

## COMPORTAMIENTO FÍSICO-MECÁNICO DE UN GEOPOLÍMERO BASADO EN METACAOLÍN Y ADICIONADO CON PARTÍCULAS DE TiO<sub>2</sub>

Luis A. Guzmán-Aponte<sup>1</sup>, Ruby Mejía de Gutiérrez<sup>2</sup> y Aníbal Maury-Ramírez<sup>3</sup>

<sup>1</sup>M.Ing., Universidad del Valle, Cali, Colombia.

<sup>2</sup>Ph.D., Universidad del Valle, Cali, Colombia.

<sup>3</sup>Ph.D., Universidad de la Salle, Bogotá, Colombia.

E-mail: ruby.mejia@correounivalle.edu.co

### RESUMEN

En el presente estudio se evalúa el desempeño físico-mecánico de un geopolímero producido utilizando como precursor metacaolín y adicionado con partículas de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), las cuales fueron incorporadas en el geopolímero como adición en ordenes de hasta el 10%. Como activador alcalino se utilizó una mezcla de hidróxido de potasio y silicato de potasio. Las propiedades estudiadas tanto en estado fresco como en estado endurecido fueron tiempo de fraguado y resistencia a la compresión. Complementariamente se evaluó las características microestructurales del material empleando técnicas como difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB) con espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS). Con base en los resultados obtenidos en este estudio se pudo concluir que la adición TiO<sub>2</sub> en los porcentajes evaluados no afectan la resistencia a compresión del geopolímero y por el contrario es posible alcanzar incrementos resistentes del orden de un 10,3 %; sin embargo, los tiempos de fraguado del material se ven afectados negativamente tras la adición de partículas de TiO<sub>2</sub>, reduciéndose hasta en un 31,1 %. Vale la pena resaltar, que la adición de partículas de TiO<sub>2</sub> en el material no afecta la formación del producto de hidratación del geopolímero (gel K-A-S-H).

**Palabras clave:** Geopolímero, metacaolín, dióxido de titanio, propiedades mecánicas.

### PHYSICO-CHEMICAL PERFORMANCE OF A METAKAOLIN GEOPOLYMER ADDED WITH TiO<sub>2</sub> PARTICLES

#### ABSTRACT

In the present study is evaluated the performance of a geopolymer produced using metakaolin as precursor with additions of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) particles up to 10%. A mixture of potassium hydroxide and potassium silicate was used as alkali activator. The properties studied in both fresh and hardened state were setting time and compressive strength. Complementarily, microstructural characteristics were evaluated in the material using techniques such as X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Based on the obtained results it was possible to conclude that the addition of TiO<sub>2</sub> in the evaluated percentages does not affect the compressive strength of the geopolymer and, on the contrary, it is possible to reach increments of this property in the order of 10.3%; however, the setting times of the material were negatively affected after the addition of TiO<sub>2</sub> particles, being reduced by up to 31.1%. The addition of TiO<sub>2</sub> particles in the material does not affect the formation of the main hydration product of the geopolymer (K-A-S-H gel).

**Keywords:** Geopolymer, metakaolin, titanium dioxide, mechanical properties

## 1. INTRODUCCIÓN

El crecimiento poblacional y los requerimientos de un mayor desarrollo de infraestructura han incrementado el consumo del cemento Portland ordinario (OPC) como principal material cementante en la producción de concretos. Sin embargo, existen diversos factores como el alto consumo energético, las emisiones elevadas de CO<sub>2</sub> y los recursos finitos de mineral de caliza que llevan a reconsiderar el uso de este material [1]. Entre los cementantes alternativos surgen los geopolímeros, materiales que han sido considerados de menor impacto ambiental. Los geopolímeros se obtienen a partir de la mezcla en óptimas proporciones de un material, mineral o subproducto industrial, basado en SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (precursor) con un agente químico (activador alcalino), el cual a través de una serie de reacciones a baja temperatura (<100°C) da lugar a la formación de un producto con características cementantes [2].

