




Review:

Geopolymeric materials as an ecological substitute for traditional concrete

Luis Vásquez–Coraspe , Jiraleiska Hernández , Magaly Henríquez* 
Centro Nacional de Tecnología Química, Caracas, Venezuela.

Recibido: abril, 2020,

Aceptado: julio, 2020.

Autor para correspondencia: M. Henríquez e-mail: publicacionesgpidi.cntq@gmail.com

DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.4281255>

Abstract

In recent years, many investigations have been carried out around new construction materials that where ecological alternatives to the use of cement, implying a lower carbon footprint. One of the most attractive options represented by geopolymers, inorganic polymers, consisting of three-dimensional networks of siloxo-type bonds, Si-O-SI (silicon-oxygen) and sialate bonds, Si-O-Si-O-Si-O-Al (silicon-oxygen-aluminum), which can be obtained through the alkaline activation of materials rich in aluminum and silicon oxides, such as kaolin, metakaolin, and even industrial waste such as fly ash and rice husk ash among others, producing cement free concretes, with characteristics of resistance superior to that of traditional concrete but which have a lower environmental impact, in turn the appreciation and reduction of environmental liabilities. This work presents a comprehensive review of geopolymer technology and its applications is presented with the aim of opening perspectives for the investigation of these materials in the country.

Keywords: geopolymer; alkaline activation; geopolymeric concrete.

Estado del arte:

Materiales geopoliméricos como sustituto ecológico para los concretos tradicionales

Resumen

En los últimos años se han desarrollado muchas investigaciones en torno a nuevos materiales de construcción que permitan buscar alternativas ecológicas al uso de cemento, implicando una menor huella de carbono. Una de las opciones más atractivas lo representan los geopolímeros, polímeros inorgánicos, constituidos por redes tridimensionales de enlaces del tipo siloxo, Si-O-SI (silicio-oxígeno) y enlaces sialato, Si-O-Si-O-Si-O-Al (silicio-oxígeno-aluminio), los cuales se pueden obtener mediante la activación alcalina de materiales ricos en óxidos de aluminio y silicio, tales como caolín, el metacaolín, e incluso residuos industriales como las cenizas volantes y las cenizas de cascarilla de arroz entre otros, produciendo concretos libres de cemento, con características de resistencia superiores a la de concretos tradicionales, pero que presentan un menor impacto ambiental permitiendo a su vez la revalorización y disminución de pasivos ambientales. Este trabajo presenta una amplia revisión de la tecnología de los geopolímeros y sus aplicaciones con el objetivo de abrir las perspectivas para la investigación de estos materiales en el país.

Palabras clave: geopolímeros; activación alcalina; concretos geopoliméricos.

1. Introducción

La población mundial está en constante crecimiento, lo que se traduce en el aumento incesante de la necesidad de viviendas y por lo tanto implican un incremento continuo a escala global de los requerimientos de materiales para la construcción, en particular del cemento.

Este perenne crecimiento del sector de la construcción implica una acelerada actividad industrial con fuertes repercusiones ambientales, ejerciendo un impacto que opera en diversas dimensiones, una de estas lo representa la continua extracción de recursos y la afectación de ecosistemas, otra es la enorme huella de carbono que requiere la vertiginosa producción de estos materiales.

El CO_2 es uno de los principales gases de efecto invernadero responsables del calentamiento global, el cual implica una serie de trastornos climáticos, que pueden tener efectos impredecibles en los ciclos naturales y afectar gravemente las formas de vida del planeta, incluyendo a la nuestra.

Los efectos de estos cambios climáticos ya han sido experimentados en Venezuela, sus manifestaciones están presentándose en la forma de inundaciones caprichosas así como de marcados períodos de sequía, cuyas consecuencias en la actividad humana evidencian la vulnerabilidad del sistema energético e implican un posible riesgo para la seguridad alimentaria. Estas señales son consideradas motivos suficientes para encender las alarmas. Por lo tanto, es menester reducir la emisión de gases invernadero.

Se ha estimado, que para producir una tonelada de cemento se genera aproximadamente una tonelada de CO_2 [1], a causa del proceso de decarbonatación, que ocurre en los hornos de las cementeras, donde el carbonato de calcio libera CO_2 , para transformarse en el óxido de calcio CaO , que requiere el cemento. Una cantidad adicional de CO_2 es generado por el elevado consumo energético, donde grandes cantidades de combustible deben ser incinerados para lograr las altas temperaturas ($1450\text{ }^\circ\text{C}$) requeridas en los hornos de las cementeras.

No es de extrañar que la producción de cemento por sí sola sea responsable de aproximadamente el 7% de las emisiones mundiales de los gases de efecto invernadero [2]. Y esto, aunado al hecho de que para

producir el cemento se requiere de la extracción de roca caliza, lo que implica una importante actividad minera con su consecuente deforestación. Adicionalmente, otros aspectos a considerar es la presencia de metales pesados que percolan los depósitos de las cementeras, contaminan las aguas subterráneas y la emisión de material particulado que afecta las vías respiratorias de todos los animales de respiración pulmonar.



Figura 1: Elemento de concreto armado afectado por ataques de cloruros y sulfatos.

Fuente: Kabashil et al., [3]

Una vez efectuado el impacto ambiental, el material resultante es de limitada calidad y sumamente perecedero. Los concretos en base a cemento Portland son altamente susceptibles a sufrir ataques de cloruros y sulfatos [4, 3], teniendo que ser demolidas y remplazadas muchas estructuras luego de cierto tiempo (ver Figura 1).

Si se toma en consideración la baja durabilidad del material, su continua y creciente demanda en el mercado global y lo contaminante que es su producción, se plantea un panorama nada alentador para la biósfera, la cual estará expuesta a un impacto ascendente y acelerado. Esto requiere la búsqueda urgente e inmediata de alternativas.

Se han planteado diversas posibles soluciones, siendo una de las tendencias tecnológicas más innovadoras los concretos geopoliméricos. Los geopolímeros son macromoléculas inorgánicas constituidas esencialmente por redes tridimensionales de sílice (Si) y aluminio (Al) que pueden actuar

como aglutinantes en sustitución del cemento, dando origen a materiales, cuyas características de resistencia a la compresión son similares y hasta superiores a las de los concretos a base de cemento Portland, los cuales adicionalmente poseen otras características deseables, como baja temperatura de fraguado, mayor resistencia al fuego y mayor resistencia a los ataques de cloruros y sulfatos.

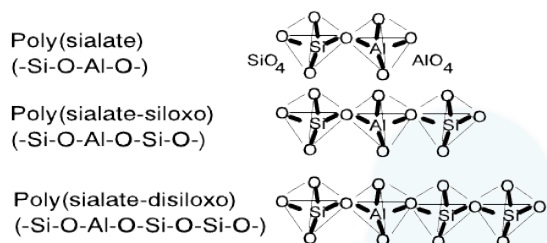


Figura 2: Estructuras de los aluminosilicatos en los geopolímeros.

