

CARACTERIZACIÓN DE PASTA Y MORTERO GEOPOLIMÉRICO CON INCORPORACIÓN DE NANOWHISKERS DE SiC

Madeleing Taborda-Barraza ^{1*}, Philippe Jean Paul Gleize ², Natalia Prieto-Jimenez ³

1: Candidata a PhD, Universidad Federal de Santa Catarina. Florianópolis, Brasil.

2: Profesor titular del Departamento de Ingeniería Civil, Universidad Federal de Santa Catarina. Florianópolis, Brasil.

3: Candidata a PhD, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia.

* E-Mail: madelatb@hotmail.com

RESUMEN

Se describe el comportamiento mecánico de dos matrices geopoliméricas a base de metacaolín, que contienen nanowhiskers de carburo de silicio. La adición del carburo de silicio muestra un aumento constante en la resistencia a la flexión en ambas muestras, inclusive cuando la resistencia a la compresión muestra poco incremento en ciertas edades pudo ser registrado hasta un 42,71% de incremento. Considerando la presencia de nanomateriales, fue utilizada energía ultrasónica para dispersar, fue aplicada cura térmica por 24 horas y posteriormente analizado las modificaciones de bandas de espectro de infrarrojo.

Palabras clave: Geopolímeros, *nanowhiskers*, SiC, resistencia, compresión, flexión.

CHARACTERIZATION OF PASTE AND MORTAR GEOPOLYMER CONTAINING SiC NANOWHISKERS

ABSTRACT

The mechanical behavior of two different matrices of metakaolin-based geopolymers, containing silicon carbide nanowhiskers, is described. The influence of silicon carbide shows a constant increase in flexural strength in both samples. Even when the resistance to compression shows little improvement, under certain aging time a 42.71% increase was observed. Considering the presence of nanomaterials, a dispersion technique of sonication was used. Furthermore, thermal curing during 24 hours was applied and infrared spectrum changes of different bands were analyzed.

Keywords: Geopolymer, nanowhiskers, SiC, strength, compressive, flexural.

1. INTRODUCCIÓN

Los geopolímeros se definen como polímeros inorgánicos, que físicamente se comportan como materiales cerámicos [1]. Su proceso de síntesis, definido como geopolimerización, obedece a una restructuración de un material aluminosilicato por la presencia de un agente, llamada activador, que disuelve los enlaces e induce a una reorganización para incorporar las moléculas de catalizador [2,3]. Este material aluminosilicato puede ser obtenido de una línea de producción única como el metacaolín o como subproducto (residuo) de otras industrias, como las cenizas volantes, la ceniza

de la cascarilla de arroz, con la especificación que su composición de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ alcance $\leq 80\%$ [4].

Existe una vertiente de nanotecnología introduciéndose en materiales de la ingeniería. Materiales con dimensiones nanométricas y con propiedades de refuerzo y mejoramiento de las propiedades convencionales de las matrices donde son inseridos [5,6]. La dificultad de los nanomateriales radica en que por su estado nanométrico los fenómenos de superficie superponen a los fenómenos de masa. De esta forma, las partículas sufren una constante atracción entre ellas que dificulta la dispersión en matrices receptoras [7]. Así, se hace uso de técnicas de dispersión por medios químicos o físicos, tales como uso de aditivos dispersantes, tratamiento superficial con ácidos o el uso de emisión de ondas ultrasónicas para separar aglomerados [8].

En este proyecto fueron preparadas pastas y morteros geopoliméricos que contenían nanowhiskers de SiC, dispersados con ayuda de aplicación de energía ultrasónica. Para crear garantizar la transferencia de propiedades a la matriz de base, que es evaluada en su respuesta mecánica y configuración microestructural.

