



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICAS

“Síntesis y Caracterización de la Cinética de la Reacción, Propiedades de Resistencia Mecánica y Conductividad Térmica de un Geopolímero formado por Activación Alcalina de Zeolita Natural Ecuatoriana como un material aislante térmico”.

TESIS DE GRADO

Previa la obtención del Título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presentado por:

ROBERTO EDUARDO MURILLO ALARCÓN
ANDREA ELIZABETH GAVILANES TRIVIÑO

GUAYAQUIL - ECUADOR

2014

AGRADECIMIENTO

A Dios, por la fortaleza que me ha dado en cada una de las etapas de mi vida y en especial en la que estoy culminando. A mis padres Roberto y Elizabeth, por ser mi ejemplo de esfuerzo total y superación constante.

A nuestros tutores Dr. Haci Baykara, Dr. Mauricio Cornejo y Dra. Cecilia Paredes por el apoyo incondicional durante el desarrollo de esta tesis. A todos los que conforman el Laboratorio de Ensayos Metrológicos y Materiales (LEMAT), el Laboratorio de Suelos y Rocas y el Laboratorio de Mineralurgia de la FICT, el Laboratorio de Transferencia de Calor de la EPN, por las facilidades brindadas durante las distintas fases de este estudio. A todos los que han sido parte de este logro.

Roberto E. Murillo Alarcón

AGRADECIMIENTO

A Dios por ser mi guía durante la etapa universitaria. A mi familia por haber sido el mensaje de aliento y esperanza en las épocas difíciles. A mis amigos quienes llenaron de experiencias enriquecedoras mi juventud. A mis tutores de tesis Dr. Haci Baykara, Dr. Mauricio Cornejo y Dra. Cecilia Paredes por sus conocimientos y apoyo para que haya sido posible la realización de la tesis. Al personal del Laboratorio de Ensayos Metrológicos y Materiales (LEMAT), del Laboratorio de Suelos y Rocas y del Laboratorio de Mineralurgia de FICT, del Laboratorio de Transferencia de Calor de la EPN, por haber facilitado los equipos para llevar a cabo el estudio.

Andrea E. Gavilanes Triviño

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a mis
padres Roberto y Elizabeth y mi
hermana Eliana.

“Reza como si todo dependiera de
Dios. Trabaja como si todo dependiera
de ti”. -San Agustín

Roberto E. Murillo Alarcón

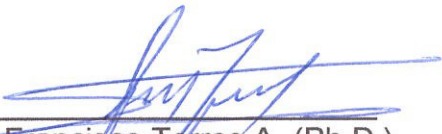
DEDICATORIA

A Dios, a mis padres y a mi hermano.

“No podemos hacer grandes cosas,
pero sí cosas pequeñas con un gran
amor”. -Madre Teresa de Calcuta.

Andrea E. Gavilanes Triviño

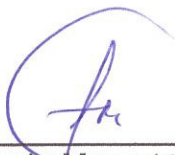
TRIBUNAL DE GRADUACIÓN



Dr. Francisco Torres A. (Ph.D.)
PRESIDENTE



Dr. Haci Baykara (Ph.D.)
DIRECTOR DE TESIS



Dr. Fernando Morante C. (Ph.D.)
VOCAL PRINCIPAL

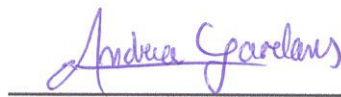
DECLARACIÓN EXPRESA

“La responsabilidad del contenido de esta Tesis de Grado, nos corresponde exclusivamente; y el patrimonio intelectual de la misma a la ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL”

(Reglamento de Graduación de la ESPOL)



Roberto E. Murillo Alarcón



Andrea E. Gavilanes Triviño

RESUMEN

A nivel mundial, dos de los problemas más importantes que se han relacionado con los cambios climáticos son el desperdicio de energía y la generación de CO₂ en todos los procesos productivos. Afortunadamente, el aislamiento térmico ha sido la solución para reducir la pérdida de energía. No obstante, ciertos materiales destinados a este tipo de aplicación como el asbesto, ha sido clasificado como un cancerígeno humano reconocido por el Departamento de Salud y Servicios Humanos de los Estados Unidos, por la Oficina de Protección Ambiental y por la Oficina Internacional para la Investigación del Cáncer.

Adicionalmente, las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera en el área de la construcción por los procesos de calcinación de cemento ordinario Portland (OPC) son muy altas, solamente en el año 2007 las empresas cementeras que pertenecen al proyecto Getting the Numbers Right (GNR) produjeron 567.000.000 toneladas de CO₂, y de forma general, este gas tiene alrededor del 57% de actuación en el efecto invernadero.

Por lo tanto, el desarrollo de nuevos materiales que sean las soluciones a los problemas antes mencionados, es un desafío de la ciencia y en este estudio se plantea a los geopolímeros como compuestos que pueden tener las

características y propiedades adecuadas para utilizarlo como material de aislamiento térmico y construcción.

Los geopolímeros son materiales amorfos formados por aluminosilicatos tridimensionales, los cuales son derivados de la reacción de geopolimerización. Este proceso es exotérmico y es llevado a cabo mediante oligómeros (dímeros, trímeros, etc.) que son activados alcalinamente, los cuales proveen la estructura macromolecular y tridimensional. Por lo que, este trabajo tiene como objetivo sintetizar y analizar muestras de geopolímeros formados por activación alcalina de zeolita ecuatoriana, a través de la medición de compresión mecánica, conductividad térmica y cinética de la reacción de geopolimerización, para usarlos como material de aislamiento térmico y construcción.

Para desarrollar el estudio, primero se realizó una revisión preliminar de publicaciones de artículos científicos y libros relacionados al tema. Luego, se llevó a cabo la preparación de la materia prima precursora (zeolita), este proceso incluyó la molienda, tamizado y tratamiento térmico. Después, se sintetizaron los geopolímeros para determinar la óptima composición, en función de la compresión mecánica y la trabajabilidad, y se analizaron cuatro efectos: hidróxido de sodio, silicato de sodio, hidróxido de calcio y temperatura. Como resultado, se obtuvo que la muestra CH5 es la óptima, alcanzando una compresión mecánica de 9.58 MPa., su composición

corresponde a las siguientes condiciones: solución 10 M NaOH, razón de 0.5 de $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ al 3.0% de masa de la cantidad de zeolita y temperatura de curado a 60 °C por 24 horas

De forma adicional, se sintetizaron geopolímeros fomezados bajo las condiciones de la óptima composición y se adicionó peróxido de hidrógeno como agente fomezante. A estos compuestos se determinó la conductividad térmica, cuyo valor promedio obtenido fue 0.28 W/m°C. Aunque, no se lo pueda considerar como un aislante térmico, se recomienda realizar estudios futuros para determinar los parámetros, en donde este material presente una menor conductividad térmica.

Una vez preparadas las muestras, cada una fue caracterizada según el análisis por difracción de Rayos X, donde se observó que las fases cristalinas presentes en la zeolita (mordenita, analcima, cuarzo) disminuyeron y su fase amorfa aumentó al formar los geopolímeros. Adicionalmente, por el ensayo de termogravimetría se determinó que la mayor pérdida de masa se debe a la evaporación de agua libre que se da en el intervalo de 40-100°C. También, se realizó el análisis FT-IR, donde las principales vibraciones se encuentran directamente asociadas a flexiones y estiramientos, simétricos y asimétricos, de grupos funcionales pertenecientes a las fases cristalinas y amorfas: Si-O-Si, O-Si-O, Al-O-Si.

De forma adicional, se utilizó el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) para analizar la morfología de los compuestos obtenidos, donde se muestran detalles de la fase amorfa formada mediante el proceso de geopolimerización y posibles formaciones de carbonatos. Además, se obtuvo que las densidades de todas las muestras son menores que la zeolita, debido a que los poros de los geopolímeros ocupan mayor volumen que en la materia precursora.

Finalmente, se llevó a cabo el estudio de la cinética de reacción a través de la Difracción de Rayos X In Situ, obteniéndose que el decaimiento en la concentración de la Mordenita sigue un modelo de primer orden con una constante cinética de reacción de $0,00305 \text{ h}^{-1}$.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	I
ÍNDICE GENERAL	V
ABREVIATURAS	VII
SIMBOLOGÍA	IX
ÍNDICE DE TABLAS	XII
ÍNDICE DE FIGURAS	XV
ÍNDICE DE ECUACIONES	XXII
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1	
1. INFORMACIÓN GENERAL	2
1.1 Preámbulo	2
1.2 Planteamiento del Problema	4
1.3 Justificación	9
1.4 Hipótesis y Operacionalización de la Hipótesis	10
1.5 Objetivos	12
1.6 Diseño de la Investigación	13
CAPÍTULO 2	
2. MARCO TEÓRICO	16
2.1 Zeolitas	16
2.2 Geopolímeros	20
2.3 Geopolimerización	27
2.4 Cinética de la Reacción	29
2.5 Activación Alcalina	41
2.6 Conductividad Térmica	45
2.7 Aislantes Térmicos	51
2.8 Propiedades Mecánicas	53
CAPÍTULO 3	
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	59
3.1 Optimización de los Activadores Alcalinos y Temperatura de Curado	59
3.2 Estudio de la Conductividad Térmica de un Geopolímero Fomizado	68

3.3	Estudio de la Cinética de la Reacción de Geopolimerización	73
3.4	Caracterización de los Geopolímeros Sintetizados	74

CAPÍTULO 4

4.	RESULTADOS Y DISCUSIONES	85
4.1	Optimización de Composición	85
4.2	Caracterización de Geopolímeros	93
4.3	Cinética de la reacción (DRX In-Situ)	116
4.4	Conductividad Térmica	119

CAPÍTULO 5

5.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	122
5.1	Conclusiones	122
5.2	Recomendaciones	126

ANEXOS

BIBLIOGRAFÍA

ABREVIATURAS

IARC	Agencia Internacional de la Investigación en Cáncer
ASTM	American Society for Testing and Materials
TGA-DSC	Analizador Termogravimétrico-Calorimetría de Barrido Diferencial
θ	Ángulo
ATR-FTIR	Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy
CH	Calcium Hydroxide
OPC	Cemento Ordinario Portland
XRD	Difractometría de Rayos “X”
EDXRD	Energía Dispersiva Difracción de Rayos “X”
ESPOL	Escuela Superior Politécnica del Litoral
GEOP	Geopolímero Optimizado
GNR	Getting the Numbers Right
Gwh	Gigavatio hora
GIA	Global Industry Analysts
PAHs	Hidrocarburos Aromáticos Poli-cíclicos
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
ESEM	Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental
ISO	Organización Internacional de Normalización

