

ESTUDIO COMPARATIVO DE PASTAS DE CEMENTO ADICIONADAS CON CATALIZADOR DE CRAQUEO CATALÍTICO USADO (FCC), Y METACAOLIN (MK)

A COMPARATIVE ANALYSIS OF CEMENT PASTES ADDING A FLUID CATALYTIC CRACKING RESIDUE (FCC) AND METAKAOLIN (MK)

Janneth Torres Agredo

Ing, Materiales, Ph.D., Profesora Asociada, Facultad de Ingeniería y Administración,
Grupo de Investigación Materiales y Medio Ambiente GIMMA.

Universidad Nacional de Colombia, Palmira, Colombia.

jtorresa@unal.edu.co

Silvia Izquierdo García

Ing. Materiales, estudiante de Doctorado en Ingeniería con énfasis en Ingeniería de Materiales.
Facultad de Ingeniería, Grupo de Investigación Materiales Compuestos GMC.

Universidad del Valle, Cali, Colombia.

silvia8627@hotmail.com

Jenny Trochez Serna

Ing. Materiales, estudiante de Doctorado en Ingeniería con énfasis en Ingeniería de Materiales.
Facultad de Ingeniería, Grupo de Investigación Materiales Compuestos GMC.

Universidad del Valle, Cali, Colombia.

Jenny.trochez@hotmail.com

Ruby Mejía de Gutiérrez

Química, Ph.D., Profesora Titular, Facultad de Ingeniería, Grupo de Investigación Materiales
Compuestos GMC (CENM). Universidad del Valle, Cali, Colombia.

rudeguti@hotmail.com

Fecha de recepción: 13 de septiembre de 2011

Fecha de aprobación: 13 de mayo de 2012

RESUMEN

Este artículo es parte de un proyecto de investigación cuyo objetivo principal es evaluar el desempeño de un residuo de una refinería de petróleo, como adición al cemento Portland con el fin de establecer la viabilidad de su aplicación en materiales de construcción. Este residuo denominado catalizador usado a partir del proceso de craqueo catalítico (FCC) procede de las unidades de ruptura catalítica en lecho fluido y está compuesto principalmente por sílice y alúmina. Se analizó

la hidratación en pastas de cemento adicionadas con el FCC, y se hizo una comparación con la adición de metacaolín (MK). Para realizar el estudio, se prepararon pastas de cemento Portland Ordinario (OPC), adicionadas en porcentajes del 10 y 20% de FCC y MK como reemplazo de cemento. La actividad puzolánica de las adiciones y el tipo de productos de hidratación se determinaron mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX) y del análisis termogravimétrico (TG/DTG). Como fases principales del proceso de hidratación en las pastas adicionadas con FCC se encontraron silicatos cálcicos hidratados (CSH), aluminatos cálcicos hidratados (CAH), y silico-aluminatos cálcicos (CASH), productos similares a los obtenidos en pastas adicionadas con metacaolín.

Palabras clave: residuo de catalizador, metacaolín, hidratación, actividad puzolánica.

ABSTRACT

This paper is part of a research project where the performance as addition to the Portland cement of a residue from an oil company is assessed in order to establish viability of building materials. This waste –called Fluid Catalytic Cracking residue (FCC) – is derived from fluidized-bed, catalytic cracking units and its composition is primarily determined by alumina and silica. The hydration process of cement pastes adding FCC is analyzed but results are compared against metakaolin addition. Ordinary Cement Portland (OPC) pastes were elaborated using 10 and 20 percent of FCC and MK as a weight cement replacement. The pozzolanic activity of additions and hydration products type were determined by X-ray diffraction (XRD) and thermo gravimetric analysis (TG/DTG). The main phases in the FCC-blended cement system were calcium silicate hydrates (CSH gel), calcium aluminate hydrates (CAH) and calcium aluminosilicate hydrates (CASH), akin to products based on metakaolin blended pastes.

Keywords: catalyst residue, metakaolin, hydration, pozzolanic work.