2. METODOLOGÍA

2.1. Materiales

El Metacaolín (MK), fue donado por la empresa Metacaulim do Brasil, Sao Paulo, Brazil. Su composición química se registra en la Tabla 1. La solución activadora (S.A) compuesta fue constituida por Hidróxido de sodio (NaOH) en formato de microperlas (97% de pureza) de la marca Neon y por silicato de sodio ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} \approx 3,36$) de la marca Manchester. El agua usada fue desionizada. Los nanowhiskers de SiC (NWSiC) fueron obtenidos de la empresa Nanostructured & Amorphous materials Inc., Texas, USA y sus principales características se muestran en la Tabla 2.

Tabla 1. Composición química del metacaolín.

Óxido	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂
%	57,0	34,0	0,10	0,10	1,50

Tabla 2. Características de los NWSC

Propiedad	Valor
Carbono libre	<0,05%
Diámetro	0,1-2,5 μm
Dureza (Mohs)	9.5
Tipo de Cristal	Beta
Longitud	>2,0 – 50 μm
Densidad	3,216g/cm ³

La arena utilizada registró masa específica de 2,57 g/cm³ y absorción de 2,42%.

2.2. Secuencia de preparación de las muestras

La S.A, con concentración molar aproximada de 12 M de NaOH fue obtenida después de disolver las microperlas de NaOH dentro del silicato de sodio, con ayuda de un agitador de imán. Una vez que la mezcla alcanzaba una temperatura de 30 °C eran adicionados a esta los NWSiC y llevados en conjunto para el sonicador. Este sonicador de punta era marca Vibra-Cell 750W, procesador ultrasónico- Serie VCX y frecuencia de 20kHz. El tratamiento físico para dispersión consistía en aplicación de energía ultrasónica durante 6 minutos por ciclos, con 20 segundos de aplicación y posteriormente 20 segundos de suspensión (hasta terminar los 6 minutos).

Una vez la suspensión (S.A + NWSiC) alcanzaba temperaturas de 23 ± 2 °C era adicionada al MK y mezclada por 5 minutos en un mezclador mecánico con y sin adición de la arena, para posteriormente ser vertido en los respectivos moldes. Fueron definidas las nomenclaturas de P, para Pasta y M para mortero, con adición de 0,20% de NWSiC según sea indicado. Finalmente, los moldes eran llevados al horno a 60 °C para aplicar la cura térmica por 24 horas.

2.3. Resistencia a la compresión y flexión

Para ensayo de resistencia fue utilizada una prensa Instron modelo 5569, con tasa de velocidad de 5000N/min (compresión) y 500N/min (flexión). Para el caso de resistencia a compresión las muestras tenían formato cilíndrico de 20x40 mm, mientras que para flexión las muestras tenían formato prismático de 20x20x100 mm.

2.4. Densidad y módulo de Young

Para determinar el módulo de Young fue aplicada la técnica de frecuencia natural por impulso, usando el equipo ACTP Sonelastic versión 2.8. Con base en el mismo equipo podía ser estimada la densidad aparente de las muestras.

2.5. Espectro de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Fue utilizado un espectrofotómetro, marca JASCO, modelo FT/IR-4200. El análisis es realizado con la preparación de pastillas de KBr y el material a ser analizado.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Como se muestra en la Figura 1, la adición de nanowhiskers en la Pasta permite incremento significativo de resistencia (42,71%) a la compresión para los 7 días. Sin embargo, es la Pasta geopolimérica sin nanowhiskers quien consigue perder hasta 26,4% de su resistencia inicial. Este hecho podría estar asociado a la retracción de la pasta, que al no contar con adiciones como arena o nanomaterial u otro material podría estar creando tensiones internas que producen fisuras y generan disminución de resistencia [9].

Para el caso del M+0,20%SiC consigue ser registrado un incremento del 25,2%, pese a que para el día 7, esa diferencia pasa a ser reducida a 5,19% con el Mortero.