PNCA	Plan Nacional de la Calidad de Aire
SH	Sodium Hydroxide
SS	Sodium Silicate
UE	Unión Europea

SIMBOLOGÍA

A	Absorbancia
A	Área
x	Avance de Reacción
cm	Centímetros
ϵ	Coeficiente de Absorción Molar
ν	Coeficiente de Poisson
r^2	Coeficiente de Relación
c	Concentración de la Muestra
M	Concentración Molar
k	Conductividad Térmica
R	Constante de los Gases Ideales
k	Constante de Velocidad de Reacción
dn_P	Diferencial de Concentración de Producto
dn_R	Diferencial de Concentración de Reactivo
dt	Diferencial de Tiempo
E	Energía de Activación
Ca-Al-Si	Enlace Calcio, Aluminio y Silicio
σ	Esfuerzo
k_0	Factor pre-exponencial
Q	Flujo de Calor
F	Fuerza - carga

FG	Geopolímero Fomizado
$-dT/dx$	Gradiente de Temperatura
$^{\circ}\text{C}$	Grados Centígrados
g	Gramos
h	Horas
I_o	Intensidad de la luz incidente
I_t	Intensidad de la luz transmitida
K	Kelvin
KV	Kilovoltio
L	Litro
λ	Longitud de Onda
l	longitud recorrida por la luz al atravesar la muestra
m	Metro
μm	Micro-metro
pm	Pico metro
mA	Miliamperio
ml	Mililitros
min	Minutos
MPa	Mega Pascal
E	Módulo de Young
ν	Número de Onda
α	Orden de Reacción Componente A
β	Orden de Reacción Componente B

w/w	Peso/peso
w/v	Peso/volumen
%	Porcentaje
pH	Potencial de Hidrógeno
rpm	Rotaciones por Minuto
T	Temperatura
Th	Theta
bar	Unidad de Presión
n	Valencia
rj	Velocidad de reacción
V	Voltaje
W	Watts

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Operacionalización de la hipótesis	11
Tabla 2.1	Comparación de la dureza y gravedad específica de las zeolitas con el Cuarzo y Feldespatos	18
Tabla 3.1	Composición de los Activadores Alcalinos: Efecto Hidróxido de Sodio. (Concentración de Hidróxido de Sodio en base Molar. Concentración de Hidróxido de Calcio expresada en porcentaje)	66
Tabla 3.2	Composición de los Activadores Alcalinos: Efecto Silicato de Sodio. (Concentración de Hidróxido de Sodio en base Molar. Concentración de Hidróxido de Calcio expresada en porcentaje)	67
Tabla 3.3	Composición de los Activadores Alcalinos: Efecto Hidróxido de Calcio. (Concentración de Hidróxido de Sodio en base Molar. Concentración de Hidróxido de Calcio expresada en porcentaje)	67
Tabla 4.1	Compresión mecánica del efecto hidróxido de sodio en MPa	86
Tabla 4.2	Compresión mecánica del efecto silicato de sodio en MPa	88
Tabla 4.3	Compresión mecánica del efecto hidróxido de calcio en MPa	90
Tabla 4.4	Compresión mecánica del efecto de temperatura en MPa	92
Tabla 4.5	Densidad de zeolita y geopolímeros sintetizados en g/cm ³	94
Tabla 4.6	Resultados cuantitativos DRX de la zeolita natural.	96

Tabla 4.7	Resultados cuantitativos DRX de la composición de los geopolímeros del efecto de Hidróxido de Sodio (%)	98
Tabla 4.8	Resultados cuantitativos DRX de la composición de los geopolímeros del efecto de Silicato de Sodio (%)	98
Tabla 4.9	Resultados cuantitativos DRX de la composición de los geopolímeros del efecto de Hidróxido de Calcio (%)	98
Tabla 4.10	Resultados cuantitativos DRX de la composición de los geopolímeros del efecto de la temperatura de curado (%)	99
Tabla 4.11	Resultados cuantitativos DRX del Geopolímero Fomizado (FG).	99
Tabla 4.12	Pérdida de masa de la zeolita y del efecto del hidróxido de sodio en porcentaje	104
Tabla 4.13	Pérdida de masa del efecto del silicato de sodio en porcentaje	105
Tabla 4.14	Pérdida de masa del efecto del hidróxido de calcio en porcentaje	106
Tabla 4.15	Pérdida de masa del efecto de la temperatura de curado en porcentaje	107
Tabla 4.16	Pérdida de masa del geopolímero fomizado	108
Tabla 4.17	Interpretación Cualitativa de los Espectros Infrarrojos de la zeolita natural	108
Tabla 4.18	Interpretación Cualitativa de los Espectros Infrarrojos del Estudio del Efecto del Hidróxido de Sodio	109
Tabla 4.19	Interpretación Cualitativa de los Espectros Infrarrojos del Estudio del Efecto del Silicato de Sodio	110
Tabla 4.20	Interpretación Cualitativa de los Espectros Infrarrojos del Estudio del Efecto del Hidróxido	110

de Calcio

Tabla 4.21	Interpretación Cualitativa de los Espectros Infrarrojos del Estudio del Efecto de la Temperatura de Curado	111
Tabla 4.22	Interpretación Cualitativa del Espectro Infrarrojo del geopolímero fomizado	112
Tabla 4.23	Dimensiones de cilindros para el cálculo de conductividad térmica en metros	120
Tabla 4.24	Temperaturas y diferencia de temperaturas en estado estacionario durante el ensayo de conductividad térmica en °C	120
Tabla 4.25	Coeficientes de convección y conductividades térmicas obtenidos	120
Tabla 4.26	Conductividades térmicas de geopolímero fomizado y materiales aislantes típicamente empleados (W/m K)	121

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Demanda anual de energía eléctrica a nivel nacional por grupo de consumo.	5
Figura 1.2	Emisiones globales de dióxido de carbono de combustibles fósiles 1990-2030.	7
Figura 1.3	Diagrama de las fases del estudio.	15
Figura 2.1	Representación General de la estructura de las zeolitas.	19
Figura 2.2	(a), (b), (c) y (d). Modelos de los anillos formados por en estructuras de zeolitas.	20
Figura 2.3	Silano (SiH_4), aislado en 1912 por al Químico Alemán Alfred Stock.	21
Figura 2.4	a) Polisilano; b) Polietileno.	22
Figura 2.5	Reacciones en serie, reacciones en paralelo y esquemas complicados.	30
Figura 2.6	Variación de la concentración con respecto al tiempo.	35
Figura 3.1	Estufa MEMMERT: Secado de Zeolita Natural.	60
Figura 3.2	Trituradora de Rodillos.	60
Figura 3.3	Molino de Discos.	60
Figura 3.4	Tamizador Haver & Boecker Tyler y Tamices	61
Figura 3.5	Balanza Analítica SHIMADZU AX200.	62
Figura 3.6	Activadores Alcalinos y matraces volumétricos utilizados.	63
Figura 3.7	Mezclador mecánico tipo HOBART modelo N-50.	64
Figura 3.8	Moldes utilizados de acuerdo con la norma ASTM C109/ C109M – 07.	65
Figura 3.9	Mesa de flujo SOILTEST.	65
Figura 3.10	Geopolímeros luego del curado por 24 horas.	66
Figura 3.11	Máquina de Ensayos Universales SHIMADZU UTM-600KN.	68
Figura 3.12	Agitador mecánico Ika Labortechnik modelo RW20DZ.	69
Figura 3.13	Moldes utilizados para geopolímeros	70

	Fomizados.	
Figura 3.14	Geopolímeros Fomizados después del proceso de curado.	71
Figura 3.15	Equipo para determinación de la conductividad térmica en materiales aislantes.	71
Figura 3.16	Balanza para determinación de densidad Mettler Toledo XP205.	74
Figura 3.17	Difractómetro de Rayos X marca PANalytical modelo Xpert Data.	77
Figura 3.18	Espectrómetro infrarrojo de marca Perkin Elmer modelo Spectrum 100.	79
Figura 3.19	Analizador Térmico Simultáneo SDT marca TA® modelo Q600.	80
Figura 3.20	Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) marca FEI modelo Quantum 200.	82
Figura 3.21	Materiales empleados en la preparación de la muestra para el análisis del SEM.	83
Figura 3.22	Equipo de recubrimiento de platino marca EMITECH.	84
Figura 4.1	Compresión mecánica del efecto hidróxido de sodio en MPa.	87
Figura 4.2	Compresión mecánica del efecto silicato de sodio en MPa.	89
Figura 4.3	Compresión mecánica del efecto hidróxido de calcio en MPa.	91
Figura 4.4	Compresión mecánica del efecto de temperatura en MPa.	93
Figura 4.5	Logaritmo Natural de la Intensidad Observada Vs. El Tiempo de Reacción.	117
Figura 4.6	Avance de la Reacción Vs. El Tiempo de Reacción.	118
Figura A.1	Curvas de compresión Mecánica efecto Hidróxido de Sodio.	
Figura A.2	Curvas de compresión Mecánica efecto Silicato de Sodio.	
Figura A.3	Curvas de compresión Mecánica efecto Hidróxido de Calcio.	
Figura A.4	Curvas de compresión Mecánica efecto de la temperatura de curado.	