Fuente: Davidovits [5]

Generalmente la síntesis de geopolímeros implica la utilización de materiales ricos en sílice amorfa (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3) y una solución alcalina como activador, dando origen a estructuras poliméricas inorgánicas tridimensionales que pueden ser de amorfas a semi-cristalinas consistentes de enlaces poli(sialato) (Si-O-Al-O), siloxo-sialato (Si-O-Al-O-Si-O) o poli(sialato - disiloxo) (Si-O-Al-O-Si-O-Si-O) [5, 6] (ver Figura 2).

El modelo estructural propuesto por el investigador Joseph Davidovits para un geopolímero de metacaolín K-Poli(sialato siloxo) se presenta en la Figura 3, mientras que el modelo propuesto por Barbosa se presenta en la Figura 4.

La materia prima para esta reacción puede encontrarse en diversos residuos industriales, haciendo de los geopolímeros una alternativa ecológica con el potencial de contribuir a la disminución de ciertos desechos peligrosos para el ambiente, de la actividad minera para la industria de la construcción y de su correspondiente huella de carbono.

El siguiente estado del arte responde a la necesidad de estudiar las potencialidades de este nuevo material, analizando las tendencias en su

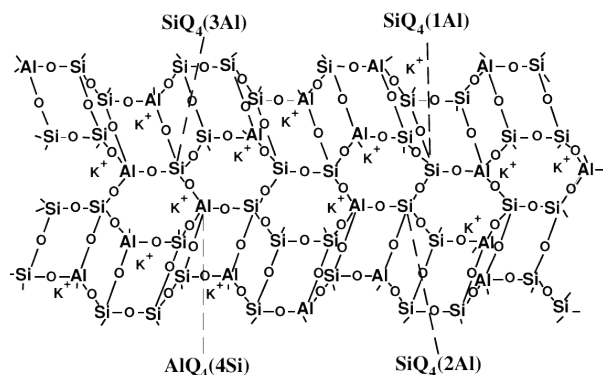


Figura 3: Modelo estructural propuesto para el geopolímero K-Poli(sialato siloxo).

Fuente: Davidovits., [5]

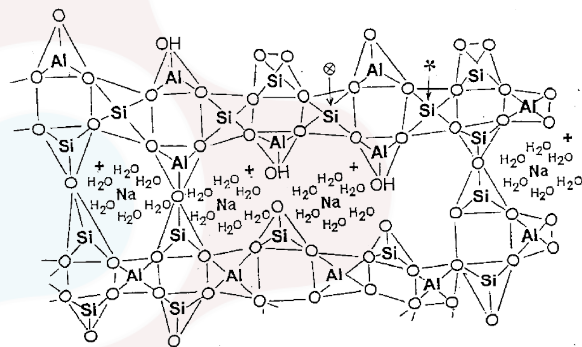


Figura 4: Modelo estructural geopolimérico propuesto por Barbosa.

Fuente: Barbosa [7]

síntesis, en el estudio de sus características y en el desarrollo de sus aplicaciones a nivel mundial como punto de partida de posibles proyectos de investigación en el área de la construcción.

Venezuela presenta una creciente necesidad de materiales para la construcción, siendo el cemento una de las mayores limitantes de la Gran Misión Vivienda. Al mismo tiempo se generan grandes cantidades de residuos industriales ricos en sílice y alúmina que en conjunto representan un importante pasivo ambiental tales como los lodos rojos, las arenas de lomas de níquel y cenizas volantes entre otros. Estos materiales aluminosilicatos son posibles precursores en la síntesis de geopolímeros y podrían representar una opción viable conciliando

la necesidad de materiales cementantes con la revalorización de residuos industriales.

En tal sentido, el presente estudio contribuye con el objetivo del Centro Nacional de Tecnología Química (CNTQ) de estar al corriente de los avances y tendencias tecnológicas para poder hacer aportes oportunos al país en el plano científico, industrial y ambiental.

2. Contexto histórico y técnico

En términos cronológicos uno de los primeros materiales activados alcalinamente, que se aprecian en la literatura está en la patente de 1908 del alemán Hans Kühl [8], quien propone una mezcla de escorias de carácter básico y agua, que generan la activación alcalina de los residuos para obtener materiales con propiedades cementantes.

En el ámbito académico, el belga Purdon [9], en 1940 introduce las bases científicas para este tipo de compuestos aglutinantes, luego de haber probado más de 30 tipos diferentes de escorias de alto horno activadas con soluciones de NaOH, de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y sales de sodio, llegando a obtener materiales con características de resistencia similares al cemento Portland.

Motivado por la larga durabilidad de las construcciones romanas comparadas con el carácter perecedero del concreto moderno, en 1959, el soviético Glukhovsky realiza un estudio donde llega a un material al que denomina silicatos de suelo, publicando en Kiev, en el libro “Gruntosilikaty” [10], donde se analiza la activación alcalina de aluminosilicatos para la obtención de concretos.

A finales de los años 70, el ingeniero químico francés Joseph Davidovits profundiza en el estudio de materiales polimerizados alcalinamente, estableciendo científicamente la química de los mismos y acuñando el término *Geopolímero* [11] para su definición, por las características poliméricas que poseen estos materiales inorgánicos.

Davidovits enfatiza que existe una notable diferencia entre materiales activados alcalinamente y los geopolímeros. En los geopolímeros, ocurre la formación de macromoléculas, mediante una polimerización, que puede ser alcalina o ácida, donde tiene lugar un proceso de condensación con

la formación de una matriz polimérica inorgánica tridimensional de enlaces silicio-oxígeno (siloxo, Si-O-Si) y enlaces silicio-oxígeno-aluminio (sialato, Si-O-Si-O-Si-O-Al), que posee aplicaciones que se extienden más allá de la elaboración de concretos.

Sin embargo, en los materiales activados alcalinamente, no tiene lugar la formación de la matriz polimérica, la reacción de condensación se ve interrumpida llegándose sólo a la formación de un gel similar al gel de tobermorita o gel CSH (silicato cálcico hidratado $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) de la química de los productos de hidratación del cemento.

Los materiales activados alcalinamente ofrecen características de resistencia a la compresión mayores que la de los geopolímeros, sin embargo no poseen las características de durabilidad y resistencia a los ataques químicos que poseen los geopolímeros, donde se ha alcanzado una matriz tridimensional estable.

