercial (HS) SikaFume®; y una ceniza de cascarilla de arroz (CCA), obtenida a partir del tratamiento térmico controlado a 600 °C de la cascarilla. El contenido de  $\text{SiO}_2$  amorfa para el HS y la CCA fue de 88.48 y 94%, respectivamente. La CCA fue molida en un molino de bolas por 20 min hasta obtener un tamaño medio de partícula D [4,3] de 22.84  $\mu\text{m}$ . El MK está constituido por partículas de tamaño medio D [4,3] de 6.57  $\mu\text{m}$ .

## 2.2 Proporciones de Mezcla

Se produjeron un total de 5 mezclas geopoliméricas, las cuales se identificaron con los códigos SP, CCA, y HS, en función del tipo de fuente de sílice utilizado en el activante, seguido del porcentaje presente en la mezcla, 50 o 100%. Así, CCA50, corresponde a la muestra que contiene CCA con una proporción del 50% de sustitución de SP comercial. La incorporación del activador alcalino en la mezcla se ajustó para obtener sistemas geopoliméricos con relaciones molares totales de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 2.5 y  $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  de 0.25.

## 2.3 Detalles del proceso experimental y ensayos.

Para la preparación del geopolímero, el MK fue mezclado con la solución activante por un tiempo de 7 minutos y luego se procedió al vaciado en moldes cilíndricos de 30 mm de diámetro por 60 mm de altura. Posteriormente los especímenes se sometieron a un curado de 75 °C y una HR de 90% por un tiempo de 20 horas. Previo a la exposición a elevadas temperaturas los especímenes fueron secados a 50 °C hasta alcanzar peso constante. Las temperaturas de estudio fueron 300, 600, 900 y 1200 °C. La estabilidad térmica de los geopolímeros se determinó con base en la resistencia a compresión; complementariamente se efectuó el análisis microestructural, aplicando técnicas de difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica (MEB).

## 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

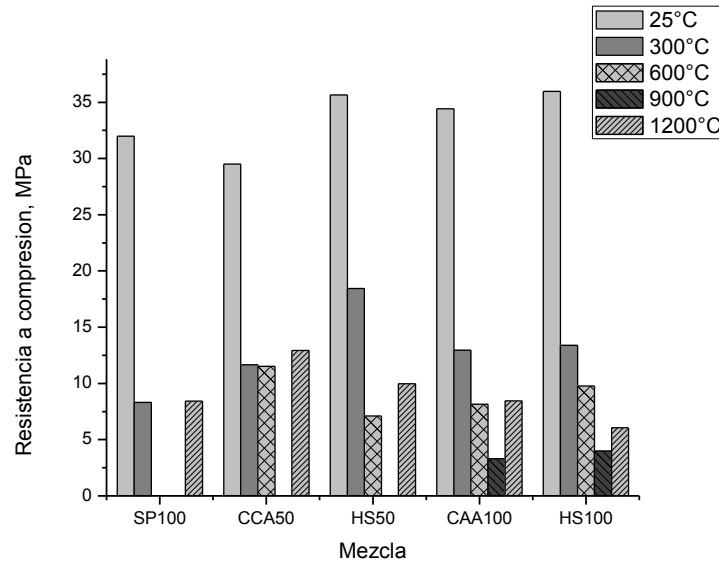
### 3.1 Resistencia a compresión

En la figura 1 se presenta la variación de la resistencia a compresión a 28 días de curado para cada una de las mezclas luego de su exposición a las diferentes temperaturas evaluadas. A temperatura ambiente, la matriz con 100% de silicato comercial (SP100) reporta 32 MPa y la mezcla con una sustitución de un 50% del silicato de sodio por CCA (CCA50) alcanza resistencias de 30 MPa, lo cual representa una disminución del 7.8%. Así mismo, la utilización de HS en igual proporción (HS50) genera un incremento de la resistencia a 36 MPa. Al reemplazar la totalidad del SP por CCA o HS (CCA100 y HS100, respectivamente), las resistencias a temperatura ambiente se incrementan máximo en un 11.1%. Estos resultados indican, que a temperatura ambiente el remplazo de SP por las fuentes alternativas de sílice de CCA y HS en porcentajes del 50 y 100% no afecta significativamente la resistencia.

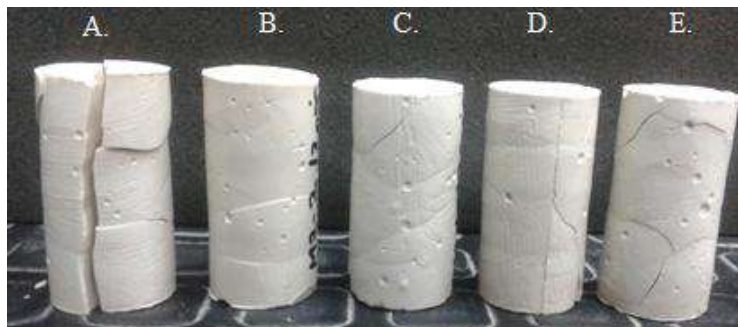
Al incrementar la temperatura a 300°C se observa una notable caída resistente para todas las mezclas; el efecto más pronunciado corresponde a la muestra activada con SP. Las muestras con silicato comercial exhiben el mayor agrietamiento, tal como se puede apreciar en la figura 2, y por tanto a temperaturas de 600 y 900 °C no fue posible la realización de los ensayos a compresión de estas muestras. Por el contrario, la exposición a 1200 °C genera un incremento resistente en todas las mezclas evaluadas. Así, CCA100 y HS100 retienen el 24% de la resistencia que presentan a temperatura ambiente, y las muestras con una sustitución parcial del 50% tales como CCA50 y HS50 retienen el 44% y 28% respectivamente, valores más altos de retención que los reportados por la muestra de referencia, la cual retiene el 26%.