INTRODUCCIÓN

El residuo de catalizador del proceso de craqueo catalítico (FCC), es un desecho industrial que resulta de las refinerías de petróleo en las unidades de ruptura catalítica en lecho fluido. Este material sólido está conformado principalmente por un componente activo tal como la zeolita tipo Y, que es un aluminosilicato cristalino y microporoso constituido por tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$. La actividad catalítica de estos materiales es limitada y una vez se hayan consumido, deben ser reemplazados por catalizadores nuevos y como consecuencia, se generan cantidades significativas de residuo y aparece el problema de su disposición [1]. Se ha comprobado que el FCC es un material de carácter puzolánico muy activo, es decir, posee la capacidad de reaccionar con el hidróxido de calcio liberado en la hidratación del cemento Portland y formar compuestos de carácter hidráulico. Por lo tanto, la adición de este residuo al cemento, presenta ventajas desde el punto de vista mecánico y durable [2–6].

Una puzolana también de tipo aluminico, considerada de alta reactividad que actualmente está siendo utilizada en la producción de concretos de alto desempeño, es el Metacaolín (MK), que se produce por la calcinación de la caolinita pura ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), en un rango de temperatura determinado que por lo general oscila entre 600 y 800°C [7, 8]. Cuando el MK se adiciona al cemento, les concede excelentes propiedades a los morteros y concretos, pues incrementa las resistencias mecánicas y mejora el desempeño en cuanto a la durabilidad ya que reduce la permeabilidad y la porosidad capilar, incrementa las resistencias frente al ataque químico y además, puede prevenir la reacción árido álcali [9-19]. Los principales productos de hidratación de las pastas de cemento con MK, son silicato cálcico hidratado (CSH), aluminatos cálcicos hidratados (CAH), y silicoaluminatos cálcicos hidratados (CASH), productos que también se generan en mezclas cementicias con FCC [20-26].

En el presente trabajo, se muestra una comparación del proceso de hidratación en pastas de OPC adicionadas en porcentajes del 10 y 20% de FCC y de MK como reemplazo de cemento. Tanto el FCC como el MK son materiales procedentes de Colombia. Los productos de hidratación se analizaron a partir de las técnicas de Difracción de Rayos X y Termogravimetría Diferencial.

1. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

1.1. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

Para el estudio, se usó un residuo de catalizador (FCC), del proceso de craqueo catalítico, procedente de una empresa petrolera colombiana; y un Metacaolín (MK), que se obtuvo a partir de materias primas colombianas. Para la producción del MK, un caolín procedente de Antioquia, se sometió a un tratamiento térmico por un período de dos horas a 700°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en horno eléctrico. Estas condiciones fueron determinadas en estudios anteriores [9]. En la preparación de las pastas, se usó un cemento Portland comercial no-adicionado (OPC), cuyas características físicas y químicas se incluyen en la Tabla 1, con las características físicas y químicas del residuo del catalizador del proceso de craqueo catalítico (FCC), y el metacaolín (MK).

Tabla 1. Características químicas y físicas del FCC, MK y del cemento utilizado

CARACTERÍSTICAS	FCC	MK	CEMENTO (OPC)
Composición química, %			
SiO ₂	48,09	52,57	19,81
Al ₂ O ₃	41,57	44,95	4,78
Fe ₂ O ₃	0,91	1,50	4,07
CaO	0,22	-	63,57
MgO	0,13	-	0,85
K ₂ O	0,09	-	0,27
TiO ₂	0,85	-	0,22
Pérdidas por ignición	2,19	0,52	1,02

Propiedades físicas			
Finura Blaine (m ² /kg)	--	--	395
Densidad (kg/m ³)	2.630	2.480	3.140
Tamaño medio de partícula (μm)	28,11	11,99	20
Índice de actividad puzolánica a 28 días, % (ASTM-C311)	105	111	--

En la Tabla 1, se observa que el FCC está compuesto mayoritariamente por alúmina y sílice lo mismo que el MK, en una proporción cercana al 90%, aunque el FCC presentó un tamaño de partícula superior al MK, vale la pena aclarar que este tamaño de 28,11 μm se obtuvo a partir de un proceso de molienda, pues su tamaño inicial promedio era de 83 μm. El tamaño de partícula fue determinado en un granulómetro Laser Mastersizer 2000 marca Malvern. Para la molienda del FCC, se utilizó un molino con cuerpos molidores cilíndricos marca Gilson Company 764AVM. El índice de actividad puzolánica, determinado con base en la norma ASTM C311, reportó valores de 105 y 111% para la adición de FCC y MK, respectivamente.