De acuerdo a Davidovits, al disolverse por ejemplo las escorias de altos hornos, se forman primeramente las especies intermediarias (K,Ca)-orto-sialato hidratado y Ca-di-siloxonato hidratado. En la activación alcalina estas especies químicas reaccionan entre sí, formando una estructura más compleja (K,Ca)-ciclo-orto-(sialato-disiloxo) y un remanente de Ca-di-siloxonato hidratado que permanece sin reaccionar.

Aunque el producto de esta reacción posee buenas características de resistencia a la compresión, señala Davidovits que la presencia del potasio libre, hace vulnerable el material a ataques químicos, pudiendo migrar, haciéndolo también susceptible a procesos de lixiviación. Es por ello que Davidovits plantea continuar la reacción con metacaolín 750, aportando silicio y aluminio adicionales, para proseguir con la formación de una matriz polimérica tridimensional estable y dar origen a un geopolímero.

Conforme se adiciona metacaolín-750 se evoluciona primeramente de un tipo de estructura Si(Q2), donde el silicio está enlazado con dos oxígenos y con dos grupos OH que es el caso de la escoria activada alcalinamente, pasándose luego, con la añadidura de 20 partes de metacaolín-750, a la formación de una estructura donde mayoritariamente se tienen enlaces en los que cada átomo de silicio se encuentra enlazado con tres oxígenos y un OH,

Si(Q3), hasta alcanzarse la geopolimerización con la adición de 30 partes de metacaolín-750, con la conformación de una estructura tridimensional, donde estadísticamente cada átomo de silicio se encuentra enlazado a cuatro átomos de oxígeno Si(Q4).

De este modo Davidovits advierte que los materiales activados alcalinamente y los geopolímeros no son sinónimos, ni los geopolímeros son un subconjunto de los materiales activados alcalinamente, ambos son compuestos diferentes que siguen químicas diferentes.

Sin embargo, para muchos autores en publicaciones arbitradas, ambos términos se consideran de manera intercambiable. Para otros autores, como señalan Provis y van Deventer [12] en su estado del arte de los materiales activados alcalinamente, los geopolímeros constituyen un subconjunto de estos materiales.

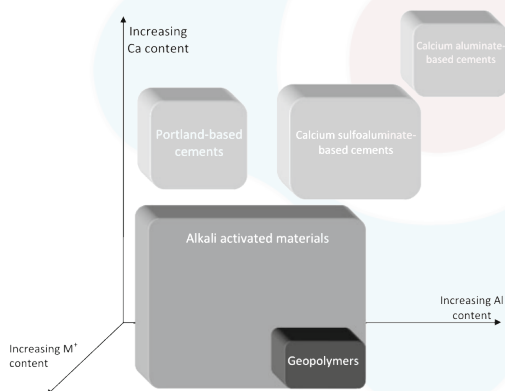


Figura 5: Clasificación de los materiales activados alcalinamente.

Fuente: Provis y van Deventer, [12]

De acuerdo a Provis y van Deventer es posible mediante el trazado de tres ejes (Figura 5), uno que represente el contenido de calcio, otro para el contenido de aluminio y el tercero para el contenido de metales cargados positivamente (K^+ y Na^+), ubicar en este sistema cartesiano los materiales cementantes, quedando separadas la química del cemento Portland de la de los aluminatos y sulfoaluminatos de calcio y estas a su vez de la química de los materiales activados alcalinamente. Los geopolímeros corresponderían a materiales

activados alcalinamente con altos contenidos de aluminio y de iones metálicos positivos, con bajos contenidos de calcio.

Por ello muchos autores recomiendan la utilización de cenizas volantes tipo F, con bajos contenidos de calcio para favorecer las reacciones de geopolimerización.

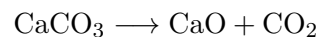
3. Aspectos ambientales

Una de las principales ventajas de los geopolímeros radica en el aspecto ambiental, condición que motiva su estudio, ya que su producción es mucho menos contaminante que la de cemento Portland.

La materia prima para la producción de cemento es la roca caliza, la cual es mezclada con arcillas para adicionar sílica y alúmina y posteriormente pasar por un proceso de molienda. Finalmente, la mezcla es alimentada en un horno rotatorio que opera a $1450^{\circ}C$ para producir el clinker.

La composición del clinker es mayoritariamente óxido de calcio (entre un 60 y 67%), encontrándose distribuido principalmente entre las especies Alita: silicato tricálcico ($3CaO SiO_2$ o C_3S), Belita: silicato bicálcico ($2CaO SiO_2$ o C_2S), celita: Aluminato tricálcico ($3 CaO Al_2O_3$ o C_3A) y aluminoferrito tetracálcico ($4CaO Al_2O_3 F_2O_3$ o C_4AF)

En el horno la roca caliza, cuyo compuesto principal es el carbonato de calcio $CaCO_3$, es descompuesta bajo la reacción:



emitiéndose 0,78 toneladas de CO_2 por tonelada de CaO producido [12].

Gartner et al. [13] determinaron las emisiones que se pueden asociar con cada etapa de la producción de cemento. En la investigación obtuvieron que para la producción de cemento tipo CEM I, se emite a la atmósfera cerca de 0,5 toneladas de CO_2 por cada tonelada de clinker debido a la descomposición de la roca caliza en la etapa de calcinación. Por su parte, Damtoft et al. [14] obtuvieron un valor de 0,53 toneladas de CO_2 por tonelada de clinker. A este valor se debe adicionar el CO_2 asociado al consumo energético, lo cual incrementa los niveles de dióxido de carbono emitidos a una relación cercana al 1:1 por cada tonelada de cemento producido.

Los materiales activados alcalinamente y los geopolímeros representan una reducción en la emisión de CO₂ debido a que no necesitan las elevadas temperaturas requeridas en la etapa de calcinación y por no implicar ningún proceso de decarbonatación. Sin embargo, la utilización de soluciones alcalinas implican la reintroducción de gases de efecto invernadero en la producción de estas soluciones.

Duxson *et al.* [15] realizaron un estudio donde se calculó las emisiones de CO₂ para varios aglutinantes en base de cenizas volantes y/o metacaolín en función de disolventes sólidos (Na₂O + SiO₂) y la cantidad de solución activadora empleada. Se encontró que los materiales activados alcalinamente representaban una disminución del 80 % respecto a las emisiones generadas en la producción de cemento Portland. Los autores señalan que la cifra no toma en consideración factores como la calidad del aglutinante o su ciclo de vida.

Si se considera el ciclo de vida de los concretos geopoliméricos con respecto al del concreto a base de cemento Portland, es posible suponer una mayor reducción de las emisiones de gases invernadero.