Figura A.5	Análisis de Difractometría de Cuantitativo de la zeolita natural.	Rayos	X
Figura A.6	Análisis de Difractometría de Cuantitativo de Geopolímero SH1.	Rayos	X
Figura A.7	Análisis de Difractometría de Cuantitativo de Geopolímero SH2.	Rayos	X
Figura A.8	Análisis de Difractometría de Cuantitativo de Geopolímero SH3.	Rayos	X
Figura A.9	Análisis de Difractometría de Cuantitativo de Geopolímero SH4.	Rayos	X
Figura A.10	Análisis de Difractometría de Cuantitativo de Geopolímero SH5.	Rayos	X
Figura A.11	Análisis de Difractometría de Cuantitativo de Geopolímero SH6.	Rayos	X
Figura A.12	Análisis de Difractometría de Cuantitativo de Geopolímero SS1.	Rayos	X
Figura A.13	Análisis de Difractometría de Cuantitativo de Geopolímero SS2.	Rayos	X
Figura A.14	Análisis de Difractometría de Cuantitativo de Geopolímero SS3.	Rayos	X
Figura A.15	Análisis de Difractometría de Cuantitativo de Geopolímero SS4.	Rayos	X
Figura A.16	Análisis de Difractometría de Cuantitativo de Geopolímero SS6.	Rayos	X
Figura A.17	Análisis de Difractometría de Cuantitativo de Geopolímero CH2.	Rayos	X
Figura A.18	Análisis de Difractometría de Cuantitativo de Geopolímero CH3.	Rayos	X
Figura A.19	Análisis de Difractometría de Cuantitativo de Geopolímero CH4.	Rayos	X
Figura A.20	Análisis de Difractometría de Cuantitativo de Geopolímero CH5.	Rayos	X
Figura A.21	Análisis de Difractometría de Cuantitativo de Geopolímero CH6.	Rayos	X
Figura A.22	Análisis de Difractometría de Cuantitativo de Geopolímero CH7.	Rayos	X
Figura A.23	Análisis de Difractometría de Cuantitativo de Geopolímero GEOP T23.5.	Rayos	X

- Figura A.24 Análisis de Difractometría de Rayos X Cuantitativo de Geopolímero GEOP T40.
- Figura A.25 Análisis de Difractometría de Rayos X Cuantitativo de Geopolímero GEOP T50.
- Figura A.26 Análisis de Difractometría de Rayos X Cuantitativo de Geopolímero GEOP T70.
- Figura A.27 Análisis de Difractometría de Rayos X Cuantitativo de Geopolímero GEOP T80.
- Figura A.28 Análisis de Difractometría de Rayos X Cuantitativo de Geopolímero Fomizado.
- Figura A.29 Difractogramas de comparación entre la zeolita natural y geopolímeros del efecto del Hidróxido de Sodio.
- Figura A.30 Difractogramas de comparación entre la zeolita natural y geopolímeros del efecto del Silicato de Sodio.
- Figura A.31 Difractogramas de comparación entre la zeolita natural y geopolímeros del efecto del Hidróxido de Calcio.
- Figura A.32 Difractogramas de comparación entre la zeolita natural y geopolímeros del efecto de la Temperatura de Curado.
- Figura A.33 Difractogramas de comparación entre la zeolita natural y el geopolímero fomizado para el estudio de la conductividad térmica.
- Figura A.34 Análisis DSC-TGA de zeolita natural.
- Figura A.35 Análisis DSC-TGA de Geopolímero SH1.
- Figura A.36 Análisis DSC-TGA de Geopolímero SH2.
- Figura A.37 Análisis DSC-TGA de Geopolímero SH3.
- Figura A.38 Análisis DSC-TGA de Geopolímero SH4.
- Figura A.39 Análisis DSC-TGA de Geopolímero SH5.
- Figura A.40 Análisis DSC-TGA de Geopolímero SH6.
- Figura A.41 Análisis DSC-TGA de Geopolímero SS1.
- Figura A.42 Análisis DSC-TGA de Geopolímero SS2.
- Figura A.43 Análisis DSC-TGA de Geopolímero SS3.
- Figura A.44 Análisis DSC-TGA de Geopolímero SS4.
- Figura A.45 Análisis DSC-TGA de Geopolímero SS6.
- Figura A.46 Análisis DSC-TGA de Geopolímero CH2.

- Figura A.47 Análisis DSC-TGA de Geopolímero CH3.
- Figura A.48 Análisis DSC-TGA de Geopolímero CH4.
- Figura A.49 Análisis DSC-TGA de Geopolímero CH5.
- Figura A.50 Análisis DSC-TGA de Geopolímero CH6.
- Figura A.51 Análisis DSC-TGA de Geopolímero CH7.
- Figura A.52 Análisis DSC-TGA de Geopolímero GEOP T23.5.
- Figura A.53 Análisis DSC-TGA de Geopolímero GEOP T40.
- Figura A.54 Análisis DSC-TGA de Geopolímero GEOP T50.
- Figura A.55 Análisis DSC-TGA de Geopolímero GEOP T70.
- Figura A.56 Análisis DSC-TGA de Geopolímero GEOP T80.
- Figura A.57 Análisis DSC-TGA de Geopolímero FG
- Figura A.58 Análisis de Espectrometría Infrarroja de zeolita natural.
- Figura A.59 Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero SH1.
- Figura A.60 Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero SH2.
- Figura A.61 Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero SH3.
- Figura A.62 Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero SH4.
- Figura A.63 Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero SH5.
- Figura A.64 Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero SH6.
- Figura A.65 Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero SS1.
- Figura A.66 Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero SS2.
- Figura A.67 Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero SS3.
- Figura A.68 Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero SS4.

Figura A.69	Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero SS6.
Figura A.70	Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero CH2.
Figura A.71	Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero CH3.
Figura A.72	Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero CH4.
Figura A.73	Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero CH5.
Figura A.74	Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero CH6.
Figura A.75	Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero CH7.
Figura A.76	Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero GEOP T23.5.
Figura A.77	Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero GEOP T40.
Figura A.78	Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero GEOP T50.
Figura A.79	Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero GEOP T70.
Figura A.80	Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero GEOP T80.
Figura A.81	Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero Fomizado.
Figura A.82	SEM: Zeolita natural 38um.
Figura A.83	SEM: SH3.
Figura A.84	SEM: SH5.
Figura A.85	SEM: SH6.
Figura A.86	SEM: SS1.
Figura A.87	SEM: SS3.
Figura A.88	SEM: SS6.
Figura A.89	SEM: CH5.
Figura A.90	SEM: CH7.
Figura A.91	SEM: T23.5.
Figura A.92	SEM: T50.
Figura A.93	SEM: Geopolímero Fomizado.

Figura A.94 Figura A.94. Análisis DRX In Situ
Difractogramas 1, 8, 13, 16, 23, 25 y 32.

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 2.1	Velocidad de reacción.	31
Ecuación 2.2	Relación de la velocidad de reacción.	32
Ecuación 2.3	Ley de velocidad.	33
Ecuación 2.4	Ley de velocidad como un modelo de potencia.	33
Ecuación 2.5	Reacción elemental.	34
Ecuación 2.6	Ecuación de Arrhenius.	34
Ecuación 2.7	Ley de Lambert-Beer.	36
Ecuación 2.8	Ley de Bragg.	40
Ecuación 2.9	Ley de Fourier.	47
Ecuación 2.10	Ley de Fourier en estado estacionario.	48
Ecuación 2.11	Conductividad térmica de líquidos.	49
Ecuación 2.12	Ley de Hooke.	54
Ecuación 2.13	Deformación de materiales.	55
Ecuación 2.14	Coeficiente de Poisson.	55
Ecuación 2.15	Relación de la deformación.	56
Ecuación 3.1	Coeficiente de convección del aire.	72
Ecuación 3.2	Conductividad térmica.	73
Ecuación 4.2	Avance de reacción de geopolimerización.	118

INTRODUCCIÓN

El presente estudio tiene como título “Síntesis y Caracterización de la Cinética de la Reacción, Propiedades de Resistencia Mecánica y Conductividad Térmica de Geopolímeros formados por Activación Alcalina de Zeolita Natural Ecuatoriana como un material aislante térmico”. Tiene como objetivo sintetizar y analizar muestras de geopolímeros formados por activación alcalina de zeolita natural ecuatoriana, a través de la medición de compresión mecánica, conductividad térmica y cinética de la reacción de geopolymerización, para usarlos como material de aislamiento térmico y construcción.

Por lo tanto, la tesis de grado se dividió en cinco capítulos. El Capítulo 1 describe la información general requerida para llevar a cabo la investigación, es decir, se detalla el preámbulo, planteamiento del problema, justificación, hipótesis, objetivos y diseño de la investigación. En el Capítulo 2 se realiza una breve descripción de los principales conceptos involucrados en el estudio. Luego, en el Capítulo 3 se presenta el procedimiento experimental tanto del tratamiento de la zeolita natural ecuatoriana, así como, de la síntesis y caracterización de geopolímeros. En el Capítulo 4 se muestran los resultados y las discusiones de los análisis. Finalmente, en el Capítulo 5 se especifican las conclusiones y recomendaciones.

CAPITULO 1

1. INFORMACIÓN GENERAL

1.1 Preámbulo

A nivel mundial, dos de los problemas más importantes que se han relacionado con los cambios climáticos son el desperdicio de energía y la generación de CO₂ en todos los procesos productivos. A medida que los requerimientos de energía son altos, los residuos generados aumentan al mismo tiempo. Afortunadamente, el aislamiento térmico ha sido la solución para reducir la cantidad de energía que se pierde. Estos materiales como la lana mineral, fibra de vidrio y espuma de poliuretano, deben presentar características especiales y propiedades que les permitan tener un comportamiento como aislantes térmicos. Según la aplicación de estos materiales, tienen

que contar con propiedades como alta resistencia mecánica y baja conductividad térmica sin sufrir cambios en su estructura y composición química cuando se exponen a las condiciones de operación [1,2].

En 1940 y 1950, la lana mineral o lana de roca empezaron a superar al amianto en popularidad, porque estos materiales garantizaban que las pérdidas de calor sean las mínimas posibles. Un informe de 1994 de la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer, presenta a la fibra de vidrio como un carcinógeno humano. También, el asbesto ha sido clasificado como un cancerígeno humano reconocido por el Departamento de Salud y Servicios Humanos de los Estados Unidos, por la Oficina de Protección Ambiental y por la Oficina Internacional para la Investigación del Cáncer [3,4].

Sin embargo, las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera en el área de la construcción por los procesos de calcinación de cemento ordinario Portland (OPC) son muy altas, solamente en el año 2007 las empresas cementeras que pertenecen al proyecto Getting the Numbers Right (GNR) produjeron 567 000 000 toneladas de CO₂. Este gas tiene aproximadamente el 57% de actuación sobre el efecto invernadero [5,6].

Uno de los desafíos reales de la ciencia es encontrar nuevos materiales de aislamiento térmico que sirvan a la industria y nuevos materiales de construcción con menores emisiones de CO₂, siendo una solución a este problema el uso de entidades de aluminosilicatos para formar geopolímeros y sus variaciones, que pueden tener las características y propiedades adecuadas para utilizarlo como material de aislamiento térmico y construcción. Los geopolímeros son el producto de la reacción de condensación denominada geopolimerización [7].