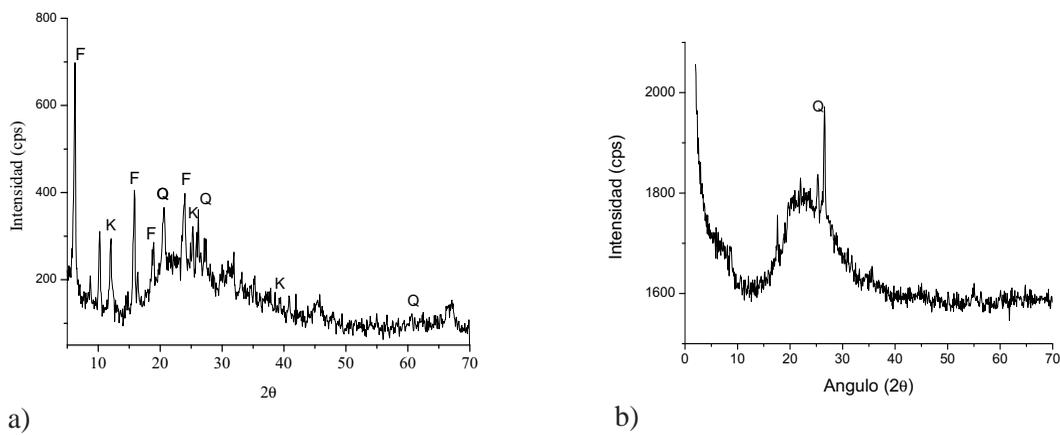


Figura 1. Difractogramas de Rayos X. a) FCC, b) MK.
(F: faujasita, Q: cuarzo, K: caolinita).

En la Figura 1, se presentan los difractogramas de Rayos X (DRX), del FCC y el MK, evaluados en un equipo RX Rigaku RINT 2200. Se aprecia que el FCC es parcialmente amorfo, y se puede identificar como componentes cristalinos, caolinita (K), cuarzo (Q), y una fase tipo aluminosilicato sódico hidratado de carácter zeolítico similar a la faujasita (F), de fórmula $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$, esta última relacionada a los picos ubicados en $2\theta = 6.19^\circ$, 15.6° , 23.58° [27, 28]. La caolinita aparece en este tipo de catalizadores de craqueo catalítico, como una matriz inerte [29]. En el MK, se observa un alto grado de amorficidad caracterizado por el levantamiento de la línea base en la región $2\theta = 20$ a 30° y la desaparición de los picos correspondientes a la caolinita [30].

La evaluación de la morfología del material se hizo por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM), en un equipo JEOL JSM 6490LV. Las figuras 2a y 2b presentan las imágenes que se tomaron para el FCC a dos diferentes aumentos; en ellas se puede observar la morfología esférica y la amplia distribución de tamaño de partículas que presenta el material original, lo mismo que el aspecto del FCC después de la molienda. Las Figuras 2c y 2d muestran la estructura laminar amorfa del MK.