Zain *et al.* [16] efectuaron una investigación documental donde compararon el impacto ambiental de geopolímeros a base de diferentes tipos de materia prima, tales como cenizas volantes, metacaolín, caolín, POFA (por sus siglas en inglés de Palm oil fuel ash, cenizas volantes de aceite de palma) y Dolomita. En su revisión, los investigadores señalan que el geopolímero con mejor desempeño y menor impacto ambiental corresponde al basado en cenizas volantes, debido a que posee una composición óptima de sílice y alúmina SiO₂/Al₂O₃ = 2,20 (Tabla 1) implicando a su vez la revalorización de los residuos industriales de las plantas termoeléctricas, razón por la cual no contribuye al empobrecimiento de recursos naturales, como los geopolímeros basados en metacaolín, caolín y dolomita.

Habert *et al.* [17] usando la metodología del análisis de ciclo de vida, realizaron un detallado estudio ambiental de la producción de concreto geopolimérico y se comparó con el impacto ambiental de la producción de concreto de cemento Portland tradicional (OPC). Encontraron que el mayor impacto de estos materiales está vinculado

a la generación de gases invernadero, siendo el concreto tradicional basado en cemento Portland (OPC) casi el doble de contaminante que el concreto geopolimérico.

El estudio Habert *et al.* mostró otros impactos asociados a la producción de estos materiales, tales como empobrecimiento abiótico, empobrecimiento de la capa de ozono, toxicidad en humanos, ecotoxicidad acuática, ecotoxicidad en medios acuáticos, terrestres y marinos, oxidación fotoquímica y acidificación, que si bien tanto el concreto OPC como el geopolimérico presentan muy bajos niveles en estos indicadores. Los efectos más contaminantes los encontraron en los concretos geopoliméricos, vinculados principalmente a la producción del hidróxido de sodio y del silicato sódico más que a la producción del geopolímero.

De igual manera el análisis de Habert *et al.* [17] mostró que el concreto geopolimérico a base de cenizas volantes o de escorias de alto horno trituradas poseen un menor impacto ambiental que el geopolímero elaborado puramente con metacaolín, puesto que los primeros requieren de una menor cantidad de silicato sódico para su activación.

4. Producción de geopolímeros

Los geopolímeros son elaborados principalmente mediante el uso de activadores alcalinos y de aluminosilicatos, materiales ricos en silicio y aluminio, por lo tanto una variedad de arcillas y materiales de origen natural, como el caolín y metacaolín, así como un gran número de residuos industriales y agro-industriales, pueden servir de materia prima en la síntesis de estos materiales. Esto ofrece una gran flexibilidad en la selección de los precursores lo cual a su vez permite la obtención de una diversidad de propiedades.

El activador alcalino más utilizado es una mezcla de hidróxido de sodio y de silicato sódico, sin embargo también se ha empleado hidróxido de potasio, hidróxido de calcio y carbonato sódico, entre otros.

Para la elaboración de un concreto geopolimérico, en analogía con el concreto tradicional, se requieren agregados gruesos y finos. La diferencia entre ambos materiales radica en la química del aglutinante,

Tabla 1: Composición de las cenizas volantes, POFA, Caolín, Metacaolín y Dolomita.

Composición química	Cenizas volantes	POFA	Caolín	Metacaolín	Dolomita
SiO ₂	52,11	51,18	52,00	55,90	15,37
Al ₂ O ₃	23,59	4,61	35,00	37,2	1,69
Fe ₂ O ₃	7,39	3,42	1,00	1,70	0,51
TiO ₂	0,88	-	0,90	2,40	0,015
CaO	2,61	6,93	0,05	0,11	23,00
MgO	0,78	4,02	0,70	0,24	17,20
K ₂ O	0,80	5,52	2,00	0,18	0,195
Na ₂ O	0,42	0,06	0,05	0,27	0,013
SO ₃	0,49	-	-	0,02	-
P ₂ O ₅	1,31	-	-	0,17	0,019
Pérdidas por ignición	-	21,6	-	0,80	-

Fuente: Zain et al. [16]

que en el concreto tradicional consiste en la hidratación del cemento, mientras que en el concreto geopolimérico la química se fundamenta en la activación alcalina de algún aluminosilicato. Por lo tanto, en lugar de agua, se tiene agua y activadores alcalinos (hidróxido de sodio y silicato de sodio) y en lugar de cemento se tienen escorias trituradas.

Metha et al. [18] elaboraron una revisión sobre geopolímeros derivados a partir de residuos industriales, donde destacan cenizas volcánicas, lodo rojo y escoria de alto horno triturada entre otras. La Tabla 2 presenta las composiciones de estos residuos industriales donde se evidencia que son materiales ricos en sílice y en alúmina.

El equipo de investigadores identificó que debido a la variedad en las composiciones de las escorias no es posible definir un estándar único que facilite la rápida aplicación industrial de estos materiales. Para la síntesis de los geopolímeros analizados en esta revisión se encontró que emplearon diversas proporciones de activador alcalino, la cantidad utilizada varía según la naturaleza de la escoria.

Otro residuo que se emplea en la síntesis de geopolímeros proviene de la agroindustria y es la cascarilla de arroz (RHA: rice husk ash) que por su alto contenido de óxido de silicio (90-98%) es un material ideal para las reacciones de geopolymerización en combinación con materiales ricos en alúmina. Sore et al. [19] emplearon metacaolín combinado con diferentes proporciones de cenizas de cascarilla de arroz.

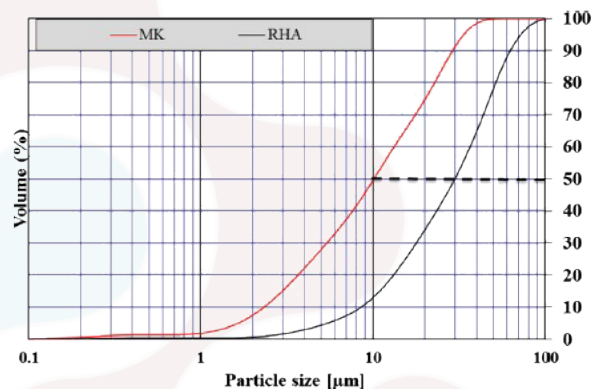


Figura 6: Distribución del tamaño de partícula del Metacaolín (MK) y cenizas de cascarilla de arroz (RHA).

Fuente: Sore et al. [19]

La Figura 6 muestra la distribución del tamaño de partícula del metacaolín y de las cenizas de cascarilla de arroz. En la curva granulométrica se aprecia que los granos de RHA son más gruesos que los de metacaolín, teniendo una distribución unimodal con un tamaño promedio de partícula (d_{50}) de 30 μm .