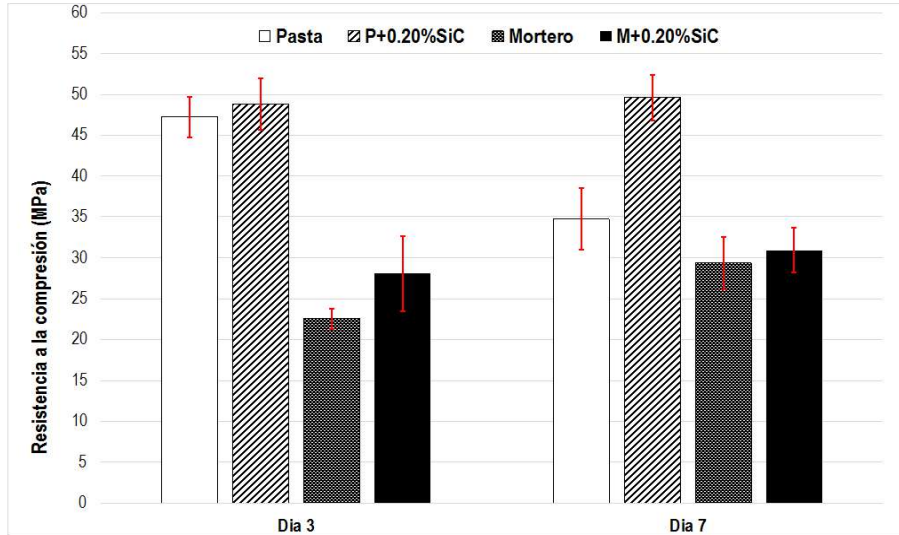


Figura 1. Resultados de la resistencia a la compresión para las diferentes muestras en diferentes edades.

Para el caso de la resistencia a flexión, mostrada en la Figura 2, se observa que la pasta sin nanowhiskers no registra incremento relevante con el paso del tiempo, pero en P+0,20%SiC se registra un incremento diferencial de 48,70% con respecto a la Pasta y M+0,20%SiC registra un 25,21% más que la resistencia a flexión del mortero, en la edad más temprana. Con el paso del tiempo, P+0,20%SiC supera a la Pasta, a diferencia de la valoración registrada en la compresión. Este hecho puede ser indicado por el factor de forma de los NWSiC, que podrían estar actuado como puente de transferencia entre productos de reacción y con ello asumiendo parte de la carga de flexión [10]. Esta contribución solo parece registrarse en edades tempranas, puesto que para el día 7, la diferencia entre el Mortero y M+0,20%SiC alcanza el mismo porcentaje de 5,02% que en la resistencia a compresión.

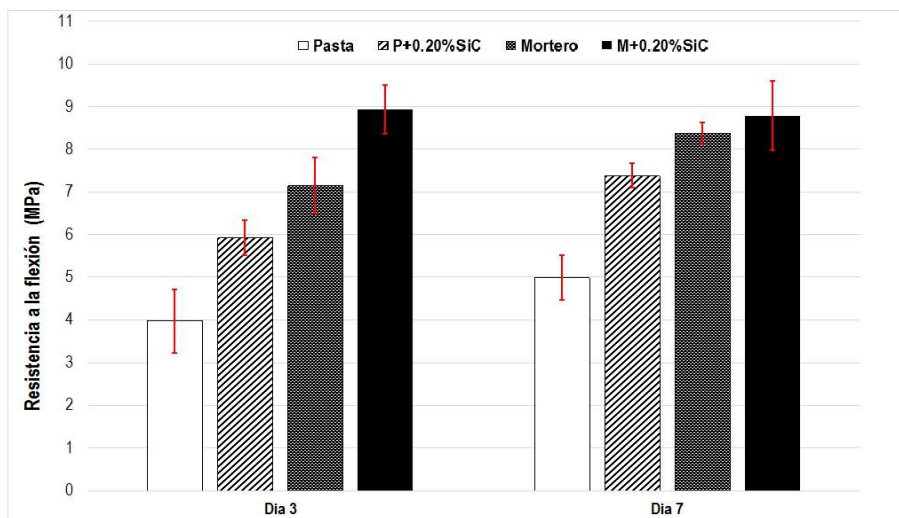


Figura 2. Resultados de la resistencia a la flexión para las diferentes muestras en diferentes edades.