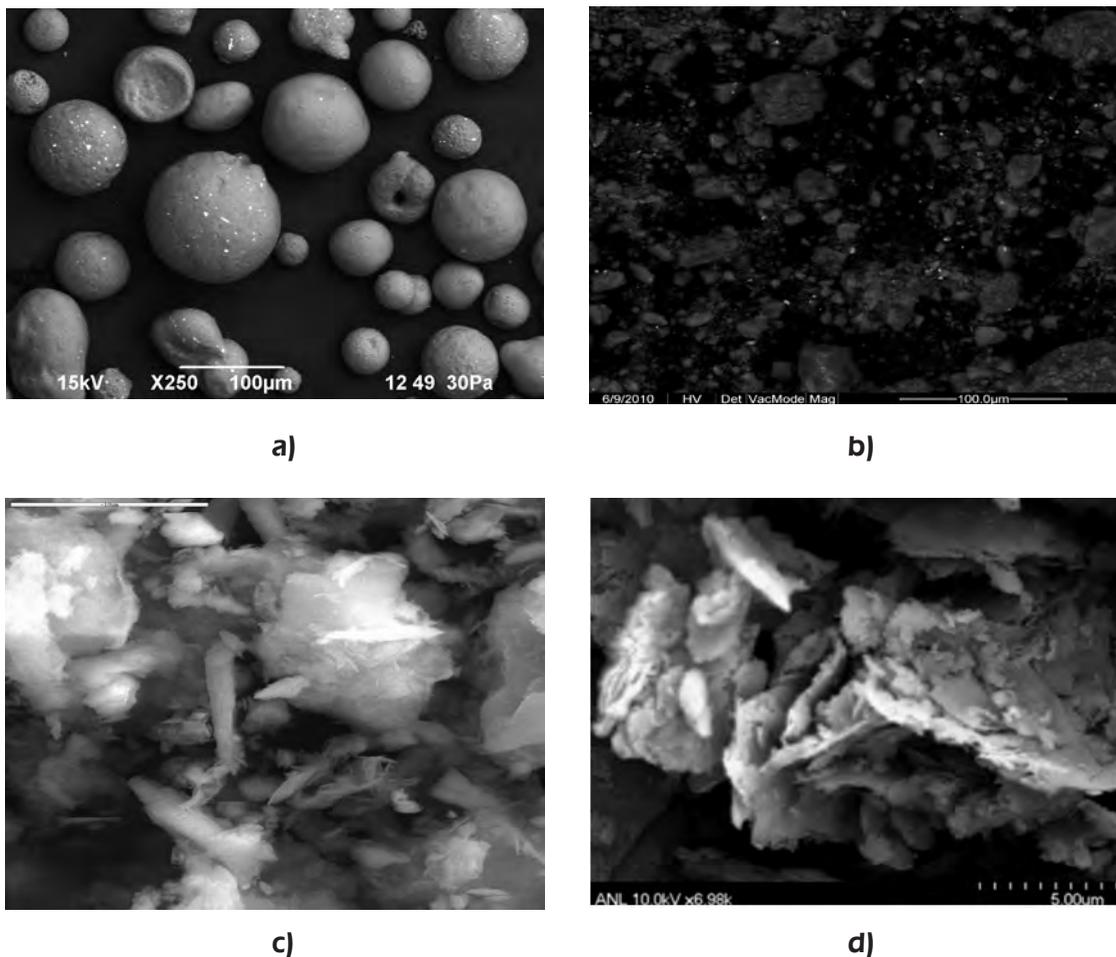


Figura 2. Imágenes SEM mostrando a) una vista general del FCC a 250x; b) Aspecto del FCC después de la molienda; c) y d) Microestructura de MK.

Las muestras de MK y FCC, también fueron caracterizadas por espectroscopía de Infrarrojo FTIR-ATR, en un equipo Spectrum 100 de Perkin Elmer, en el rango de longitudes de onda de 650 a 4.000 cm^{-1} ; en la Figura 3, se presentan las gráficas correspondientes a la zona 600 a 1.400 cm^{-1} . Se observa en cada caso, dos bandas ubicadas en 1.055 y 792 cm^{-1} . La primera, de mayor intensidad, puede ser atribuida a las vibraciones de estiramiento asimétrico del enlace T-O (T= Si y/o Al), mientras que

la banda ubicada cerca de 792 cm^{-1} , se atribuye a enlaces Al-O bien de tetraedros u octaedros distorsionados y a las vibraciones de estiramiento simétrico del enlace Si-O-Si ó Si-O-Al [31-33].