Sore y colaboradores emplearon muestras sin RHA, las cuales se etiquetó como AN, muestras con 5% de RHA, a las que se etiquetó como BN y muestras con 10% de RHA, a las que se etiquetó como CN. También efectuaron la geopolymerización a diferentes temperaturas, 30, 60 y 90°C. Observaron que incrementos en la temperatura de curado

Tabla 2: Procesos industriales empleados en la producción de geopolímeros

Óxido	Cenizas volcánicas	Metacaolín	Lodo Rojo	GBFS	GCS	BFS	PFA	POFA	CKD
SiO ₂	41,36	48,31	89,34	32,01	32,51	33,8	46,7	53,5	11
Al ₂ O ₃	14,51	40,48	0,45	17,35	18,36	11,5	35,9	1,9	3,9
Fe ₂ O ₃	12,88	2,62	0,4	1,49	1,49	0,6	5	1,1	2,0
MgO	6,45	0,36	0,49	11,43	11,08	9	0,8	4,1	3,6
CaO	7,88	0,04	0,76	33,06	33,31	38,3	3,9	8,3	42
K ₂ O	0,9	1,30	4,98	0,83	0,68	0,9	0,5	6,5	0,6
Na ₂ O	2,22	0,15	-	1,24	1,19	0,5	0,6	1,3	-
LOI	9,31	2,43	-	1,39	0,49	-	1,0	18	-

Fuente: Mehta y Siddique [18]

se corresponden con aumentos de la resistencia a la compresión, de igual manera encontraron que la sustitución de metacaolín con cenizas de cascarilla de arroz, promueve el desarrollo de una fase amorfa en el geopolímero a expensas de la cristalinidad, lo cual induce una mejora significativa en la resistencia a la compresión, alcanzando el valor óptimo para una proporción de 5% de RHA, que corresponde a la relación SiO₂/Al₂O₃ de 2,74.

El abanico de posibles materias primas para la geopolymerización es sumamente amplio, Nimwinya *et al.* [20], para la síntesis de estos materiales emplearon cenizas de cascarilla de arroz combinadas con polvo calcinado de lodos de plantas depuradoras de agua (WTS: Water Treatment Sludge).

La composición de estos lodos es mayoritariamente sílica y alúmina, con muy bajo contenido de óxido de calcio, lo cual los hace buenos candidatos para ser geopolymerizados.

Nimwinya *et al.* [20] prepararon muestras con diferentes proporciones de RHA y de WTS, los lodos se sometieron a un proceso de secado, triturado y luego calcinado a 600 °C por 2 horas, obteniéndose el polvo calcinado de WTS. Las cenizas de cascarilla de arroz se sometieron a un triturado húmedo durante seis horas y posteriormente se secó a 100 °C por 24 horas. Ambos materiales fueron pasados por un tamiz número 325. Como activador alcalino emplearon una solución de silicato sódico e hidróxido de sodio con una relación en peso de 1,5.

Las muestras fueron sometidas a dos condiciones de curado, temperatura ambiente y 60 °C. Encontraron que debido a la naturaleza ligera de las cenizas de cascarilla de arroz y a la formación de

micro poros luego del proceso de geopolymerización, la densidad del material resultante es 3 veces menor que la del cemento Portland, lo cual lo hace un material idóneo para construcciones livianas.

La resistencia a la compresión mas elevada fue alcanzada para una relación SiO₂/Al₂O₃ de 4.9 para curado a temperatura ambiente, y de 5.9 a 60 °C. Además, el calentamiento en el curado incrementa la resistencia a la compresión para relaciones SiO₂/Al₂O₃ mayores a 4,9, sin embargo, el efecto es prácticamente despreciable para relaciones menores.

Otro residuo industrial que se puede emplear en la elaboración de geopolímeros es el fluido gastado de craqueo catalítico (FCC: Fluid Catalytic Cracking). Rodríguez *et al.* [21] demostraron el potencial del FCC como precursor efectivo en la síntesis de estos materiales, determinaron que el mismo es sumamente reactivo para la formación de geopolímeros, incluso en condiciones de baja alcalinidad.

El fosfoyeso también ha sido empleado en activaciones alcalinas, sin embargo, debido a su alto contenido de óxido de calcio, no califica como geopolímero de acuerdo a la definición de Provis sino como material activado alcalinamente. Rashad *et al.* [22] evaluaron su potencial uso combinándolo con cenizas volantes a diferentes proporciones estudiando además el comportamiento del material ante ciclos de choques térmicos. Las cenizas volantes (FA; fly ash) se remplazaron parcialmente por fosfoyeso calcinado (CPG: calcined phosphogypsum) a 0%, 5%, 10% y 15% en peso. Su análisis arrojó que la resistencia a la compresión del material antes de ser sometido a altas temperaturas y luego de

ser expuesto a 400, 600, 800 y 1000 °C por 2 horas, mostró que la resistencia a la compresión, tanto antes como después del shock térmico, se incrementan con la adición de 5 y 10 % de CPG. Sin embargo, para porcentajes mayores la resistencia a la compresión disminuye.

5. Aplicaciones y tipos de geopolímeros

5.1. Inmovilización de metales pesados

Debido a la gran variedad de precursores es posible obtener geopolímeros de las más diversas propiedades y con diferentes aplicaciones, por ejemplo geopolímeros densos y de mayor impermeabilidad son empleados en la inmovilización de metales pesados.

Rozineide *et al.* [23] realizaron un estudio para evaluar las propiedades de solidificación/inmovilización (S/I) para metales pesados en una matriz geopolimérica elaborada con cenizas de fondo y metacaolín (BA/M: Botttom Ahs/Metakaolin) a una relación en peso de 2:1.

Como activador alcalino emplearon hidróxido de sodio e hidróxido de potasio en concentraciones de 8 M y 12 M, mezcladas con silicato de sodio en relaciones ($\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ y $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{KOH}$) de 1:2 en volumen. Para la prueba de inmovilización de metales se empleó una solución de desecho producto del decapado de circuitos integrados, contentiva de Pb, Cr, Cu, Fe, Sn, As y Ni.

En la experiencia utilizaron una solución de agua desionizada para la realización de las pruebas de solubilidad y una de ácido acético (pH = 5) para las de lixiviado, evidenciándose porcentajes de Solidificación/Inmovilización cercanos al 100 %.

5.2. Inmovilización de elementos radiactivos

Qin Li *et al.* [24] compararon la inmovilización de radio núcleos de $^{133}\text{Cs}^+$ en matrices de cemento Portland con la obtenida con matrices geopoliméricas a base de cenizas volantes.

La lixiviación se llevó a cabo con agua desionizada a dos temperaturas (25 °C y 70 °C), ácido sulfúrico y soluciones salinas de sulfato de magnesio.

Observaron que la solidificación con matrices geopoliméricas presenta una menor concentración de la fracción acumulativa del lixiviado (CFLC) que las presentadas por el cemento Portland para cada uno de los lixiviantes. De igual manera percibieron que las matrices solidificadas con geopolímero presentan una mayor resistencia a la compresión que las elaboradas con cemento Portland ordinario (OPC).