Otras características de las muestras son registradas en la Figura 3, donde se identifica una densidad próxima entre grupos y un módulo de Young con tendencia de incremento, aproximadamente

equivalente al incremento de las resistencias del mismo grupo. Esta caracterización fue hecha para los 7 días de fabricación.

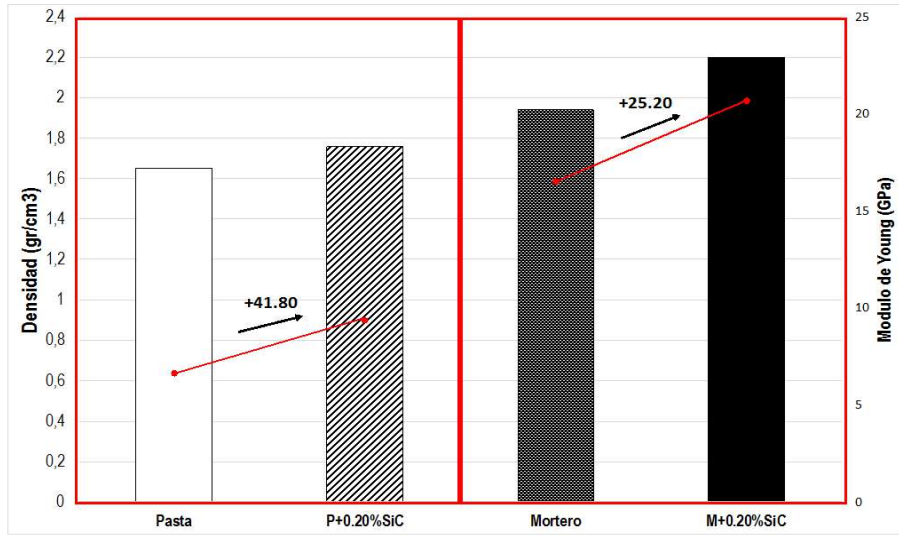


Figura 3. Resultados de la densidad y módulo de Young para las diferentes muestras, con indicación de incremento en el módulo de Young.

Con relación a la caracterización microestructural, en el espectro de FTIR fueron registrados varios picos característicos de la materia prima y sus modificaciones, como pueden ser visto en la Figura 4. La mayor diferencia entre los espectros MK, Pasta y P+0,20%SiC se registra en la región comprendida entre 400 y 1.600 cm^{-1} .