1.2 Planteamiento del problema

Actualmente, las industrias independientemente de su actividad han establecido procesos de mejoramiento continuo para todos los aspectos que contribuyen a una producción más eficiente, con la finalidad de obtener mejores características en sus productos a menor costo. Para tal efecto, un factor preponderante es la optimización de la energía que está involucrada intrínsecamente en los procesos, ya que la pérdida de esta contribuye a reducir la eficiencia energética significativamente, solamente el sector industrial consumió 5012.36 Gwh en el año 2012. En la figura 1.1, se presenta la demanda anual de energía eléctrica del país, donde claramente se aprecia lo requerido por el área industrial. La conciencia para llevar

los procesos a un nivel más eficiente tanto energéticamente como ambientalmente ha crecido de forma exponencial. Debido a esto, los requisitos en las propiedades de los materiales aislantes son más rigurosos y detallados [8].

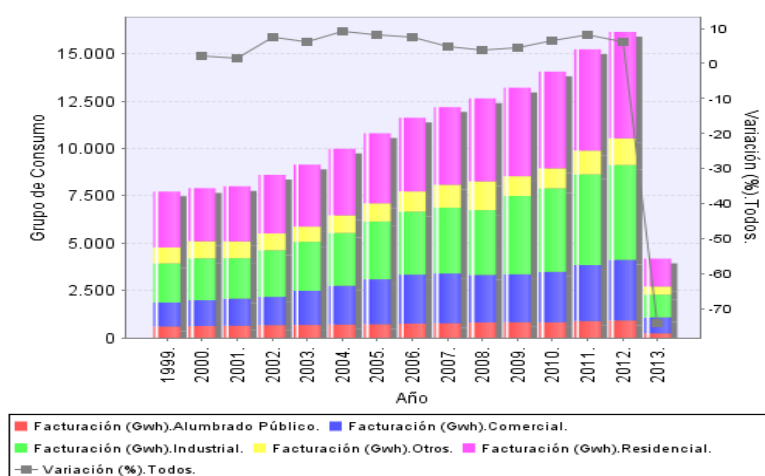


Figura 1.1. Demanda anual de energía eléctrica a nivel nacional por grupo de consumo.

Fuente: Consejo Nacional de Electricidad del Ecuador, 2013 [8].

Como medida de solución a este problema se utilizan materiales aislantes como asbestos, lana mineral o lana de vidrio, que contribuyen a que las pérdidas de calor sean reducidas. Sin embargo, el asbesto ha sido clasificado como un cancerígeno humano reconocido por el Departamento de Salud y Servicios Humanos de los Estados Unidos, por la Oficina de Protección Ambiental y por la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer, ya que cuando se inhalan las fibras de este material, es posible que se alojen en los pulmones y que permanezcan ahí por

mucho tiempo. Después, las fibras pueden acumularse y causar cicatrices e inflamación, lo cual puede dificultar la respiración y llevar a serios problemas de salud [9,10].

El aislamiento de lana mineral tiene muy baja resistencia a la difusión del vapor y por lo tanto tiende al aumento de la conductividad térmica, además tiene el potencial de causar daños en la salud de los seres humanos, puede irritar la piel, los ojos y el sistema respiratorio. Este material es revisado por la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer como un agente perteneciente al grupo 3 - No clasificable como cancerígeno para los seres humanos [1]. A pesar de que existen dichos materiales que han sido utilizados durante muchos años en aislamiento térmico, la ciencia sigue en la búsqueda de aquel que sea útil para aumentar la eficiencia energética de los procesos y que ofrezca mejores características [3,4].

En el área específica de la construcción, la producción mundial de cemento incrementó en un 3.4% en el año 2008, debido a la creciente demanda de construcciones. La industria del cemento constituye un pilar fundamental en la sociedad actual, ya que por ejemplo, el cemento es el que mantiene juntas de concreto y el

hormigón es parte de la mayoría de las infraestructuras y carreteras [11].

Sin embargo, es conocido que los procesos de calcinación de cemento ordinario Portland (OPC) liberan dióxido de carbono a la atmósfera debido a su gran demanda de energía, representando el 5% de las emisiones mundiales de dióxido de carbono. Este gas es un contaminante que tiene aproximadamente el 57% de actuación sobre el efecto invernadero que provoca el calentamiento global. Solamente el Ecuador liberó 32.636.000 toneladas de CO₂ en el año 2010 y en la figura 1.2, se aprecian las emisiones globales de este gas desde el año 1990 con una proyección al año 2030 [6,12].

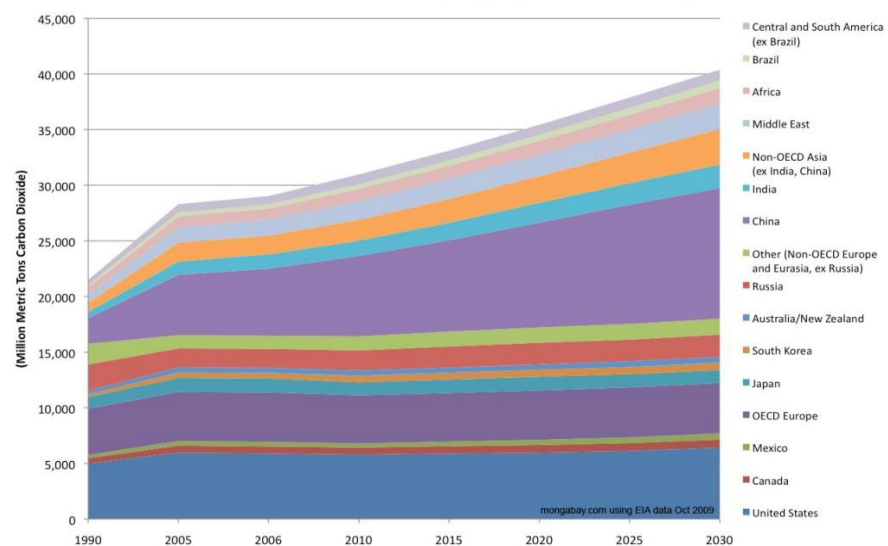


Figura 1.2. Emisiones globales de dióxido de carbono de combustibles fósiles 1990-2030.

Fuente: Mongabay, 2011 [13].

Una solución bajo estudio es el uso de aluminosilicatos para formar geopolímeros y sus variaciones, los cuales pudieran tener las características y propiedades correctas para su uso como material aislante térmico y de construcción al remplazar el Cemento Ordinario Portland (OPC). Los geopolímeros son el producto de una reacción de condensación llamada geopolimerización, en donde las entidades de aluminosilicatos que son obtenidos de materiales como zeolitas o metacaolín cambian su estructura cristalina a amorfa. Estudios comparativos entre la energía requerida para producir 1 metro cúbico de OPC y 1 metro cúbico de geopolímero, revelan que se necesitan aproximadamente 7.75 más energía y que las emisiones liberadas a la atmósfera son aproximadamente 3 veces más para la producción de OPC [14].

¿Es posible que los geopolímeros formados a partir de zeolita ecuatoriana presenten propiedades de compresión mecánica y conductividad térmica, para su uso en construcción y aislamiento térmico?

Variable Independiente: Geopolímeros de zeolita natural ecuatoriana.

Variables Dependientes: Valores de Compresión mecánica y conductividad térmica.

1.3 Justificación

El estudio de la de obtención de geopolímeros a través de la geopolimerización de zeolita natural ecuatoriana bajo condiciones de laboratorio, brindará el conocimiento necesario para discernir si este mineral, que se encuentra presente en nuestro país, es lo suficientemente apto para ser utilizado como material de construcción y material aislante.

Esta investigación científica servirá de base para futuros estudios que se realicen con diferentes entidades de aluminosilicatos presentes en el país, debido al análisis del efecto que tienen el hidróxido de sodio, silicato de sodio, hidróxido de calcio y la temperatura de curado sobre las propiedades de los geopolímeros obtenidos a partir de la zeolita natural ecuatoriana. De igual manera, el estudio de la cinética de reacción de geopolimerización será útil para la comprensión del fenómeno químico que tiene lugar en la formación del geopolímero.

Adicionalmente, estudios anteriores demuestran que el proceso de obtención de geopolímeros por medio de la reacción de geopolimerización, contribuye a la disminución de las emisiones de Dióxido de Carbono. Este hecho se encuentra en concordancia con el Plan Nacional de la Calidad de Aire (PNCA), el cual establece que

el Estado Ecuatoriano protegerá el derecho de la población a vivir en un medioambiente ecológicamente equilibrado, garantizando un desarrollo sustentable. Además este plan ambiental establece como uno de sus objetivos mantener las concentraciones promedio anuales de contaminantes del aire bajo los estándares permisibles al año 2013 [15].

1.4 Hipótesis y operacionalización de la hipótesis

Los geopolímeros sintetizados por activación alcalina de zeolita natural ecuatoriana alcanzarán valores de conductividad térmica y compresión mecánica que permitan usarlos como material de aislamiento térmico y material de construcción. En la tabla 1.1 se realiza el análisis de la operacionalización de la hipótesis.

Tabla 1.1. Operacionalización de la hipótesis.

HIPÓTESIS	VARIABLES	LINEAMIENTOS DE INDICADORES
Los geopolímeros sintetizados por activación alcalina de zeolita natural ecuatoriana alcanzarán valores de conductividad térmica y compresión mecánica que permitan usarlos como material de aislamiento térmico y material de construcción.	Conductividad térmica	• Porcentaje de agente fomicador en el proceso de geopolimerización. • Composición de Activador Alcalino de la Zeolita Natural. • Concentración Molar de soluciones de Hidróxido de Sodio. • Relación (w/v) Zeolita - Activador alcalino.
	Compresión mecánica	• Relación (v/v) Silicato de Sodio - Hidróxido de Sodio. • Relación (w/w) Zeolita – Hidróxido de Calcio. • Temperatura de Curado

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo General

Sintetizar y analizar muestras de geopolímeros formados por activación alcalina de zeolita ecuatoriana, a través de la medición de compresión mecánica, conductividad térmica y cinética de la reacción de geopolimerización, para usarlos como material de aislamiento térmico y construcción.