En 2014, el equipo de Temujin *et al.* [25] estudiaron la utilización de cenizas volantes radiactivas originarias de Mongolia para la elaboración de geopolímeros. El equipo de investigadores determinó que la radiación emitida por los geopolímeros era de 130–152 Bq/kg, que se encuentra por debajo de los estándares permitidos para la construcción.

5.3. Catálisis

En los últimos años los geopolímeros están siendo utilizados en el área de catálisis, siendo posible visualizar a estos materiales como análogos amorfos de las zeolitas. Los geopolímeros exhiben mesoporosidad, al tiempo que ofrecen la ventaja de poseer bajos costos de fabricación con una red que se puede formar a temperatura ambiente.

Sazama *et al.* [26] encontraron que la matriz geopolimérica permite la incorporación de iones de metales de transición como centros activos para reacciones de catálisis.

De igual manera se está experimentando su utilización como catalizador regenerable para la producción de biodiésel [27]. Sharma *et al.* desarrollaron catalizadores básicos incorporando iones de calcio en matrices geopoliméricas de aluminosilicatos obteniendo resultados prometedores que perfilan a los geopolímeros como una alternativa económica para la catálisis heterogénea de biodiésel.

Candamano *et al.* [28] realizaron investigaciones para el empleo de geopolímeros como soportes para catalizadores de níquel en el proceso de reformado de vapor del etanol para la producción de syngas.

5.4. Industria farmacéutica.

Los geopolímeros están siendo investigados para su utilización en la dosificación de medicamentos en la industria farmacéutica, debido a la porosidad.

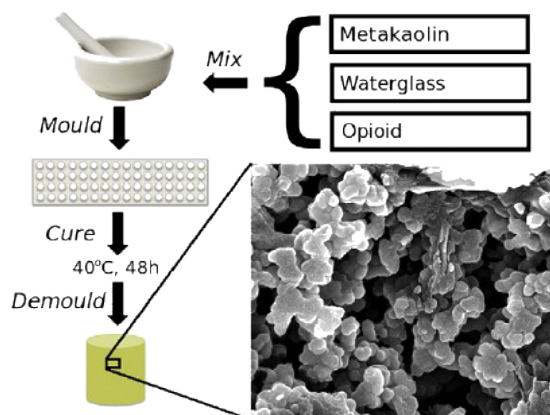


Figura 7: Proceso de manufactura de las píldoras.

Fuente: Erik Jämstorp *et al.* [29]

En 2010, Jämstorp *et al.* [29] publicaron un trabajo en el cual evalúan la posibilidad de utilizar geopolímeros para la dosificación controlada de opiáceos potentes para el tratamiento de dolores crónicos. El proceso de manufactura de las píldoras consiste en realizar la mezcla de metacaolín con silicato de sodio como activador alcalino y adicionar los opiáceos como Fentanilo y Zolpidem, hasta formar una pasta homogénea en un mortero de vidrio, la pasta es transferida a un molde de teflón que posee agujeros cilíndricos de 1,5 x 1,5 mm (diámetro x altura), para luego proceder al curado por 48 horas a 40°C. Las píldoras curadas son extraídas del molde y secadas al aire (ver Figura 7).

Los autores encontraron que la matriz de gel del geopolímero presenta un tamaño promedio de poro de 10 nm que efectivamente atrapa a los opiáceos.

El mismo equipo realizó la investigación de la relación estructura – función para el transporte de opiáceos en un geopolímero poroso inerte [30], así como la influencia de la solubilidad y la distribución de la droga en su dosificación desde las píldoras de geopolímero [31].

De igual manera Forsgren *et al.* [32] analizaron la dosificación de oxicodona mediante el control de la porosidad de geopolímeros. Los investigadores encontraron que el tamaño de los poros se reduce conforme se incrementa la relación Si/Al, y que un geopolímero completamente mesoporoso se puede obtener mediante una relación Si/Al de 2:1. Encontraron que la mesoporosidad puede

asociarse con una continua y lineal dosificación de oxicodona, abriendo la posibilidad para el desarrollo de formulaciones con geopolímeros para controlar la dosificación de medicamentos.

Cai *et al.* [33] evaluaron la resistencia a la manipulación de un sistema geopolimérico para la dosificación de medicamentos. Sus resultados arrojaron que debido a la resistencia de los materiales geopoliméricos, las formulaciones para la dosificación es menos susceptible a la manipulación inapropiada para usos no médicos, a diferencia de las píldoras tradicionales que son fácilmente triturables pudiéndose posibilitar la extracción indebida del medicamento en dosis superiores a las establecidas en la formulación.

5.5. Tratamiento de aguas

La utilización de geopolímeros ha sido desarrollada también para el tratamiento y filtrado de aguas.

Zhang *et al.* [34] estudiaron la degradación fotocatalítica de azul de metileno en aguas residuales empleando un geopolímero elaborado con cenizas volantes. El geopolímero se sintetizó utilizando cenizas volantes como material precursor y silicato de sodio como activador alcalino. La pasta se vertió en moldes de 31,5 mm x 31,5 mm x 50 mm, y se colocó en una caja de curado a 20 °C con 99 % de humedad relativa por un día. Posteriormente se curaron las muestras a temperatura ambiente durante 27 días.

Las concentraciones de Na₂O y de SiO₂ en los polvos de cenizas volantes son de 0,26 y 42,03 % respectivamente y posteriormente al proceso de geopolymerización activado con silicato de sodio, las concentraciones aumentaron dramáticamente a 4,70 y 51,15 % respectivamente.

Las micrografías de las muestras realizadas con microscopio electrónico de barrido (ver Figura 8) señalan que el precursor de cenizas volantes está constituido por partículas esféricas que se encuentran en un rango de 2 – 15 μm mientras el geopolímero consta de nanopartículas de 50 nm de tamaño promedio. Este tamaño de partícula nanoscópico incrementa la relación superficie/volumen favoreciendo los procesos fotocatalíticos.

Se encontró una eficiencia de degradación fotocatalítica del azul de metileno superior al 92,79 %

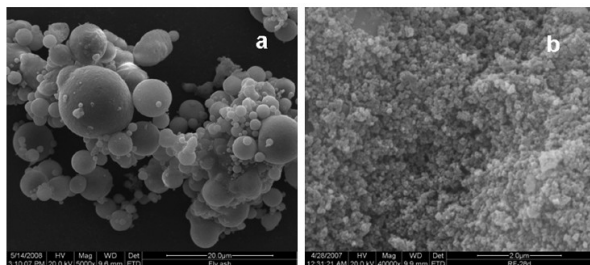


Figura 8: Imágenes de microscopía electrónica de barrido de a) Polvos de cenizas volantes; b) Geopolímero basado en cenizas volantes.