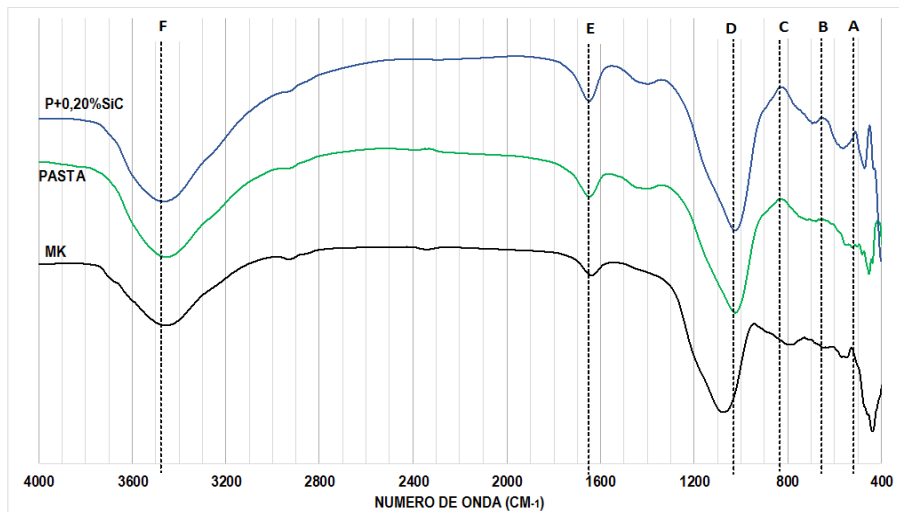


Figura 4. Espectros de FTIR para MK, la Pasta y P+0.20%SiC

Fueron registradas bandas típicas asociados a alargamiento de estructuras, no registradas en MK, pero modificadas en la Pasta y el P+0,20%SiC. Tales como, una modificación de las bandas 400-550 cm^{-1} (región entorno del eje A), según [11, 12] está asociada a conexiones tridimensionales o bidimensionales de los enlaces Si-O y coordinación octaédrica del Al-O. A partir de 600 cm^{-1} y

hasta ~850 (región entre eje B y C y alrededores) se hace una asociación al estiramiento del enlace Al-O, que es sensible a las modificaciones de pH [13, 11].

Un pico intenso, indicado en el eje D, estimado entorno de 910 cm^{-1} que, según la revisión de la literatura, se debe a estiramientos asimétricos de enlaces Si-O-T, donde T representa una molécula de Si o Al, asociado a formación de material geopolimérico [11, 14, 15] llamado de gel N-A-S-H para [16].

Una banda típica registrada en $\sim 1.450\text{ cm}^{-1}$, asociada por [17] a la presencia de formación de carbonatos. Finalmente, un pico de intensidad baja pero común a todos los espectros, con ubicación próxima a 1650 cm^{-1} (eje E) y otro más pronunciado a la altura de 3.500 cm^{-1} (Eje F) sugieren la existencia grupos hidroxilo (OH) que son típicos de la solución activadora o del agua incorporada en la mezcla [18]. En vista de no haber sido modificado significativamente después de la preparación de MK podría sugerir que, aún con las modificaciones sufridas por MK y la adición de agua durante la preparación de la Pasta, el agua esta no pasa a estar químicamente conectada a la estructura del aluminosilicato original ni en los productos formados, pudiendo estar en una forma libre.

4. CONCLUSIONES

Se realizó la incorporación satisfactoria de nanowhiskers de SiC en una pasta y en un mortero geopolimérico. Haciendo uso de la técnica de dispersión por sonicación y con base a los resultados de caracterización mecánica puede ser afirmado lo siguiente.

El metacaolín sufrió grandes modificaciones estructurales por causa de los contribuyentes de la solución activadora, siendo capaz de modificar los enlaces Si-O y Al-O y su extensión en cadenas. Sin embargo, la adición de NWSiC solo consigue generar algún cambio en bandas Si-O, pudiendo ser de forma aditiva y no necesariamente con formación de enlaces químicos.

La presencia de NWSiC causó diferencias en el desempeño mecánico de las matrices en cuestión. Pudiendo incrementar su resistencia o ayudar a mantenerla constante.

La resistencia a compresión de pastas y morteros no consiguen verse incrementados con relevancia por la presencia de NWSiC, a diferencia de la resistencia a la flexión, donde fueron conseguidos incrementos de hasta 56,14%.

La adición de NWSiC consigue modificar alrededor del 28% el módulo de Young de un mortero, en comparación con la pasta con las mismas condiciones de preparación.

4. AGRADECIMIENTOS

Un especial agradecimiento al Laboratorio de Aplicaciones de Nanotecnología en la Construcción Civil (NANOTEC) de la Universidad Federal de Santa Catarina por disponer de todos los equipos para caracterización de las muestras. A la agencia brasilera de Coordinación de perfeccionamiento de Personal de Nivel Superior (CAPES) y al Consejo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico (CNPq) por el financiamiento del proyecto.

5. REFERENCIAS

[1] Taborda-Barraza, M., *Desempenho mecânico de um compósito de matriz geopolimérica à base de metacaolim e nanobastões de carбето de silício.*, M.Sc., Universidad Federal de Santa Catarina, Florianopolis, 2016.