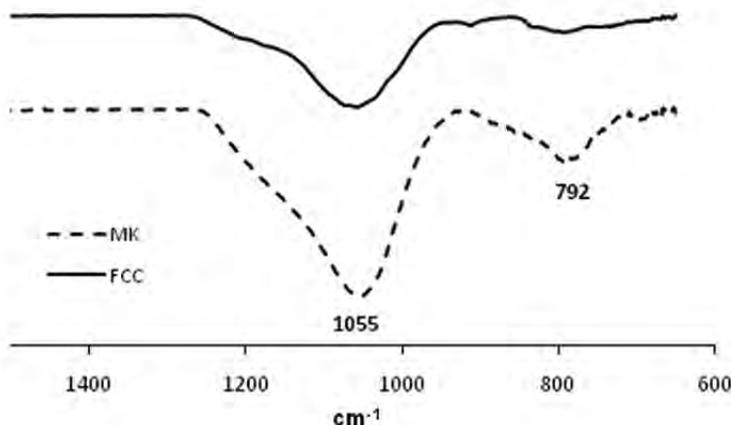


Figura 3. Espectro Infrarrojo de MK y FCC

1.2. ELABORACIÓN DE MUESTRAS Y ENSAYOS REALIZADOS

Se elaboraron pastas de OPC adicionadas con el residuo FCC en porcentajes de 0% (pasta de referencia), 10 y 20%, con respecto de la cantidad de cemento, con una relación agua/cementante (a/C), de 0.3. Para el caso del MK, se elaboraron pastas al 10 y 20% de adición, con una relación a/C de 0.45; las relaciones agua/cementante fueron tomadas a partir del ensayo de consistencia normal (norma NTC 110); en este caso, se presentó mayor demanda de agua para las muestras adicionadas con MK. Las pastas fueron curadas a las edades de 7 y 28 días, a una temperatura de 25°C y una humedad relativa del 95%. Al cumplir el tiempo de curado, las pastas fueron molidas y sometidas a un proceso de congelamiento con acetona y etanol, para detener su proceso de hidratación. La evaluación del proceso de hidratación se realizó aplicando la técnica de Termogravimetría Diferencial (DTG), y la técnica de Difracción de Rayos X (DRX).

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1 ANÁLISIS POR TERMOGRAVIMETRÍA DIFERENCIAL (DTG)

En el ensayo por DTG, se utilizó un equipo de análisis termogravimétrico marca TA Instruments SDT Q600, a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, en una atmósfera de nitrógeno, un flujo de $100\text{ ml}/\text{min}$, en un crisol de alumina. En la Figura 4, se presentan las gráficas para 7 y 28 días de curado, respectivamente.

En general, se aprecian cuatro picos: el pico número 1, ubicado a una temperatura entre 115-120° C, corresponde a la deshidratación del silicato cálcico hidratado (CSH), y se solapa con el pico 2 (100-180° C), este último correspondiente a la ettringita. El pico 3 (180-240° C) se atribuye a la presencia de los aluminatos cálcicos hidratados (CAH), y los silicoaluminatos cálcicos hidratados (CASH). Finalmente, el pico 4 corresponde a la deshidroxilación de la portlandita [20-22]. Este último disminuye con la presencia de la adición (FCC, MK), y a medida que aumenta el porcentaje de la misma (FCC: Figuras 4a y 4c) lo cual refleja un consumo en el hidróxido de calcio y por ende, una actividad puzolánica importante para ambos materiales. A partir de las gráficas, se puede afirmar que los productos de hidratación de las pastas adicionadas con FCC son muy similares a los reportados por la reacción entre un metacaolín y un cemento Pórtland; lo anterior coincide con otras investigaciones [20-22].