Fuente: Zhang *et al.* [34]

bajo radiación ultravioleta debido a la sinergia entre los efectos de adsorción y fotocatalisis por semiconductores. Cuando las partículas semiconductoras de Fe_2O_3 (4.78 %) y TiO_2 (0.94 %) son irradiadas se generan excitones (pares electrón-hueco), que son los responsables del efecto fotocatalítico.

Los geopolímeros también han sido investigados por su porosidad para la adsorción de plomo de aguas residuales. Novais *et al.* [35] obtuvieron adsorciones de plomo de hasta 6,34 mg/g, determinando que la adsorción está condicionada por la porosidad y el pH de la solución iónica. Se encontró que estos materiales pueden utilizarse ventajosamente para la adsorción de plomo, mediante su implementación como camas empacadas fácilmente colectables.

Otros investigadores han realizado estudios del empleo de los geopolímeros como membranas para el filtrado de aguas residuales. Ge *et al.* [36] elaboraron membranas geopoliméricas empleando silicato de sodio como agente activador y utilizando como precursores polvos de caolín y metacaolín calcinados a 800 °C por 2 horas en una mufla. La pasta se añadió en moldes con forma de disco de 40 mm de diámetro y 10 mm de alto, dejándose curar en el horno por 24 horas a 60 °C. Posteriormente se estudió el efecto de remoción de Ni^{2+} con esta membrana inorgánica. Encontraron que los geopolímeros poseen el potencial de efectivamente remover Ni^{2+} así como otros iones de metales pesados de aguas residuales industriales.

Luukkonen *et al.* [37] investigaron la remoción de amoníaco de aguas residuales municipales haciendo uso de un geopolímero pulverizado elaborado con

metacaolín. Los gránulos del geopolímero de metacaolín demostraron ser apropiados para su uso en columnas continuas para el tratamiento de aguas residuales municipales. Los gránulos son porosos y de gran resistencia que pueden ser regenerados múltiples veces con NaCl/NaOH . Los bajos costos y escasos requerimientos energéticos implicados en la producción de estos gránulos geopoliméricos los hacen perfilarse como buenos candidatos para el tratamiento de aguas residuales.

6. Geopolímeros en el CNTQ

En el Centro Nacional de Tecnología Química se están iniciando investigaciones en el área de geopolímeros (ver Figura 9), para lo cual se cuenta con el apoyo del Centro Nacional de Investigación y Certificación en Vivienda Habitat y Desarrollo Urbano (CENVIH) y de la Fundación Instituto de Ingeniería.



Figura 9: Preparación de geopolímeros en el CNTQ.

Como precursores para los materiales geopoliméricos se está empleando alúmina como fuente de óxido de aluminio y cenizas de cascarilla de arroz

como fuente de óxido de silicio. La cascarilla de arroz ha sido calcinada en las muflas y hornos del Instituto de Ingeniería a una temperatura de 600 °C por un período de dos horas.

Antes de proceder a la elaboración de probetas normadas y caracterizar la resistencia mecánica (tracción y compresión) y química, se realizaron pruebas preliminares para identificar y ajustar según los materiales de partida, las condiciones de reacción.

En el proceso de geopolimerización se empleó, como activador alcalino hidróxido de sodio mezclado con una solución de silicato sódico obtenido a partir de cenizas de la cascarilla de arroz y NaOH.



Figura 10: Muestra de geopolímero preparado en el CNTQ

Luego de una semana de curado a temperatura ambiente fueron obtenidas las primeras muestras de materiales geopoliméricos sintetizados en el país (ver Figura 10).

La superficie irregular del material obtenido señala que aún se deben ajustar parámetros importantes en la síntesis de geopolímeros, tales como la relación agua/sólidos.

Se continuarán realizando pruebas de síntesis de geopolímeros para establecer la proporción apropiada de agua que se requiere para obtener un material geopolimérico que fragüe apropiadamente presentando al mismo tiempo la reología a trabajabilidad que se requiere para ser empleado en moldes.

Una vez determinados estos parámetros iniciales de síntesis se procederá a la realización de la fase experimental empleando moldes normalizados para

la determinación de la resistencia a la compresión, así como la utilización de otros materiales precursores, tales como cenizas volantes, metacaolín y caolín (arcilla natural abundante en el país), como forma de dar inicio a la investigación y desarrollo de la tecnología de materiales geopoliméricos en Venezuela.

7. Conclusiones

Los geopolímeros representan una alternativa viable para la obtención de concretos libres de cemento, y que por lo tanto impliquen materiales con una menor huella de carbono para el ambiente. Los mismos pueden ser elaborados partiendo de una gran variedad de precursores, entre los cuales es posible emplear tanto arcillas naturales como residuos industriales.

Los concretos geopoliméricos ofrecen una mayor resistencia a ataques químicos de igual modo presentan características mecánicas superiores a las obtenidas con concretos tradicionales a base de cemento Portland.

De la presente revisión se observa que las aplicaciones de los geopolímeros no solo se limitan a ser empleados como materiales de construcción, sino que abarcan tópicos tan diversos como el tratamiento de aguas, la industria farmacéutica, el área de catálisis y la inmovilización/estabilización de metales pesados y de elementos radiactivos.

En Venezuela se abre la posibilidad de iniciar investigaciones en esta campo de los materiales geopoliméricos, teniéndose la potencialidad en el país de contar con muchos de los residuos industriales que comúnmente se emplean en la elaboración de geopolímeros, así como de amplios yacimientos de caolín de excelente calidad para la síntesis de estos materiales.

Referencias

- [1] J. Davidovits. Global warming impact on the cement and aggregate industries. *World Resource Review*, 6(2):263–278, 1994.
- [2] D. Hardjito, S. E Wallah, D.M.J. Sumajouw, and B. V. Bangan. On the development of