### 3.2 Análisis microestructural

En la Figura 3 se muestran los difractogramas de los sistemas en estudio a las diferentes temperaturas de exposición. En los materiales sin exposición a temperaturas elevadas (25 °C), se puede apreciar la desviación de la línea base en los ángulos  $2\theta$  entre 25-35°, atribuido al gel geopolimérico de elevado desorden estructural, y la presencia de anatasa ( $\text{TiO}_2$ ) correspondiente a impurezas presentes en el MK de partida.



**Figura 1.** Resistencia a compresión de las pastas geopoliméricas.



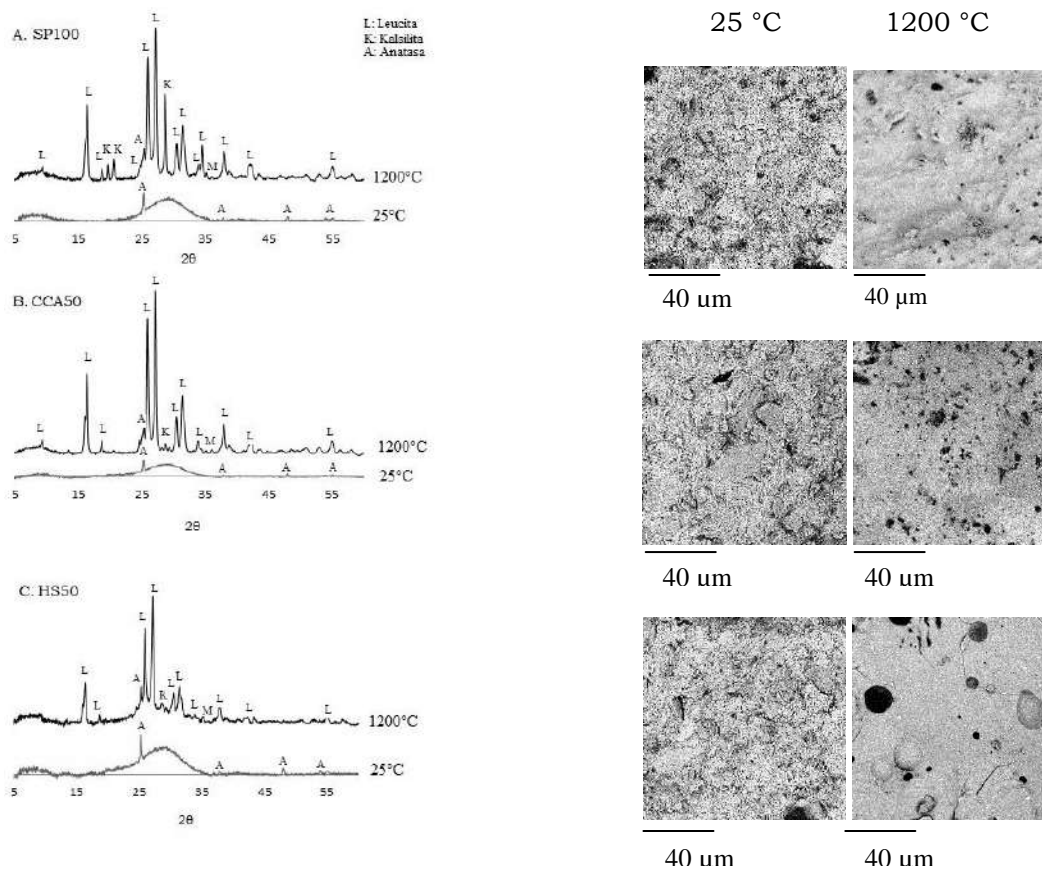
**Figura 2.** Exposición a 1200°C. A. SP100; B. CCA50; C. HS50; D. CCA100; E. HS100.

La exposición de los materiales a 1200 °C condujo a una transformación del gel K-A-S-H mediante una reorganización estructural y la posterior cristalización de estructuras tipo leucita ( $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ) y kalsilita ( $\text{KAlSiO}_4$ ) para cada uno de los sistemas en estudio (con SP, CCA y HS). Esto dio lugar a una disminución significativa del grado de amorficidad, la cual se puede identificar mediante la desaparición de la desviación de la línea base en los difractogramas de los materiales expuestos a 1200 °C. Los picos correspondientes a anatasa del MK son igualmente identificados en los materiales luego de la exposición a las elevadas temperaturas. Estos

Edición Especial Artículos Cortos

resultados son coherentes con los estudios realizados por Tie-Song [9] y Peigang [10], quienes expresan que la formación de leucita puede ser favorecida en sistemas con metales alcalinos de mayor peso atómico y elevado contenidos de SiO<sub>2</sub> [11].