Al igual que en el caso de los cementos Portland, la adición de nanopartículas a los geopolímeros se ha enfocado en mejorar las propiedades mecánicas; Assaedi et al. [3], adicionaron partículas de nano SiO<sub>2</sub> en proporción de hasta un 3% wt a un geopolímero basado en ceniza volante, encontrando que la adición de éstas mejoraba el desempeño mecánico del material en un 27%, a la par que se obtenía disminución de la porosidad y la absorción de agua. Riahi & Nazari [4], sintetizaron geopolímeros a partir de ceniza de cascarilla de arroz y ceniza volante adicionados con nanopartículas de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obteniendo igualmente una mejora en las propiedades mecánicas del material. Recientemente, Duan et al. [5], desarrollaron geopolímeros a partir de ceniza volante enfocándose en el desempeño mecánico y durabilidad a carbonatación cuando se adiciona nano partículas de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), reportan los autores que la adición de éstas hasta en un 5% wt. mejora las propiedades mecánicas y la durabilidad y atribuyen este comportamiento al refinamiento de poros y densificación de la microestructura del geopolímero. Es de resaltar, que las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, al ser una sustancia semiconductor, podrían conferir propiedades fotocatalíticas al sistema donde se adiciona [6] aportando al material propiedades autolimpiantes.

Con base en lo anterior, el presente artículo tiene por objeto evaluar el efecto de la adición de partículas de TiO<sub>2</sub> en el comportamiento de un geopolímero basado en metacaolín como precursor. Las variables consideradas son la relación líquido/sólido (L/S) del sistema y el porcentaje de adición de TiO<sub>2</sub>.

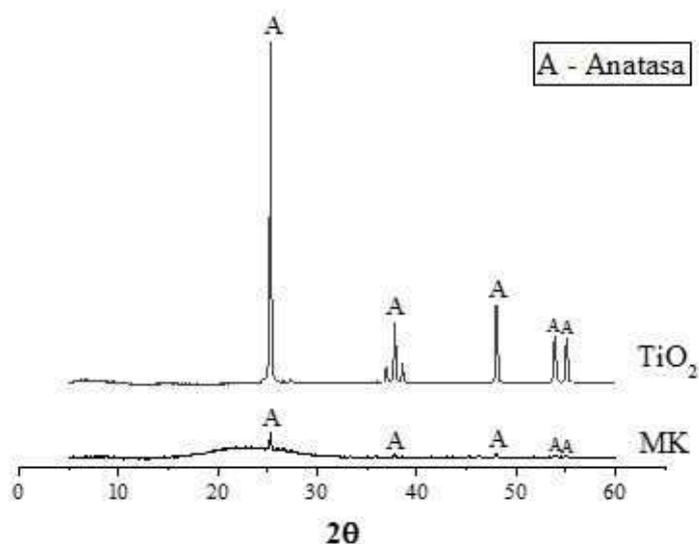
## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 2.1. Materiales

Se utilizó un metacaolín comercial de alta pureza (Metamax, MK), cuya composición química, determinada por Fluorescencia de rayos X, se presenta en la Tabla 1. Como adición se utilizó óxido de Titanio - Merck grado analítico (TiO<sub>2</sub>). El análisis de tamaño de partícula y su distribución se realizó en un granulómetro láser Mastersizer-2000 y arrojó un tamaño medio de partícula D [4;3] del MK y el óxido de Titanio de 6,57 µm y 1,59 µm respectivamente. En la Figura 1 se presenta el difractograma de rayos X para MK y TiO<sub>2</sub>. Se observa que MK cuenta con un alto nivel de amorficidad debido al halo ubicado en el rango 2θ entre 20 y 30°, y presenta pequeñas trazas de un producto cristalino identificado como anatasa y que se corresponde con los picos 2θ observados alrededor de 25, 38, 48, 55 y 63°. Coincide esto con el porcentaje de TiO<sub>2</sub> reportado en la composición química de MK (Tabla 1). Así mismo se evidencia que el TiO<sub>2</sub> empleado se encuentra en fase de anatasa, la cual es una fase importante debido a su potencial fotocatalítico [6].

**Tabla 1.** Composición química del precursor (MK).

Elemento/Compuesto	(% en peso)
SiO <sub>2</sub>	52,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44,95
TiO <sub>2</sub>	1,73
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,47
Na <sub>2</sub> O	0,30
MgO	0,19
K <sub>2</sub> O	0,16
CaO	0,02