1.5.2 Objetivos Específicos

- Realizar muestras de geopolímeros con diferentes composiciones de hidróxido de sodio, hidróxido de calcio y silicato de sodio.
- Obtener la cinética de reacción de geopolimerización utilizando análisis de Difracción de Rayos X.
- Identificar las condiciones en donde las muestras presenten altos valores de compresión mecánica.
- Valorar la conductividad térmica de geopolímeros formados.
- Comparar los resultados obtenidos con otros materiales comúnmente empleados.

1.6 Diseño de la investigación

Para llevar a cabo esta investigación aplicada y contestar a las preguntas planteadas, se han diseñado cuatro fases. La primera fase se denomina información preliminar, la cual consiste en la revisión de publicaciones de artículos científicos que han llevado a cabo estudios similares y libros relacionados al tema, esto es de vital importancia porque provee el conocimiento necesario para establecer las variables a analizar.

La segunda fase es la preparación del material, en esta etapa se abarca todo tipo de recursos necesarios para sintetizar los geopolímeros; además se realiza la preparación de la zeolita (molienda, tamizado, tratamiento térmico), preparación de soluciones alcalinas y se realizan los trámites para la obtención de autorizaciones de los laboratorios donde se realizará la síntesis y el análisis de las muestras de geopolímeros. Este paso es muy importante, debido a que si hace falta algún recurso mencionado no es posible llevar a cabo las siguientes fases.

La tercera fase se la define como síntesis y análisis de geopolímeros, que consiste en la preparación de las muestras de este material bajo ciertos parámetros entre los cuales están el tiempo de mezclado y la velocidad de homogenización. Posteriormente, las muestras serán analizadas bajo pruebas de compresión mecánica, difracción de

rayos X (DRX), espectroscopia en el espectro infrarrojo (FTIR), análisis termogravimétricos (TGA-DSC), análisis de conductividad térmica y cinética de la reacción de geopolimerización mediante un análisis DRX In Situ en un ambiente controlado.

Por último, la cuarta fase se denomina análisis de resultados, en la cual se lleva a cabo la interpretación de los datos obtenidos en la fase anterior y se definen las conclusiones de la investigación. En la figura 1.3, se muestra un diagrama de las fases de la investigación.



Figura 1.3. Diagrama de las fases del estudio.

CAPITULO 2

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Zeolitas

Las zeolitas naturales fueron formadas hace millones de años por la alteración de ceniza volcánica en agua alcalina y bajo condiciones de alta presión se cristalizaron. Fueron caracterizadas por primera vez como un grupo de minerales por el mineralogista sueco Baron Axel Cronstedt en el año 1756. Cronstedt les otorgó esta denominación debido a su característico burbujeo al perder agua mientras son calentadas: Del griego Zeo que significa evaporar y Lithos que significa rocas [16].

Son una clase de aluminosilicatos cristalinos e hidratados, basados en marcos rígidos con poros bien definidos que cruzan a través de

sus estructuras, los cuales forman cavidades. Estas cavidades permiten el fácil movimiento de iones intercambiables y moléculas desde dentro y fuera de la estructura. Con tamaños de cavidades entre 200 y 2000 pm, las zeolitas naturales son clasificadas como sustancias microporosas. Son estos tamaños las que las diferencian de otras especies de zeolitas naturales y también les dan sus propiedades características [16, 17].

Sus cavidades se encuentran positivamente cargadas por cationes como Sodio, Potasio, Bario, Calcio y además moléculas relativamente grandes como agua, amonio, iones de carbonatos y nitratos. Todos estos, mantenidos por una estructura negativamente cargada. Las zeolitas son caracterizadas por su habilidad de perder y absorber agua sin dañar su estructura cristalina [17].

Debido a que las zeolitas son compuestos hidratados, tienen baja dureza en relación a otros minerales y baja gravedad específica, tal como ocurre con los Feldspars que no contienen Hierro o Magnesio. Las zeolitas naturales son frecuentemente encontradas juntas y asociadas con otras especies como Datolita, Apofilita, Pectolita y Calcita [18]. La tabla 2.1., muestra una comparación de dureza y gravedad específica de las zeolitas con otros minerales naturales [19].

Tabla 2.1. Comparación de la dureza y gravedad específica de las zeolitas con el Cuarzo y Feldespatos.

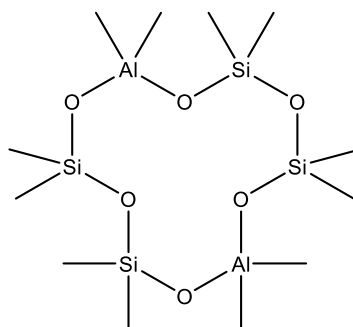
Mineral	Dureza	Gravedad Específica
Cuarzo	7	2.65
Feldespatos	6	2.54 – 2.75
Zeolita	3 ½ - 5 ½	2.0 – 2.4

Fuente: Klein C., Hurlbut C. S. Jr. [19]

Debido a sus múltiples usos, las zeolitas son también manufacturadas de forma sintética y representan una gran porción de la industria química. Las zeolitas son utilizadas para el intercambio catiónico en el ablandamiento de agua y como tamices moleculares para separar moléculas de diferentes tamaños y formas. Estudios recientes se han enfocado en su habilidad de actuar como catalizadores en una gran variedad de reacciones y actualmente se utilizan en la industria con este propósito. Han sido caracterizadas aproximadamente 56 tipos de zeolitas naturales diferentes aunque, por su uso en la industria más de 150 estructuras zeolíticas han sido desarrolladas. Alrededor del 60% de las zeolitas sintéticas son utilizadas en detergentes para remover dureza por Calcio principalmente [16].

2.1.1. Estructura de la Zeolita

Las unidades primarias de las zeolitas son las formas de tetraedro $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$, enlazadas por esquinas compartidas con moléculas de Oxígeno. Los enlaces $\text{Si}/\text{Al}-\text{O}-\text{Si}/\text{Al}$ son flexibles y el ángulo puede variar entre 120° y 180° . Los enlaces tetraedrales entre Silicio y Oxígeno son eléctricamente estables. Por el contrario, los enlaces tetraedrales entre Aluminio y Oxígeno crean desbalance eléctrico y para preservar la neutralidad de la molécula de zeolita, cada uno de los aniones $[\text{AlO}_4]$ necesita una carga positiva que le brinde estabilidad eléctrica. Esta es proveída por los cationes de Sodio (Na^+). Es posible para las estructuras en forma de tetraedros compartir sus cuatro esquinas, formando una gran variedad de estructuras [16]. La figura 2.1, representa la estructura general de las zeolitas naturales.



Figuras 2.1. Representación General de la estructura de las zeolitas.

Fuente: Smart L.E., Moore E.A. [16]

La figura 2.1. (a), puede ser representada por un hexágono tal como se muestra en la figura 2.1. (b). Este es conocido como 6-ring y las estructuras tetraedrales se encuentran en cada una de las intersecciones. En las figuras 2.2 se observa diferentes modelos de los anillos formados por en estructuras de zeolitas.

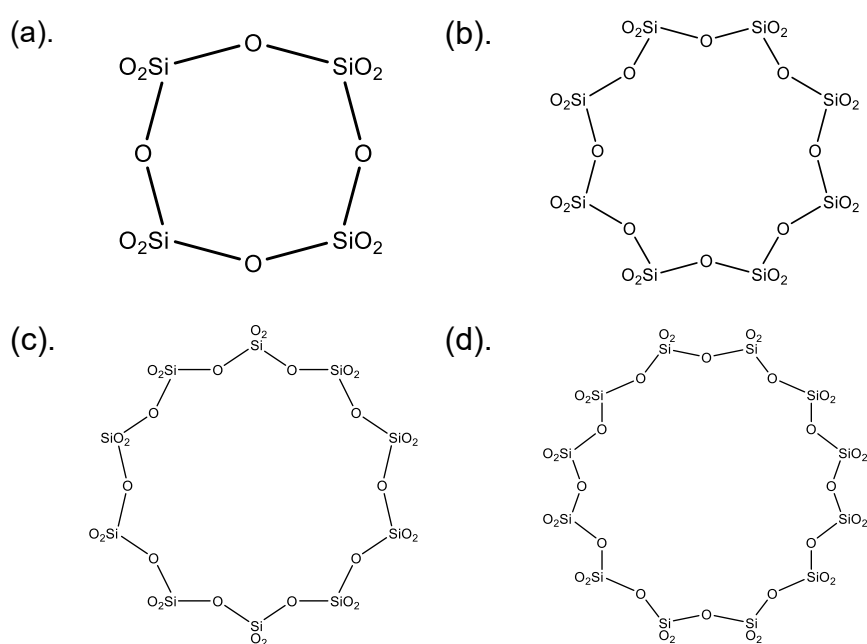


Figura 2.2. (a), (b), (c) y (d). Modelos de los anillos formados por en estructuras de zeolitas.

Fuente: Smart L.E., Moore E.A. [16]

2.2. Geopolímeros

El término geopolímero fue dado por Joseph Davidovits en 1972 para designar compuestos aluminosilicatos tridimensionales, los cuales son derivados de la reacción de geopolimerización. Estos compuestos, han sido desarrollados en los años 1950 en la Unión

Soviética bajo el nombre de cemento de tierra. Este material es de la misma familia de aluminosilicatos que pertenecen las zeolitas, cenizas o el metacaolín, pero difieren en que mientras los compuestos mencionados poseen estructura cristalina, los geopolímeros son amorfos [20].

2.2.1. Terminología de los Geopolímeros

En una edad temprana de la industria de los polímeros, científicos como el Químico Alemán Alfred Stock, trataban de obtener conclusiones acerca de la habilidad del Silicio de formar cadenas que contengan átomos de hidrógeno, así como los compuestos de carbonos alifáticos. La figura 2.3, muestra una estructura equivalente al metano que fue aislada en 1912 [21].

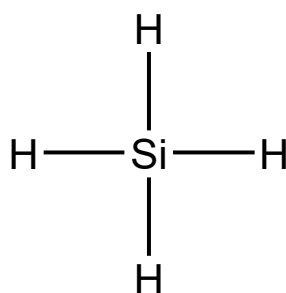


Figura 2.3. Silano (SiH₄), aislado en 1912 por el Químico Alemán Alfred Stock.