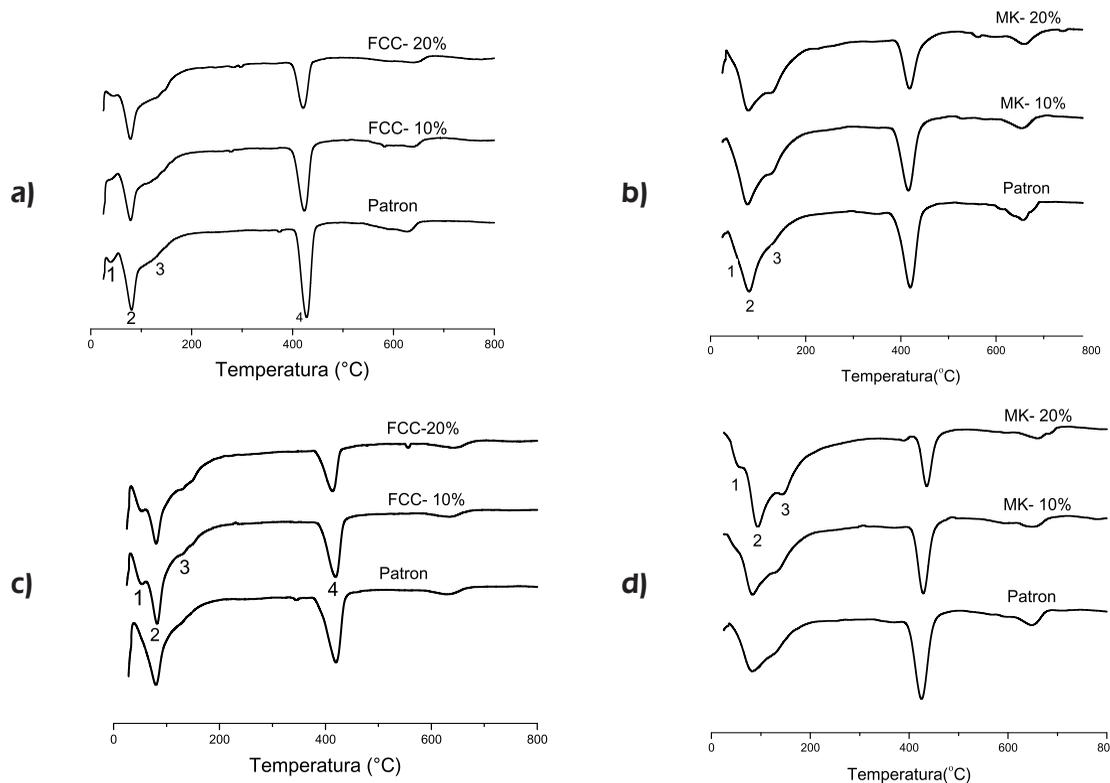


Figura 4. Gráficas de DTG para las pastas de OPC adicionadas con FCC y MK: a) y b) 7 días de curado; c) y d) 28 días de curado

2.2 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El ensayo de DRX se realizó en un Difractómetro de polvo RX Rigaku R-INT 2200. En la Figura 5, se presentan las gráficas correspondientes para una edad de curado de 28 días. En general, en todas las pastas evaluadas se encuentran silicatos tricálcicos y bicálcicos procedentes del cemento

sin hidratar. Como productos de hidratación, se encontraron los aluminatos cálcicos hidratados, la ettringita y la portlandita. En este ensayo, lo mismo que en el ensayo anterior DTG, se evidenció la disminución del contenido de portlandita.

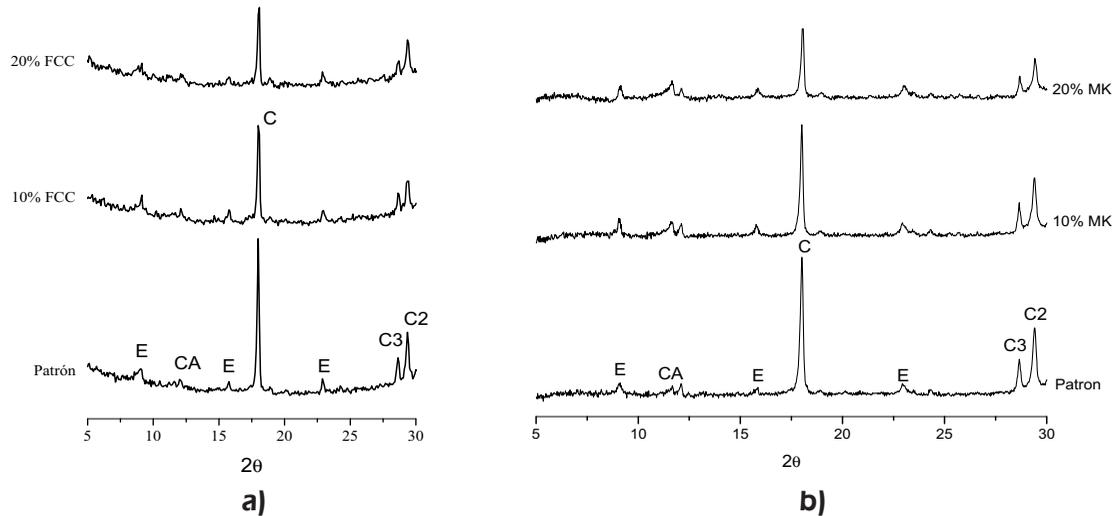


Figura 5. Gráficas de DRX para las pastas adicionadas a 28 días de curado. a) FCC, b) MK. E: Ettringita, CA: CAH10, C: Ca(OH)₂, C3: Silicato tricálcico, C2: Silicato bicálcico.