**Figura 1.** Patrón DRX materias primas.

## 2.2. Preparación de mezclas geopoliméricas y ensayos

Los materiales geopoliméricos (GP) se prepararon utilizando las relaciones molares SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=2,5 y K<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>=0,28, resultados determinados en anteriores trabajos de investigación [7]. Como solución activante se utilizó una mezcla de hidróxido de potasio (KOH), reactivo grado analítico, y silicato potásico (K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) comercial distribuido por Productos Químicos Panamericanos (SiO<sub>2</sub>=26,38 %, K<sub>2</sub>O=13,06 %, H<sub>2</sub>O=60,56 %), estos se dosificaron para obtener el módulo de solución (Ms: SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O) requerido en la mezcla geopolimérica. El porcentaje de adición (wt.) de TiO<sub>2</sub> en función del cementante se varió en 3 niveles 0, 5 y 10 %. La relación líquido/sólido (L/S) se varió igualmente en 3 niveles 0,35 (consistencia seca), 0,40 (consistencia media) y 0,45 (consistencia fluida). Se realizaron 9 mezclas por sistema, cada una con 2 repeticiones, para un total de 18 mezclas.

El proceso de mezclado de los componentes sólidos (metacaolín y dióxido de titanio) y líquidos (solución activante) se llevó a cabo en una mezcladora HOBART Vulcan 1249. Las muestras obtenidas fueron sometidas a curado a temperatura ambiente (25 °C) por 24 horas y luego de desmoldadas llevadas a una cámara húmeda (H.R > 90%) hasta cumplir la edad de ensayo.

Los ensayos realizados fueron los siguientes:

- Tiempo de fraguado, el cual se determinó mediante la aguja de Vicat, empleando la norma ASTM C191.
- Resistencia a la compresión a edad de 7 y 28 días, empleando una máquina de ensayos universales INSTRON 3369, en cada caso se utilizaron un mínimo de tres especímenes.
- Microscopia electrónica, y difracción de rayos X para la caracterización microestructural.

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

#### 3.1. Caracterización físico-mecánica

En la Figura 2 se muestra el efecto de la adición de óxido de Titanio en el tiempo de fraguado. Es evidente que tanto el mayor contenido de líquido (relación L/S) como la adición de partículas de  $TiO_2$  afectan el tiempo de fraguado. Así, al aumentar el porcentaje de adición hasta en un 10 % wt. de partículas de  $TiO_2$  se disminuye el tiempo de fraguado en 20,7, 31,1 y 27.6 % para los materiales de consistencia seca, media y fluida respectivamente. Kuo et al. [8] sugieren que al adicionar partículas con tamaños inferiores a los del cementante y de gran área superficial se obtiene un aumento en el número de átomos superficiales, los cuales son altamente activos e inestables permitiendo una rápida velocidad de reacción.

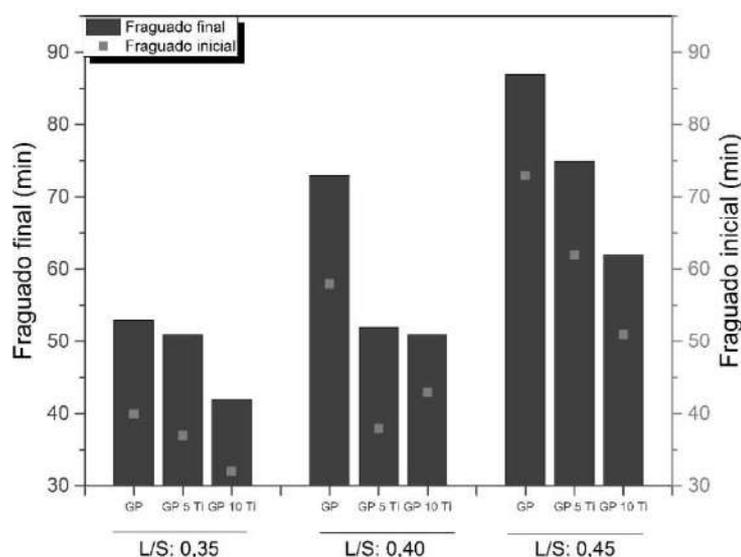


Figura 2. Tiempo de fraguado de los diversos materiales evaluados.