Fuente: Smart L.E., Moore E.A. [16]

En teoría, la cadena de polisilano de la figura 2.4.a, sería equivalente a la del polietileno de la figura 2.4.b, pero los

polisilanos presentan problemas por ser compuestos inestables y peligrosos [21].

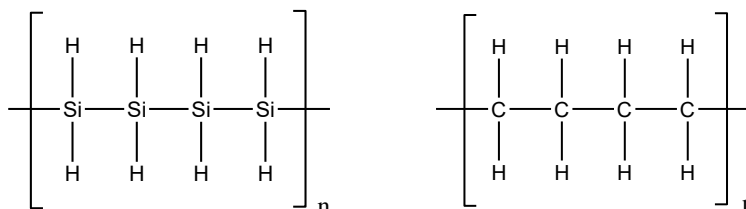


Figura 2.4. a) Polisisilano; b) Polietileno

Fuente: Davidovits J.[21]

En 1927, el científico F.S. Kipping fue capaz de sintetizar un compuesto de silicio estable, mediante una reacción de condensación que tuvieron grupos Siloxanos como resultado. El término “Siliato” fue introducido más de 25 años después por el científico Davidovits con la finalidad de describir entidades de aluminosilicatos. Existen dos tipos diferentes de enlaces. El primero, es Si-O-Al, el cual ha sido nombrado como enlace Siliato. El segundo tipo es Si-O-Si, el cual es conocido como enlace Siloxo. Esta nomenclatura ayuda a describir la composición de los geopolímeros de acuerdo a la razón entre Silicio y Aluminio: Poli (Siliato), con una razón de 1.0, poli (siliato-siloxo) para una razón de 2.0, y poli (Siliato-Disiloxo) para una razón de 3.0 [21].

2.2.2. Propiedades de los Geopolímeros

Aunque las características macroscópicas de los geopolímeros sean aparentemente iguales, sus propiedades son diferentes. La resistencia a la compresión mecánica, estabilidad térmica, conductividad térmica y otras propiedades dependen de muchos factores, como por ejemplo, de los activadores alcalinos, sus concentraciones, proporciones e inclusive de los aditivos que son utilizados [22].

La variación de las propiedades en los geopolímeros depende también de la naturaleza y pureza de las materias primas iniciales. Por ejemplo, la ceniza volante clase F es un material puzolánico que no muestra propiedades cementantes bajo condiciones convencionales. Por otro lado, la ceniza volante clase C exhibe comportamiento cementante cuando es mezclado con agua en condiciones normales. Las composiciones mineralógicas entre las clases C y F de fly ash son diferentes en la cantidad de Óxido de Calcio, que es menor del 15% y mayor del 15%, respectivamente. Desde este punto de vista, es esperado que los correspondientes geopolímeros tengan un comportamiento muy diferente [17, 21].

Al rededor del mundo han sido realizados diferentes estudios en el campo de los geopolímeros con la finalidad de conocer las variables que mejora las propiedades, tal como resistencia a la compresión mecánica [23, 24], conductividad térmica [1], cinética de la reacción [25], propiedades de retardantes al fuego [7], y efecto de los activadores alcalinos para la reacción de geopolimerización [26, 27].

En el área de la resistencia a la compresión mecánica estudios muestran que con el proceso correcto y relaciones de componentes se podría alcanzar una máxima compresión mecánica de hasta 120 MPa. En el caso específico de Nugteren, H. W. et al., usaron varios tamaños de partícula para el material inicial [23, 24].

Es conocido que para cualquier reacción química, es útil tener tamaños de partícula pequeños con la finalidad de obtener mayor área superficial y mayor cantidad de moléculas disponibles que puedan reaccionar siguiendo la teoría de colisiones.

P. Kamhangritinrong et al. han demostrado que los geopolímeros fomezados son una gran opción para su uso como material aislante térmico, llevando a cabo el estudio de las

propiedades mecánicas de los geopolímeros y su conductividad térmica[1].

Otras aplicaciones utilizan a los geopolímeros como retardantes de fuego han sido demostradas en el estudio de Rickard W.D.A. et al. Donde se encontró que los geopolímeros y los geopolímeros fomizados, ambos basados en metacaolín, poseen buenas propiedades como retardantes de fuego. Sus mejores resultados demostraron que los geopolímeros sin proceso de fomizado tuvieron una resistencia de 97 minutos a la exposición al fuego [7].

2.2.3. Resistencia Química de los Geopolímeros

El deterioro de los materiales viene como resultado de una gran variedad de procesos químicos y físicos, especialmente cuando los materiales son expuestos a ambientes agresivos. El estudio del comportamiento de los materiales en estas condiciones es de gran importancia para determinar condiciones de diseño y seguridad [22].

Cuando el cemento es atacado por soluciones que contienen sulfatos, la reacción que toma lugar podría dañar severamente este material. El ataque químico de los sulfatos al cemento Portland trae como consecuencias pérdida de fuerza,

fenómenos de expansión, desprendimiento de capas superficiales e inclusive desintegración. Los geopolímeros muestran muy buenos resultados frente a los ataques de sulfatos y agua de mar debido a la ausencia de fases con alto contenido de calcio [22].

La reacción que toma lugar en el ataque de Sulfatos al cemento Portland se encuentra asociado a la formación de Sulfoaluminato de Calcio Hidratado ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$) y Sulfato de Calcio Dihidratado ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Los iones de Sulfato se introducen en el cemento y reaccionan con el Hidróxido de Calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Esta primera reacción lleva a la generación de $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Si la presencia de sulfatos es suficientemente alta, los monosulfoaluminatos se transforman en $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$. Este último compuesto absorbe humedad desde el ambiente y genera procesos de expansión que provocan la formación de agrietamientos. Los geopolímeros generalmente no contienen de Hidróxido de Calcio o monosulfoaluminatos debido a que la materia prima y los activadores alcalinos no los tienen o existen en bajas concentraciones de compuestos de calcio [28, 29, 30].

2.2.4. Geopolímeros y Medio Ambiente

Los geopolímeros son alternativas atractivas para los cementos convencionales debido a sus características y propiedades. Además, son llamados “cementos verdes” porque la cantidad de dióxido de carbono (CO_2) por tonelada de geopolímero puede ser hasta 10 veces menor que la generada en la producción y uso del Cemento Ordinario Portland (OPC) [22,31].

De acuerdo con Global Industry Analysts (GIA), aproximadamente 3.77 billones de toneladas fueron requeridas en el año 2012. La fuente principal del cemento Portland son las formaciones de Óxido de Calcio (CaO) y se encuentra estimado que este recurso natural podría estar escaso luego de unos 25 a 50 años [32].

2.3. Geopolimerización

La geopolimerización es un proceso exotérmico que es llevado a cabo mediante oligómeros (Dímeros, trímeros, etc) los cuales proveen la estructura macromolecular y tridimensional. Este proceso trae como consecuencia el gran aumento en la dureza del producto formado y se debe las reacciones químicas desarrolladas entre los óxidos Aluminio-Silicatos con hidróxidos y poli-silicatos alcalinos, produciendo enlaces poliméricos del tipo Si-O-Al [33].

Un modelo de geopolimerización desarrollado por Duxson et al. [34], basado en el modelo propuesto por Glukhovsky y las colaboraciones de Fernández - Jiménez, sigue el siguiente proceso: Inicialmente, el contacto entre las partículas sólidas y las soluciones alcalinas causan que los componentes vítreos/amorfos de estas partículas se disuelvan, siendo este el mecanismo que gobierna la disolución de las partículas sólidas en las etapas tempranas. Este proceso libera Aluminatos y Silicatos, probablemente como monómeros. Estos monómeros reaccionan para formar dímeros, que a su vez reaccionan con otros monómeros para formar trímeros, tetrámeros, etc. Cuando la solución alcanza un estado de saturación, se produce la precipitación de un gel alumino-silicato. Este se considera como un intermediario en la reacción de geopolimerización y se denomina Gel I: Un gel rico en aluminio. Su formación puede ser explicada por el mayor contenido del ión Al^{3+} en el medio alcalino de las etapas tempranas de la reacción. Esto se debe a que los enlaces de Al-O de los aluminosilicatos que son utilizados como materia prima son más débiles que los Si-O. A medida que la reacción avanza, más Si-O grupos de la materia prima son disueltos, incrementando la concentración de Silicio en el medio alcalino y gradualmente alcanzando la proporción de Silicio en la materia prima formando un segundo gel, denominado Gel II. El proceso de reorganización de las

estructuras determina la composición del geopolímero así como su estructura [34].

2.4. Cinética de la reacción

La cinética de la reacción es estudiada en el área denominada cinética química, de hecho, esta materia es muy importante porque analiza las velocidades de reacción y los parámetros que controlan dichas velocidades, además estudia los mecanismos de reacción [35].

Sin embargo, es necesario conocer ciertas definiciones que ayuden a entender esta área. Por una parte, se tiene a la reacción homogénea que es aquella reacción que ocurre en una fase. Por otra parte, la reacción heterogénea es aquella que incluye más de una fase y la reacción se lleva a cabo entre las fases. Adicionalmente, se debe definir que una reacción irreversible es la que ocurre en una dirección y se mantiene de esa manera hasta que los reactivos sean consumidos; aunque, una reacción reversible es la que se puede producir en diferentes direcciones que dependerá tanto de la concentración de los reactivos y productos relacionados a sus concentraciones del equilibrio. Otro concepto es la molecularidad la cual se refiere al número de átomos, iones o moléculas que están involucradas en un paso de la reacción [36,37].

De forma adicional, se denomina reacción simple cuando una reacción se la puede definir tanto por una sola ecuación estequiométrica como por una sola ecuación de velocidad. No obstante, se conoce como reacciones múltiples a aquellas que para poder ser representadas se requiere más de una ecuación estequiométrica y más de una ecuación cinética. Las reacciones múltiples se pueden clasificar en: serie, paralelas y esquemas más complicados. Estos tipos de reacciones múltiples son presentados en la figura 2.5 [37].

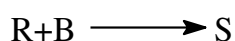
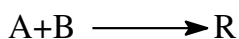


Figura 2.5. Reacciones en serie, reacciones en paralelo y esquemas complicados.

Fuente: Levenspiel O.[37]

2.4.1. Velocidad de Reacción

La velocidad de reacción indica cuán rápido una cierta cantidad de reactivo es consumida para generar un producto. Una reacción química ha ocurrido cuando el número de moléculas de las especies han perdido su identidad y presentan una nueva

forma, ya sea por un cambio en el número atómico, estructura o configuración de los átomos. Existen tres maneras por las cuales las especies pueden perder sus identidades químicas: descomposición, combinación e isomerización [36].