3. CONCLUSIONES

A partir de los resultados, se concluyó que el residuo de catalizador de craqueo catalítico evaluado, presenta una alta reactividad que se vio reflejada en el consumo del hidróxido de calcio proveniente de la hidratación del cemento; este comportamiento mejoró con el porcentaje de adición y el tiempo de curado.

En la evaluación del proceso de hidratación del FCC con cemento, se encontraron como principales productos el gel de CSH, la ettringita, el CAH y el CASH, componentes similares a los reportados en el sistema MK-Cemento.

Con los resultados obtenidos, se comprobó la efectividad puzolánica del residuo FCC, lo cual corrobora las ventajas de su aplicación en morteros y concretos.

Es importante anotar, que la utilización de este material tiene un efecto ambiental doble, debido a la posible disminución en el consumo de cemento y el uso que se le puede dar a un residuo industrial, que en la actualidad está siendo dispuesto en rellenos. En especial para Colombia, esta aplicación es importante, al permitir la valorización de este residuo industrial y su potencial aplicación en el sector de la construcción.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Gary J.H., y Handwerk G., (2003). Refino de Petróleo. Reverté, Barcelona. 392 p.
- [2] Soriano M.L., (2007). Nuevas aportaciones en el desarrollo de materiales cementantes con residuo de catalizador de craqueo catalítico (FCC); Trabajo de grado (Doctorado). Universidad Politécnica de Valencia; Departamento de Ingeniería de la Construcción y de Proyectos de Ingeniería Civil. España, 384 p.
- [3] Payá J., Monzó J., and Borrachero M., (2001). Physical, chemical and mechanical properties of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) blended cements. En: Cement and Concrete Research, Vol. 31, pp. 57-61.
- [4] Antiohos S.K., Chouliar E., and Tsimas S., (2006). Re-use of spent catalyst from oil-cracking refineries as supplementary cementing material. En: China Particuology, Vol. 4 (2), pp. 73-76.
- [5] Torres J., Baquero E., and Silva A., (2009). Evaluación de la actividad puzolánica de un residuo de la industria del petróleo. En: Revista Dyna, Año 76. Vol. 158, pp. 49-53.
- [6] Trochez J., Torres J., y Mejía de Gutiérrez R., (2010). Estudio de la hidratación de pastas de cemento adicionadas con catalizador de craqueo catalítico usado (FCC) de una refinería colombiana. En: Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, Vol. 55, pp. 26-34.
- [7] Shvarzman A. et al., (2003). The effect of dehydroxilation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. En: Cement and Concrete Research, Vol. 33, pp. 405-416.
- [8] Rahier H., Wullaert B., and Van Mele B., (2000). Influence of the degree of dehydroxilation of Kaolinite on the properties of aluminosilicate glasses. En: Thermal Analysis Calorimetry, Vol. 62, pp. 417-427.
- [9] Mejía de Gutiérrez R., Torres J., y Guerrero C.E., (2004). Análisis del proceso térmico de producción de una puzolana. En: Materiales de Construcción, Vol. 54 (274), pp. 65-72.
- [10] Torres J., Mejía de Gutiérrez R., y Puertas F., (2007). Efecto de la temperatura de tratamiento de un caolín en la permeabilidad a cloruros de morteros adicionados. En: Materiales de Construcción, Vol. 57 (285), pp. 35-43.
- [11] Mejía de Gutiérrez R., Torres J., Vizcayno C., and Castello R., (2008). Influence of the calcination temperature of kaolin on the mechanical properties of blended mortars and concretes. En: Clay Minerals, Vol. 43, pp. 177-183.