Por otro lado, en la Figura 3 se muestra el desempeño mecánico a compresión de los materiales estudiados. De las diferentes mezclas evaluadas, las producidas con menor contenido de agua ( $l/s=0,35$ ), presentaron mayor desempeño mecánico y en particular la adicionada con 5%wt. de  $TiO_2$  reportó una resistencia superior en 5,8% (50,27 MPa) a los 28 días de curado en comparación al de referencia (GP); sin embargo, al adicionar 10%wt. de  $TiO_2$  se evidenció un efecto contrario, debido posiblemente a la poca disponibilidad de líquido para hidratar las partículas y promover la formación de productos de reacción, teniendo en cuenta que hay una mayor presencia de partículas no reactivas de  $TiO_2$  coexistiendo en el gel. Por el contrario, para los materiales de relación  $L/S=0,4$  se tuvo que la resistencia más alta se alcanzó al adicionar 10%wt. de  $TiO_2$  (43,25 MPa), siendo superior en un 10,3% con respecto a la de referencia, comportamiento atribuible a que las partículas

de  $\text{TiO}_2$  cuentan con un menor tamaño de partícula que el precursor y se comportan como puntos de nucleación que permiten generar una mayor formación de productos de reacción [9].

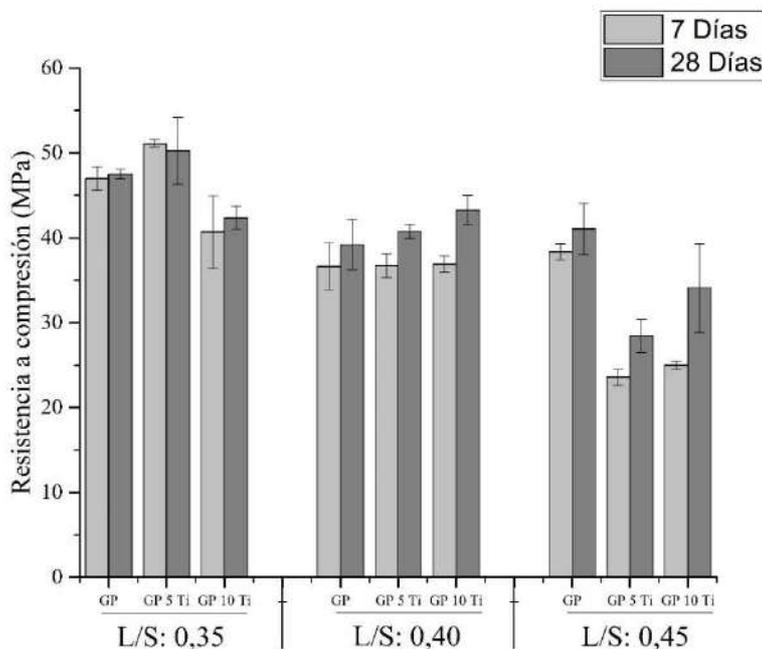


Figura 3. Resistencia a compresión de los diversos materiales evaluados.

### 3.2. Caracterización de la microestructura del geopolímero

En la Figura 4 se muestran los patrones de difracción de rayos X obtenidos para los sistemas geopoliméricos evaluados. Al comparar con el difractograma del precursor MK (Figura 1), se puede apreciar en todos los casos un halo amorfo entre  $20\text{-}30^\circ$ , el cual corresponde al gel aluminosilicato que conforma la fase aglutinante fundamental de la matriz geopolimérica (K-A-S-H), responsable de la resistencia del geopolímero [10]. Así mismo se observa en GP la presencia de la fase cristalina Anatasa propia del precursor, la cual incrementa con la adición de  $\text{TiO}_2$  en el material debido al aporte del mismo.

En las Figuras 5 y 6 se evidencia la morfología superficial de los geopolimeros GP y GP10Ti a 28 días de curado evaluada por SEM y los correspondientes resultados del análisis EDS, que indica la composición de elementos presentes en los puntos evaluados (Tablas 2 y 3).