- [2] Duxson, P., Fernandez-Jimenez, A., Provis, J. L., Lukey, G. C., Palomo, A., Deventer, J.V. “Geopolymer technology: the current state of the art”. *J Mater Sci*, 42, 9, pp. 2917–2933, 2007.
- [3] Davidovits, J. “Why Alkali-Activated Materials are not geopolymers?” In: *Geopolymer camp*, 2014.
- [4] Rodríguez, E., Gutiérrez, R., Bernal, S., Gordillo, M., “Efecto de los módulos $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ en las propiedades de sistemas geopoliméricos basados en un metacaolín”. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, 49, pp. 30-40, 2009.
- [5] Abbassi, S.M., Ahmadi, H., Khalaj, G., Ghasemi, B., “Microstructure and mechanical properties of a metakaolinite-based geopolymer nanocomposite reinforced with carbon nanotubes”. *Ceram Int*, 42, pp. 15171-15176, 2016.
- [6] Gao, K., Lin, K.L., Wang, D.Y., *et al.*, “Effect of nano- SiO_2 on the alkali-activated characteristics of metakaolin-based geopolymers”. *Constr Build Mater*, 48, pp. 441-447, 2013.
- [7] Shimoda, K., Koyanagi, T. Surface properties and dispersion behaviors of SiC nanopowders. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Engin Asp.* 463, pp. 93-100, 2014.
- [8] Gleize, P.J.P., *Concreto: Ciencia e Tecnologia*. Cap. Nanociência e Nanotecnologia dos Materiais Cimentícios. Edit. Geraldo C. Isaia, Edición 1st, Sao Paulo, 2011.
- [9] Jin, F., Gu, K., Al-Tabbaa, A., “Strength and drying shrinkage of reactive MgO modified alkali-activated slag paste”. *Constr Build Mater*, 51, pp. 395-404, 2014.
- [10] Azevedo, N., *Incorporação de nanobastões de carbetto de silício em matrizes cimenticias*. M. Sc., Universidad Federal de Santa Catarina, Florianopolis, 2015.
- [11] Phair, J. W., Van Deventer, J. S. J., “Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers. *Int J Miner Process.*, 66, pp. 121–143, 2002.
- [12] H. RAHIER, W. SIMONS, B.V. MELE, M. BIESEMANS (1997, May.) Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses: Part III influence of the composition of the silicate solution on production, structure and properties. *Journal of Materials Science*, 32(9), pp. 2237–2247
- [13] Granizo, M.L., Blanco-Varela, M.T., Palomo, A., “Influence of the starting kaolin on alkali-activated materials based on metakaolin. Study of the reaction parameters by isothermal conduction calorimetry”. *J Mater Sci*, 35, 24, pp. 6309–6315, 2000.
- [14] Zhang, Y., Sun, W., Li, Z., “Infrared spectroscopy study of structural nature of geopolymeric products”. *J Wuhan Univ Techn Mater. Sci.* 23, 4, pp. 522–527, 2008.
- [15] Granizo, M.L., Alonso, S., *et al.*, “Alkaline activation of metakaolin: Effect of calcium hydroxide in the products of reaction”. *J Amer Ceram Soc*, 85, 1, pp. 225–231, 2004.
- [16] Bernal, S.A., Rodríguez, E.D., Gutiérrez, R., *et al.*, “Activation of metakaolin/slag blends using alkaline solutions based on chemically modified silica fume and rice husk ash”. *Wast Biom Valor*, 3, 1, pp. 99–108, 2012.
- [17] Yousuf, M., Mollah, A., Hess, T., *et al.*, “An FTIR and XPS investigations of the effects of carbonation of the solidification/stabilization of cement based systems—Portland type V with zinc”. *Cem Concr Res* 23, pp. 773–784, 1993.
- [18] Taylor, W.R., “Application of infrared spectroscopy to studies of silicate glass structure: Examples from the melilite glasses and the systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ and $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ”. *P Indian As-Earth*, 99,1, pp. 99–117, 1990.