- [12] Batis G., Pantazopoulou P., Tsviliis S., and Badogiannis E., (2005). The effect of metakaolin on the corrosion behaviour of cement mortars. En: *Cement and Concrete Composites*, Vol. 27, pp. 125-130.
- [13] Courard L. et al., (2003). Durability of mortars modified with metakaolin. En: *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, pp. 1473-1479.
- [14] Frías M., and Cabrera J., (2000). Pore size distribution and degree of hydration of metakaolin-cement pastes. En: *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, pp. 561-569.
- [15] Mejía de Gutiérrez R., Delvasto S., y Talero R., (2000). Una nueva puzolana para materiales cementicios de elevadas prestaciones. En: *Materiales de Construcción*, Vol. 50 (260), pp. 5-12.
- [16] Poon C., Azhar S., Anson M., and Wong Y., (2003). Performance of metakaolin concrete at elevated temperatures. En: *Cement and Concrete Composites*, Vol. 25, pp. 83-89.
- [17] Razak H.A., and Wong H.S., (2005). Strength estimation model for high-strength concrete incorporating metakaolin and silica fume. En: *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, pp. 688-695.
- [18] Boddy A., Hooton R.D., and Gruber K.A., (2001). Long-Term Testing of the Chloride-penetration Resistance of Concrete Containing High-Reactivity Metakaolin. En: *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, pp. 759-765.
- [19] Asbridge A.H., Chadbourn G.A., and Page C.L., (2001). Effects of Metakaolin and the Interfacial Zone on the Diffusion on chloride ions through Cement Mortars. En: *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, pp. 1567-1572.
- [20] Payá J., Monzó J., Borrachero M., and Velázquez S., (2004). Chemical activation of pozzolanic reaction of fluid catalytic cracking residue (FC3R) in lime pastes: thermal analysis. En: *Advances in Cement Research*, Vol. 19, pp. 123-130.
- [21] Payá J., Monzó J., Borrachero M., Velázquez S., (2007). The chemical activation of pozzolanic reaction of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) in lime pastes. En: *Advances in Cement Research*, Vol. 19, pp. 9-16.
- [22] Payá J., Monzó J., Borrachero M., and Velázquez S., (2003). Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R), Thermogravimetric analysis studies on FC3R-Portland cement pastes. En: *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, pp. 603-609.
- [23] Massazza F., (1993). Pozzolanic cements. En: *Cement and Concrete Composites*, Vol. 15, pp. 185-214.

- [24] Frías M., and Cabrera J., (2001). Influence of MK on the Reaction Kinetics in MK/lime and Mk-blended cement systems at 20°C. En: Cement and Concrete Research, Vol. 31, pp. 519-527.
- [25] Murat M., (1983). Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. I. Preliminary investigation on metakaolinite. En: Cement and Concrete Research, Vol. 13 (2), pp. 259-266.
- [26] Torres J., Mejía de Gutiérrez R., Castelló R., y Vizcayno C., (2008). Proceso de hidratación de pastas de OPC adicionadas con caolín tratado térmicamente. En: Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, Vol. 43, pp. 77-85.
- [27] Nan S., Hung-Yuan F., Zong-Huei Ch., and Fu-Shung L., (2000). Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution. En: Cement and Concrete Research, Vol. 30, pp. 1773-1783.
- [28] Yun-Sheng T., Chen-Lin H., and Kung-Chung H., (2005). The pozzolanic activity of a calcined waste FCC catalyst and its effect on the compressive strength of cementitious materials. En: Cement and Concrete Research, Vol. 35, pp. 782-787.
- [29] Falabella E., (1993). Papel das Zeolitas em Catalizadores de Craqueamiento. En: Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, CYTED. Catalizadores y Absorbentes. Tamices Moleculares. Primer Curso Iberoamericano. Subprograma V. Red Temática VA.
- [30] Kakali G, Perraki T., Tsvilis S., and Badogiannis E. J., (2001). Thermal treatment of kaolin: the effect of mineralogy on the pozzolanic activity. En: Applied Clay Science, Vol. 20, pp. 73-80.
- [31] Lee W.K.W., y Van Deventer J.S.J, (2003). Use of infrared Spectroscopy to study Geopolimerization of heterogeneous Amorphous Aluminosilicates. Langmuir. Vol. 19, pp 8726-8734.
- [32] Rahier H., Wullaert B., and Van Mele B., (2000). Influence of the degree of dehydroxilation of Kaolinite on the properties of aluminosilicate glasses. En: Journal Thermal Analysis Calorimetry, Vol. 62, pp. 417-427.
- [33] Prud'homme E., Michaud P., Joussein E., Peyratout C., Smith A., and Rossignol S., (2011). *In situ* inorganic foams prepared from various clays at low temperature. En: Applied Clay Science, Vol. 51, pp. 15-22.