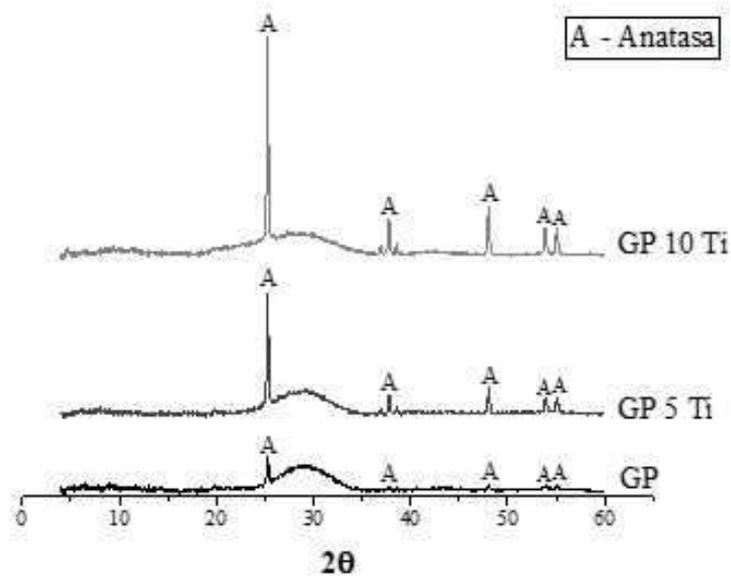


Figura 4. Patrón DRX de los geopolímeros sintetizados (A: Anatasa).

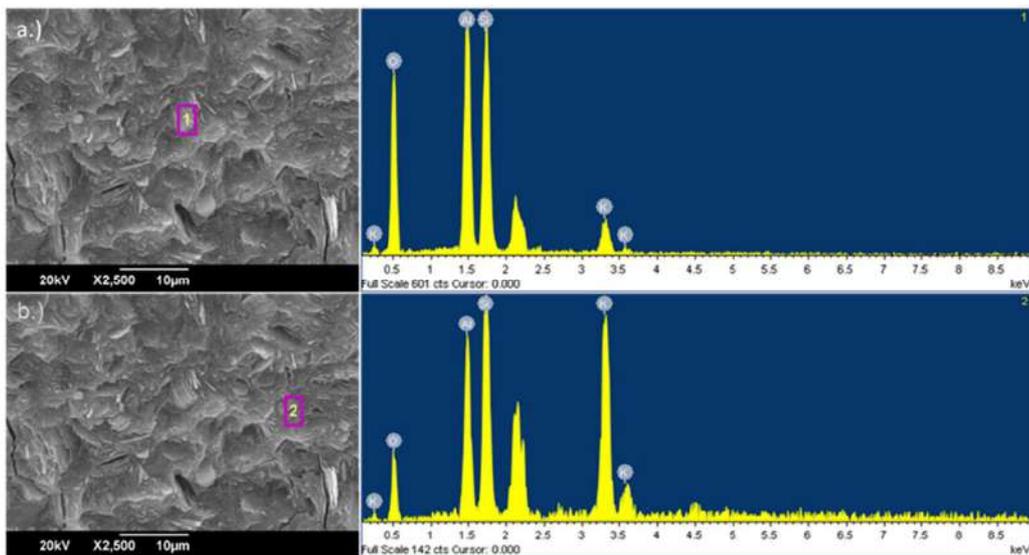


Figura 5. Micrografías SEM con EDS muestra no adicionadas (GP).

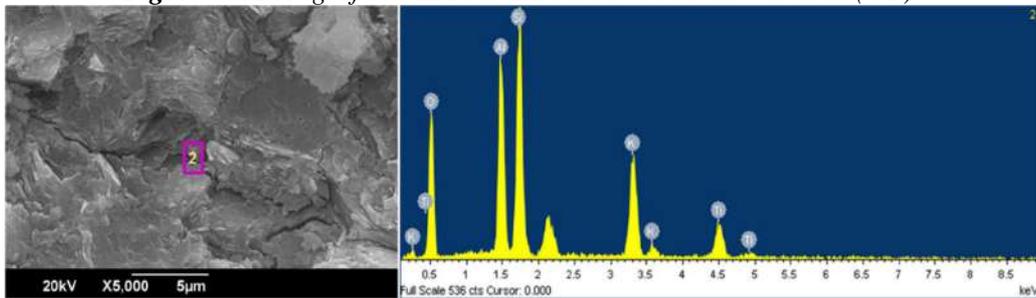


Figura 6. Micrografías SEM con EDS muestra adicionada 10% TiO<sub>2</sub> wt (GP10Ti).