La descomposición ocurre cuando una molécula se rompe en moléculas más pequeñas o átomos. En cambio, la combinación se lleva a cabo cuando una molécula se combina con otra molécula o átomo; y la isomerización, es cuando ocurre un cambio en la configuración molecular [36].

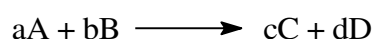
Sin embargo, la velocidad de la reacción puede ser expresada de diversas maneras, es decir, depende de la especie. El símbolo de la velocidad de reacción es r_j , donde j indica la especie. Si la especie es un reactivo, entonces la velocidad r_j será negativa. Y si la especie es un producto, la velocidad r_j será positiva. Esto significa que la velocidad de formación de la especie j por unidad de volumen es r_j ; en otras palabras, la velocidad de reacción puede ser representada como el cambio en el número de reactivos o productos por unidad de tiempo, esto es mostrado en la ecuación 2.1 [36, 38].

$$r_j = -\frac{dn_R}{dt} = \frac{dn_P}{dt}$$

Ecuación 2.1. Velocidad de reacción.

Fuente: Upadhyay S. [38]

La velocidad de reacción de los reactivos y productos puede relacionarse usando sus coeficientes estequiométricos, tal como se presenta en la ecuación 2.2.



$$\frac{-r_A}{a} = \frac{-r_B}{b} = \frac{r_C}{c} = \frac{r_D}{d}$$

Ecuación 2.2. Relación de la velocidad de reacción.

Fuente: Fogler S. [36]

Existen parámetros que pueden afectar la velocidad de reacción, tales como la temperatura, presión y composición en reacciones homogéneas. Aunque, en los sistemas heterogéneos, hay otras variables que pueden afectar como la transferencia de masa y calor, especialmente cuando la velocidad de reacción es rápida [37].

2.4.2. Ley de Velocidad

La velocidad de una reacción puede ser expresada como el producto de una función de las concentraciones de los reactivos y una constante. La constante es representada por k. Por lo tanto, la expresión algebraica de la ley de la velocidad es la que se muestra la ecuación 2.3 [36].

$$-r_A = k_A(T)[f^n(C_A C_B)]$$

Ecuación 2.3. Ley de velocidad.

Fuente: Fogler S. [36]

La ley de la velocidad puede ser presentada como un modelo de ley de potencia, tal como se observa en la ecuación 2.4. Donde α y β se refieren al orden de reacción. Es decir, el orden de reacción es la potencia de las concentraciones en la ley de velocidad [36].

$$-r_A = k_A C_A^\alpha C_B^\beta$$

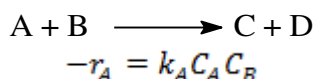
Ecuación 2.4. Ley de velocidad como un modelo de potencia.

Fuente: Fogler S. [36]

La reacción es de orden α con respecto a A y es de orden β con respecto a B. El orden global de la reacción es n, y es la suma de α y β . Dicho orden, puede estar dentro de un rango de cero a tres; aunque, reacciones con orden tres y mayores son extrañas que ocurran. De forma adicional, la velocidad de reacción tiene unidad de concentración por unidad de tiempo, por lo tanto la constante k tiene unidad de (concentración)¹⁻ⁿ por unidad de tiempo. Sin embargo, la ley de la velocidad se determina experimentalmente [37].

Adicionalmente, si una reacción ocurre en un solo paso y los coeficientes estequiométricos son idénticos a las potencias en la ley de la velocidad, se dice que la reacción es elemental; esto

se puede apreciar en la ecuación 2.5. No obstante, si no existe una relación directa entre la estequiometría y la velocidad de reacción, el sistema se denomina reacción no elemental [37].



Ecuación 2.5. Reacción elemental.

Fuente: Levenspiel O. [37]

2.4.3. Constante de Velocidad de Reacción

La constante de velocidad de reacción depende de la temperatura, de la presencia de catalizadores. Para algunas reacciones, esta constante puede ser expresada como función de la temperatura por la ecuación de Arrhenius, tal como se muestra en la ecuación 2.6 [37].

$$k = k_0 e^{-E/RT}$$

Ecuación 2.6. Ecuación de Arrhenius.

Fuente: Levenspiel O. [37]

Donde k_0 , es el factor frecuencia o factor pre-exponencial, E es la energía de activación, T es la temperatura y R es la constante de los gases. La energía de activación puede ser representada como una barrera de energía que debe ser superada por las moléculas de los reactivos. Las reacciones con altos valores de energía de activación son sensibles a la temperatura; además, cualquier reacción es más sensible a la temperatura, a bajos

valores de temperatura que a altos. Adicionalmente, el factor pre-exponencial no afecta la sensibilidad a la temperatura [36-38].

2.4.4. Estudio de la Cinética Química

La experimentación que se lleva a cabo para determinar la velocidad de reacción a volumen constante, es dada por las mediciones de las concentraciones en lapsos. Los resultados obtenidos son graficados, donde la concentración se ubica en el eje “y” y el tiempo en el eje “x”; siendo la pendiente de la curva dC/dt . Si la pendiente es medida en un tiempo específico, la velocidad de reacción obtenida se denomina velocidad instantánea [38].

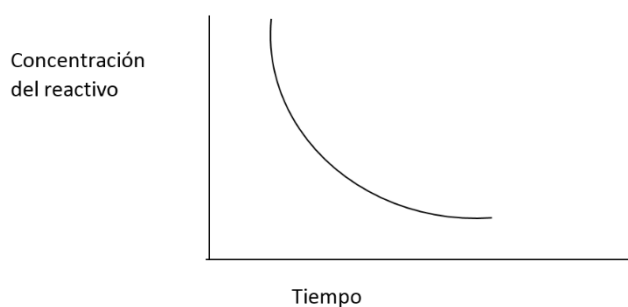


Figura 2.6. Variación de la concentración con respecto al tiempo.

Fuente: Upadhyay S. [38]

Cualquier propiedad física relacionada a la concentración del reactivo o producto puede ser utilizada para determinar la velocidad de reacción. En la parte experimental, es necesario

controlar la temperatura de la reacción porque la constante de la velocidad de reacción está en función de la temperatura. Adicionalmente, la estequiometría de la reacción debe ser conocida. A continuación se presentan algunos análisis experimentales para la determinación de los parámetros de la cinética de la reacción [38,39]:

- Espectrofotometría

Esta técnica está basada en que uno de los reactivos absorba la luz emitida en la región visible o ultravioleta, mientras que todos los productos no presenten interacción en dicho rango de longitud de onda. O también, un producto absorba la luz en la región visible o ultravioleta, mientras que los reactivos son transparentes a este rango de longitud de onda. La absorbancia de la luz monocromática es expresada por la ley de Lambert-Beer, que es presentada en la ecuación 2.7 [38].

$$\log\left(\frac{I_o}{I_t}\right) = \varepsilon cl = A$$

Ecuación 2.7. Ley de Lambert-Beer.

Fuente: Logan S.R. [39]

Donde I_o es la intensidad de la luz incidente, I_t es la intensidad de la luz transmitida, l es la longitud recorrida

por la luz al atravesar la muestra, c es la concentración de la muestra, ϵ es el coeficiente de absorción molar y A es la absorbancia [39].

- Dilatometría

Esta técnica se basa en la medición de la variación de volúmenes de una disolución generada por el avance de la reacción. Además, la dilatometría ha sido empleada para analizar la polimerización por adición. No obstante, las variaciones que ocurren pueden ser muy pequeñas, por lo tanto, las mediciones deben realizarse con cautela [39].

2.4.5 Estudio de la Cinética Química de Geopolímeros

El estudio de la cinética química de geopolímeros ha sido un tema de mucho interés, debido a que es necesario encontrar una forma de controlar las propiedades mecánicas y térmicas de estos materiales, a través de la reacción de geopolimerización. No obstante, esta reacción es un proceso de múltiples pasos, por lo que, existe dificultad para emplear una técnica en el estudio de la cinética que provea de una descripción para toda la secuencia de la reacción. A continuación se explican brevemente ciertos métodos que se

han empleado para el análisis de la cinética de reacción de geopolimerización [40].

Una técnica que se puede emplear es la calorimetría, esta es utilizada en el análisis de la cinética de reacción del cemento. Adicionalmente, ha sido usada para determinar los efectos de temperatura, tipo de álcali, concentración y naturaleza del caolín/metacaolín como precursor de la activación alcalina de geopolímeros basados en metacaolín. Este método no permite realizar análisis cuantitativos [40].

De forma adicional, existe un modelo matemático para el estudio de la geopolimerización usando parámetros de la teoría de densidad funcional. Además, el análisis in situ de la función de distribución de pares ha sido empleado para determinar características relacionadas a la evolución de la estructura en una etapa temprana, aunque, un estudio cuantitativo de la reacción no ha podido llevarse a cabo [40].

Otro método es la Reflectancia Total Atenuada de la espectroscopia infrarroja, denominada en inglés como Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR). Este método fue desarrollado de forma independiente por Fahrenfort y Harrick en los 1960's.

Mientras ATR-FTIR es útil para sistemas acuosos, el espectro obtenido puede ser diferente con respecto al de la técnica de los pellets de bromuro de potasio (KBr). Esta diferencia puede ser porque ATR-FTIR es ligeramente más sensible a los picos de menor número de ondas, lo que es favorable para el análisis de los geopolímeros porque sus picos característicos se encuentran a bajos número de ondas [31].

La difracción de rayos “X” (DRX) es otra técnica, la cual es utilizada para la determinación de las estructuras cristalinas. De hecho, también es aplicada en el estudio de la cinética de la reacción, aunque, los cristales deben tener cierta concentración para ser detectados [41].

Esta técnica emplea un rayo monocromático con un detector que está configurado para un rango de ángulos, aunque, existe otra herramienta llamada Energía Dispersiva Difracción de Rayos “X” o por sus siglas en inglés EDXRD. En este método, los rayos “X” policromáticos permiten el uso de un detector de discriminación de energía fijado a un ángulo. Ambos sistemas pueden ser explicados por la Ley de Bragg, tal como se muestra en la ecuación 2.8. Los rayos difractados del sólido a diferentes

d-espacios son reconocidos por los valores de λ para un valor de θ [25].