- fly ash based geopolymer concrete. *American Concrete Institute*, 101(6):467–472, 2004.
- [3] N. Kabashi, C. Krasniqi, A. Sadikaj, S. Bublaku, A. Muriqi, and H. Morina. Corrosion in concrete under sulphate and chloride attacks. In I. Banjad P., A. Baricevic, N. Stirmer, and D. Bjegovic, editors, *1st International Conference on Construction Materials for Sustainable Future*, Zadar, Croatia, abril 2017.
- [4] A. Neville. Chloride attack of reinforced concrete: An overview. *Materials and Structures*, 28:63–70, 1995.
- [5] J. Davidovits. Properties of geopolymer cement. In *Proceeding 1 international conference on alkali cements and concretes*, pages 131–149, Kiev, Ucrania, 1994.
- [6] J. Davidovits. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis*, 37:1633–1656, 1991.
- [7] V. Barbosa, K. Mackenzie, and C. Thaumaturgo. Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Materials*, 2(4):309–317, 2000.
- [8] H. Kuhl. US900939, Slag cement and process of making the same. Oficina de Patentes de Estados Unidos, 1908. Estados Unidos.
- [9] A. O. Purdon. The action of alkalis on blast-furnace slag. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 59(9):191–202, 1940.
- [10] V. D. Glukhovskiy. *Soil Silicates (In Russian)*. Gosstroyizdat Ukrainy Publishing, 1959.
- [11] J. Davidovits. *Geopolymer Chemistry and Applications*. Institut Géopolymère, 2008.
- [12] J.L. Provis and J.S.J. van Deventer. *RILEM State-of-the-Art Reports, Alkali Activated Materials*. Springer, 2014.
- [13] E. Gartner. Industrially interesting approaches to “low-co 2” cements. *Cement and Concrete Research*, 34(9):1489–1498, 2004.
- [14] J.S. Damtoft, J. Lukasik, D. Herfort, D. Sorrentino, and E.M. Gartner. Sustainable development and climate change initiatives. *Cement and Concrete Research*, 38(2):115–127, 2008.
- [15] P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, and J.S.J. van Deventer. The role of inorganic polymer technology in the development of ‘green concrete’. *Cement and Concrete Research*, 37(12):1590–1597, 2007.
- [16] H. Zain, M. Mustafa, A.B. Abdullah, K. Husin, N. Ariffin, and R. Bayuaji. Review on various types of geopolymer materials with the environmental impact assessment. *MATEC Web of Conferences*, 97(01021):1590–1597, 2017.
- [17] G. Habert, J.B. Espinose de Lacaillerie, and N. Roussel. An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends. *Journal of Cleaner Production*, 19:1229–1238, 2011.
- [18] A. Mehta and R. Siddique. An overview of geopolymers derived from industrial by-products. *Construction and Building Materials*, 127(30):183–198, 2016.
- [19] S. O. Sore, A. Messan, E. Prud’homme, G. Escadeillas, and F. Tsobnang. Synthesis and characterization of geopolymer binders based on local materials from burkina faso – metakaolin and rice husk ash. *Construction and Building Materials*, 124:301–311, 2016.
- [20] E. Nimwinya, W. Arjharn, S. Horpibulsuk, and T. Phoo-ngernkham. A sustainable calcined water treatment sludge and rice husk ash geopolymer. *Journal of Cleaner Production*, 119, 2016.
- [21] E. D. Rodríguez, S. A. Bernal, J. L. Provis, J. D. Gehman, J. M. Monzó, J. Payá, and M. V. Borrachero. Geopolymers based on spent catalyst residue from a fluid catalytic cracking (fcc) process. *Fuel Volume*, 109:493–502, 2013.
- [22] A. M. Rashad. Potential use of phosphogypsum in alkali-activated fly ash under the

- effects of elevated temperatures and thermal shock cycles. *Journal of Cleaner Production*, 87(15):717–725, 2015.
- [23] A. B. Santa, C. Soares, and H. G. Riella. Geopolymers with a high percentage of bottom ash for solidification/immobilization of different toxic metals. *Journal of Hazardous Materials*, 15(318):145–153, 2016.
- [24] Q. Li, Z. Sun, D. Tao, Y. Xu, P. Li, H. Cui, and J. Zhai. Immobilization of simulated radionuclide $^{133}\text{Cs}^+$ by fly ash-based geopolymer. *Journal of Hazardous Materials*, 262(15):325–331, 2013.
- [25] J. Temuujin, A. Minjigmaa, B. Davaabal, U. Bayarzul, A. Ankhtuya, Ts. Jadambaa, and K.J.D. MacKenzie. Utilization of radioactive high-calcium mongolian flyash for the preparation of alkali-activated geopolymers for safe use as construction materials. *Ceramics International*, 40(10B):16475–16483, 2014.
- [26] P. Sazama, O. Bortnovsky, J. Dedecek, Z. Tvaruzková, and Z. Sobalík. Geopolymer based catalysts—new group of catalytic materials. *Catalysis Today*, 164(1):92–99, 2011.
- [27] S. Sharma, D. Medpelli, S. Chenb, and D. K. Seo. Calcium-modified hierarchically porous aluminosilicate geopolymer as a highly efficient regenerable catalyst for biodiesel production. *The Royal Society of Chemistry*, 5(80):65454–65461, 2015.
- [28] S.Candamano, P.Frontera, A.Macario, F.Crea, J.B.Nagy, and P.L.Antonucci. Preparation and characterization of active ni-supported catalyst for syngas production. *Chemical Engineering Research and Design*, 96:78–86, 2015.
- [29] E. Jamstorp, J. Forsgren, S. Bredenberg, H. Engqvist, and M. Stromme. Mechanically strong geopolymers offer new possibilities in treatment of chronic pain. *Journal of Controlled Release*, 143(3):370–377, 2010.
- [30] E. Jamstorp, M. Stromme, and G. Frenning. Modeling structure–function relationships for diffusive drug transport in inert porous geopolymer matrices. *Journal Of Pharmaceutical Sciences*, 100(10):4338–4348, 2011.
- [31] E. Jamstorp, M. Stromme, and S. Bredenberg. Influence of drug distribution and solubility on release from geopolymer pellets—a finite element method study. *Journal Of Pharmaceutical Sciences*, 101(5):1803–1810, 2012.
- [32] J. Forsgren, C. Pedersen, M. Strømme, and H. Engqvist. Synthetic geopolymers for controlled delivery of oxycodone: Adjustable and nanostructured porosity enables tunable and sustained drug release. *PLoS ONE*, 6(3):7510–7415, 2011.
- [33] B. Cai, H. Engqvist, and S. Bredenberg. Evaluation of the resistance of a geopolymer-based drug delivery system to tampering. *International Journal of Pharmaceutics*, 465(1–2):169–174, 2014.
- [34] Y. Zhang and L. Liu. Fly ash-based geopolymer as a novel photocatalyst for degradation of dye from wastewater. *Particuology*, 11(3):353–358, 2013.
- [35] R. M.Novais, L.H. Buruberri, M.P. Seabra, and J.A.Labrincha. Novel porous fly-ash containing geopolymer monoliths for lead adsorption from wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, 318(12):631–640, 2016.
- [36] Y. Ge, Y. Yuan, K. Wang, Y. He, and X. Cui. Preparation of geopolymer-based inorganic membrane for removing Ni^{2+} from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 299:711–718, 2015.
- [37] T. Luukkonen, K. Veznikova, E.T. Tolonen, H. Runtti, J. Yliniemi, T. Hu, K. Kemppainen, and U. Lassi. Removal of ammonium from municipal wastewater with powdered and granulated metakaolin geopolymer. *Environmental Technology*, 39(4):414–423, 2018.