En general, todas las muestras cuentan con una estructura compacta y continua con pequeñas trazas de metacaolín sin reaccionar, el cual se caracteriza por conservar su estructura laminar en capas; este comportamiento se verifica mediante EDS al realizar la medición en el punto 1 de la Figura 5 (a), en el cual solo se identifica un alto contenido de O, Al, Si y en menor proporción de K. Al incrementar la edad de curado, se observa una mayor formación de gel en la estructura el cual se identifica en las micrografías por su tonalidad oscura, así como una menor presencia de metacaolín sin reaccionar; además al realizar las mediciones con EDS en el punto 2 de la Figura 5 (b), se evidencia la presencia de O, Al, Si y K sugiriendo la formación adecuada del gel K-A-S-H. Es de resaltar que no existe una diferencia significativa entre la morfología de los sistemas adicionados y no adicionados con TiO<sub>2</sub>, pero al realizar mediciones con EDS en el punto 2 de la muestra adicionada con 10% wt. (Figura 6) se aprecia la presencia de O, Al, Si, K y Ti, estando presente este último en menor proporción, mostrando que la formación del gel no se ve impedida por la adición de partículas de TiO<sub>2</sub> y estas coexisten en la estructura del material [11].

**Tabla 2.** Porcentaje de elementos medidos por EDS de la Figura 5.

Spectrum	O	Al	Si	K
1	53,42	18,59	23,42	4,56
2	36,40	13,96	20,89	28,74

**Tabla 3.** Porcentaje de elementos medidos por EDS de la Figura 6.

Spectrum	O	Al	Si	K	Ti
2	50,67	13,43	19,23	11,02	5,65

#### 4. CONCLUSIONES

Los resultados del presente estudio muestran que la adición de partículas de dióxido de titanio hasta en un 10% wt. no afectan la formación del gel K-A-S-H y que éstas partículas coexisten dentro del mismo. La resistencia a compresión se potencializa al adicionar partículas de dióxido de titanio en proporciones de 5 y 10 % wt. respecto al cementante sin adición en un 5,8 y 10,3 % para los materiales de consistencia seca (L/S=0,35) y consistencia media (L/S=0,40), respectivamente. El tiempo de fraguado del material se vio afectado por la adición de partículas de óxido de titanio y la relación l/s, así al adicionar partículas de dióxido de titanio en un 10 % wt. el tiempo de fraguado disminuye hasta en un 30,13%.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Instituto Colombiano de desarrollo de la Ciencia, Tecnología e Innovación COLCIENCIAS (Proyecto “Construcción de prototipo de vivienda rural utilizando materiales innovadores de baja huella de carbono” contrato 096-2016) a la Universidad del Valle, en donde se realizó el trabajo experimental, y al centro de excelencia de nuevos materiales (CENM).

#### 6. REFERENCIAS

- [1] Singh B., Ishwarya G., Gupta M., Bhattacharyya S. Geopolymer concrete: A review of some recent developments. *Construction and Building Materials*. 2015, 85, 78-90.
- [2] Duxon P., Fernandez A., Provis J., Luckey G., Palomo A., Van Deventre J. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials science*. 2007, 42, 2917-2933.

- [3] Assaedi H., Shaikh F., Low I. Influence of mixing methods of nano silica on the microstructural and mechanical properties of flax fabric reinforced geopolymer composites. *Construction and Building Materials*. 2016, 123, 541-552.
- [4] Riahi S., Nazari A. The effects of nanoparticles on early age compressive strength of ash-based geopolymers. *Ceramics International*. 2012, 38, 4467-4476.
- [5] Duan P., Yan C., Luo W., Zhou. Effects of adding nano-TiO<sub>2</sub> on compressive strength, drying shrinkage, carbonation and microstructure of fluidized bed fly ash based geopolymer paste. *Construction and Building Materials*. 2016, 106, 115-125.
- [6] Ohama Y., Van Gemert D. Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials. 2011.
- [7] Villaquirán-Cacedo M., Mejía de Gutiérrez R., Sulekar S., Davis C., Nino J. Thermal properties of novel binary geopolymers based on metakaolin and alternative silica sources. *Applied Clay Science*. 2015, 118, 276-282.
- [8] Kuo W., Lin K., Chang W., Luo H. Effects of Nano-Materials on Properties of Waterworks Sludge Ash Cement Paste. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2006, 12, 702-709.
- [9] Essawy A., Aleem S. Physico-mechanical properties, potent adsorptive and photocatalytic efficacies of sulfate resisting cement blends containing micro silica and nano-TiO<sub>2</sub>. *Construction and Building Materials*. 2014, 52, 1-8.
- [10] Yun L., Cheng H., Mustafa M., Hussin K. Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review. *Progress in Materials Science*. 2016, 83, 595-629.
- [11] Falah M., Mackenzie K. Synthesis and properties of novel photoactive composites of P25 titanium dioxide and copper (I) oxide with inorganic polymers. *Ceramics International*. 2015, 41, 13702-1308.