En las micrografías de cada uno de los sistemas geopoliméricos sin exposición a 1200 °C (figura 3) se puede apreciar la presencia de partículas de MK sin reaccionar y embebidas en el gel y por tanto la obtención de un material de elevada porosidad. Conforme se incrementa la temperatura de exposición se observa de manera general una densificación estructural como consecuencia de la deshidratación de los productos formados y los cambios estructurales generados. Para el sistema HS50 expuesto a 1200 °C se identifica el crecimiento de grietas, las cuales son generadas por efecto de los esfuerzos de contracción capilar durante la deshidratación y deshidroxilación del material. Estas grietas pueden conducir a una disminución significativa de la resistencia mecánica, lo cual puede ser controlado mediante la incorporación de partículas con elevada estabilidad térmica, tales como alúmina o circonio [12] y la inclusión de fibras cerámicas [13].



**Figura 3.** Difractogramas de DRX y Micrografías electrónicas de las muestras sin tratamiento térmico a 25°C y tratadas a 1200°C.

## **4 CONCLUSIONES**

- A temperatura ambiente el remplazo de SP por las fuentes alternativas de sílice CCA y HS en porcentajes del 50 y 100% no afecta significativamente la resistencia.
- La exposición a temperaturas superiores a los 300 °C y hasta 900 °C, generan notables pérdidas de resistencia para todas las mezclas evaluadas; este efecto es más pronunciado en el sistema SP100.
- En general, el incremento resistente a la temperatura de 1200 °C en todas las mezclas, es atribuido a la formación de los nuevos componentes cristalinos estables a esta temperatura tales como leucita y kalsilita.
- El mejor desempeño termomecánico se identificó en la muestra con sustitución del 50% del silicato comercial por CCA (CCA50), el cual luego de su exposición a 1200 °C retiene el 44% de la resistencia inicial.

## **5 REFERENCIAS**

1. Duxson P., Fernández-Jiménez A., Provis J. L., Lukey G. C., Palomo A., and Deventer J. S. J., "Geopolymer technology: the current state of the art," *Journal of Materials Science*, 42, 9, 2917–2933, 2006.
2. Xu H. and Van Deventer J. S. J., "The geopolymerisation of alumino-silicate minerals," *International Journal of Mineral Processing*, 59, 3, 247–266, 2000.
3. Provis J. L., "Activating solution chemistry for geopolymers," in *Geopolymers: Structure, processing, properties and industrial applications*, J. L. Provis and J. S. J. van Deventer, Eds. Abingdon, U.K.: Woodhead Publishing, 50–71, 2009,
4. Ben Haha M., Le Saout G., Winnefeld F., and Lothenbach B., "Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags," *Cement and Concrete Research*, 41, 3, 301–310, 2011.
5. Duxson P., Lukey G. C., Separovic F., and van Deventer J. S. J., "Effect of Alkali Cations on Aluminum Incorporation in Geopolymeric Gels," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 4, 832–839, 2005.
6. Rodríguez E. D., "Effect of Si/Al/Na/Ca ratio in geopolymeric materials based on metakaolin," *Universidad del Valle*, 2008.
7. Bernal, S. A. Rodríguez E. D., Mejía de Gutiérrez R., Provis J. L., and Delvasto S., "Activation of Metakaolin/Slag Blends Using Alkaline Solutions Based on Chemically Modified Silica Fume and Rice Husk Ash," *Waste and Biomass Valorization*, 3, 1, 99–108, 2011.

8. Zivica V., “Effectiveness of new silica fume alkali activator,” *Cement and Concrete Composites*, 28, 1, 21–25, 2006.
9. Tie-song L. I. N., De-chang J. I. A., Pei-gang H. E., and Mei-rong W., “Thermal-mechanical properties of short carbon fiber reinforced geopolymer matrix composites subjected to thermal load,” 16, 881–886, 2009.
10. He P., Jia D., Lin T., Wang M., and Zhou Y., “Effects of high-temperature heat treatment on the mechanical properties of unidirectional carbon fiber reinforced geopolymer composites,” *Ceramics International*, 36, 4, 1447–1453, 2010.
11. Bell J. L., Driemeyer P. E., and Kriven W. M., “Formation of Ceramics from Metakaolin-Based Geopolymers: Part I-Cs-Based Geopolymer,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, no. 1, pp. 1–8, 2009.
12. Kamseu E., Rizzuti A., Leonelli C., and Perera D., “Enhanced thermal stability in K<sub>2</sub>O-metakaolin-based geopolymer concretes by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> fillers addition,” *Journal of Materials Science*, 45, 7, 1715–1724, 2010.
13. Bernal S., Bejarano J., Garzón C., Mejía de Gutierrez R., Delvasto S., and Rodríguez E., “Performance of refractory aluminosilicate particle/fiber-reinforced geopolymer composites,” *Composites Part B: Engineering*, In Press, 2012.