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Ecuación 2.8. Ley de Bragg.

Fuente: Provis J. L., van Deventer [42]

Varios estudios han usado técnicas reológicas para monitorear la cinética de la reacción de geopolimerización de las cenizas volantes y el metacaolín como precursores de los geopolímeros. Adicionalmente, se ha analizado el desarrollo de la fuerza como una herramienta para estudiar la cinética, aunque, los cambios significativos ocurren antes que la compresión mecánica sea medible [42].

El Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental (por sus siglas en inglés ESEM), es otro método que ha sido utilizado para observar los cambios morfológicos en las etapas iniciales de la reacción de geopolimerización. Este método consiste en que las muestras se encuentran bajo condiciones de alta humedad en el microscopio, a una presión suficientemente menor que permite que el rayo de electrones pase a través del gas. Aunque, las imágenes muestran una estructura esponjosa del gel, complicando el estudio cinético de la reacción [42].

Solo el análisis de la reacción a través de más de una técnica puede permitir que se comprenda lo que ocurre durante la geopolimerización y qué parámetros pueden ser controlados para obtener geopolímeros con propiedades acordes a las necesidades de las industrias. En conclusión, el análisis In situ de la geopolimerización por espectroscopia infrarroja y XRD provee de información que es complementada con el modelo matemático, las mediciones calorimétricas y reológicas [42].

2.5. Activación alcalina

La activación alcalina es una tecnología que ofrece nuevos senderos para el uso de subproductos, como es el caso de la escoria y las cenizas volantes de las plantas de poder de carbón. El medio alcalino se obtiene mediante el empleo de soluciones alcalinas simples o combinadas, denominadas activadores [27].

El geopolímero formado a través de la activación alcalina es producido por una reacción de geopolimerización. Dicha reacción ocurre a un alto grado de alcalinidad en el ambiente y a temperaturas ligeramente elevadas, controlando el contenido de agua [43]. Existen muchos nombres que describen a los geopolímeros como hidrocerámicos, cementos alcalinos activados; estando la activación alcalina presente en todos los casos [20].

Cualquier álcali puede ser utilizado en las reacciones de geopolimerización, aunque, la mayoría de investigadores han estudiado el efecto de los iones sodio (Na^+) y potasio (K^+). Los cationes o elementos alcalinos tienen un rol como catalizadores, además, controlan y producen efectos en casi todas las etapas de la geopolimerización y contribuyen a la estructura de los geopolímeros [20].

2.5.1. Iones Sodio y Potasio

El contenido del metal alcalino en los reactivos puede afectar al desarrollo de la fuerza, aunque, las óptimas propiedades de geopolímeros se obtienen cuando la concentración de sodio provee un mecanismo de cargas equilibradas. De forma adicional, el tamaño del catión afecta a las propiedades de los geopolímeros, como el ion sodio (Na^+) es más pequeño que el ion potasio (K^+), entonces Na^+ tiene una formación más ligada con oligómeros de silicatos pequeños [20].

De hecho, en soluciones de hidróxido de potasio, los geopolímeros presentan mayor compresión mecánica que con los sintetizados en soluciones de hidróxido de sodio. No obstante, el uso del hidróxido de sodio como activador en la síntesis de geopolímeros, tanto a partir de las cenizas volantes

como del metacaolín, es muy extendido debido a su bajo costo, amplio rango de disponibilidad y baja viscosidad [20].

Las soluciones de silicato de potasio muestran una menor viscosidad que las soluciones de silicato de sodio, aunque, el primer compuesto sea el más costoso, el silicato de sodio es más pegajoso que el de potasio, lo que puede ser problemático, porque el geopolímero tenderá a pegarse al equipo de mezclado [42].

2.5.2. Ion Calcio

Otro catión es el calcio, que puede fortalecer el geopolímero por la formación del gel Ca-Al-Si. De hecho, grandes cantidades de hidróxido de calcio en geopolímeros sintetizados a partir de cenizas volantes mejora la fuerza en las etapas iniciales, y pequeñas cantidades de este compuesto mejora la fuerza en etapas tardías [20].

2.5.3. Hidróxido de Rubidio, Cesio y Litio

El hidróxido de rubidio no ha sido completamente estudiado en las reacciones de geopolimerización, debido su costo y a su falta de disponibilidad. Aunque, el hidróxido de cesio es menos extraño que el de rubidio, este es un material que no es

esperado para ser utilizado a grandes escalas en la comercialización de geopolímeros; excepto en las aplicaciones de cerámicas, porque en este caso se requiere una alta resistencia a la temperatura y una muy baja expansión térmica. Adicionalmente, el uso del hidróxido de litio en geopolímeros no ha sido muy estudiado [42].

2.5.4. Otros Activadores Alcalinos

La acción altamente corrosiva que tienen los hidróxidos alcalinos concentrados requiere de equipos especializados para producir geopolímeros a larga escala, y por este motivo, la activación por silicato es preferida. Adicionalmente, los geopolímeros pueden sufrir de eflorescencia, que es la formación de carbonato de sodio o cristales de bicarbonato. Este fenómeno ocurre cuando los geopolímeros son activados con altas concentraciones de soluciones de hidróxido y el exceso de álcali reacciona con el CO_2 atmosférico, aunque, no es siempre dañino para la estructura del material [42].

Muchos estudios han usado soluciones alcalinas carbonatadas para activación de escorias. La aplicación de estos compuestos produce una reacción pobre, aunque no está claro cuál es la contribución que brinda el componente de carbonato. Al

parecer, las cenizas volantes de clase F al tener baja reactividad, requieren un alto nivel de alcalinidad que puede ser abastecido por soluciones de carbonato. También, hay investigaciones que utilizan al aluminato de sodio como activador en la reacción de geopolimerización [42].

Distintas soluciones son empleadas como activadores en la geopolimerización, de hecho, las propiedades de estos compuestos tienen un rol muy importante en los geopolímeros. Los silicatos de sodio y potasio, así como, los hidróxidos de sodio y potasio son ampliamente utilizados como soluciones activadoras; debido a que, mientras las soluciones basadas en sodio son menos costosas, las de potasio muestran un comportamiento más favorable del geopolímero [42].

2.6. Conductividad térmica

La transferencia de calor está relacionada con la velocidad del intercambio de calor entre dos cuerpos: uno caliente (fuente) y el otro frío (recibidor). Existen tres formas por las cuales el calor es transferido: conducción, convección y radiación [44].

Conducción, es el mecanismo basado en la transferencia de energía cinética entre moléculas adyacentes. En fases gaseosas, las moléculas tienen mayor energía y movimiento, por lo tanto, estas son las responsables de proporcionar energía a las moléculas cercanas con menores niveles de energía. Este tipo de transferencia se presenta en sólidos, líquidos y gases; donde, existe un gradiente de temperatura. Este mecanismo también se transfiere por electrones libres, un proceso importante en los sólidos metálicos [45].

Convección, es la transferencia de calor entre un fluido caliente y otro frío a través de la mezcla. Adicionalmente, incluye el intercambio de energía entre una superficie sólida y un fluido. Existen dos tipos de transferencia de calor por convección: natural y forzada. Por una parte, la convección natural es aquella que un fluido entra en contacto con una superficie sólida causando un movimiento debido al cambio de densidad producido por el gradiente de temperatura. Por otra parte, la convección forzada se basa en que el flujo de un fluido hacia la superficie de un sólido utilizando un equipo mecánico [45].

Radiación, este mecanismo involucra la transferencia de energía radiante desde una fuente a un receptor. Cuando la radiación es emitida, parte de la energía es absorbida y otra parte es reflejada por el receptor. La radiación es diferente de los otros mecanismos,

debido a que no requiere de un medio físico para transferir y está gobernada bajo las mismas leyes del comportamiento de la transferencia de la luz [45].

2.6.1. Conducción

La transferencia de calor por conducción es proporcional a la sección normal del área del flujo de calor (A), gradiente de temperatura ($-dT/dx$) y la conductividad térmica (k); este último parámetro es característico de cada material que depende tanto de la temperatura y el estado de agregación del compuesto. La transferencia de calor por conducción se expresa matemáticamente por la ley de Fourier, tal como se muestra en la ecuación 2.9 [46].

$$\frac{dQ}{d\theta} = -kA \frac{dT}{dx}$$

Ecuación 2.9. Ley de Fourier.

Fuente: Ocon J., Tojo G. [46]

La ley de Fourier puede ser integrada en el caso de transferencia de calor en estado estacionario a través de una pared con un área seccional constante, esto se presenta en la ecuación 2.10. Las unidades para calor (Q) son W/m^2 , para la conductividad térmica son $W/m.K$, para el área son m^2 ; en

cambio la unidad para espesor es m y para la temperatura es K [45].

$$\frac{Q}{A} = k \frac{T_1 - T_2}{x_2 - x_1}$$

Ecuación 2.10. Ley de Fourier en estado estacionario.

Fuente: Geankoplis C. J. [45]

La conductividad térmica juega un rol muy importante en la transferencia de calor por conducción. Por ejemplo, las moléculas de un gas presentan un movimiento continuo y desordenado, por lo que intercambian energía. De hecho, si estas moléculas se mueven rápidamente y son pequeñas, la conductividad térmica de ese material va a ser mayor. La conductividad térmica en los gases incrementa aproximadamente la raíz cuadrada de la temperatura absoluta y es independiente de la presión [45].

No obstante, en el caso de los líquidos, las moléculas son más ordenadas y las fuerzas moleculares tienen un efecto considerable en el intercambio de energía. Las conductividades térmicas para líquidos son determinadas empíricamente, aunque, los valores pueden cambiar en función de la temperatura; lo que se puede expresar como una función lineal como se presenta en la ecuación 2.11; donde a y b son

constantes empíricas. Cabe recalcar que las conductividades son independientes de la presión [45].

$$k = a + bT$$

**Ecuación 2.11. Conductividad
térmica de líquidos.**

Fuente: Geankoplis C. J.[45]

Las conductividades térmicas de sólidos homogéneos son altamente variables, metales como el cobre tienen altos valores, mientras que materiales no metálicos aislantes tienen bajas conductividades. La transferencia de calor por conducción es a través de dos mecanismos [47].

Por una parte, un mecanismo es cuando el calor es conducido por electrones libres que se mueven en la estructura de la red del metal. Por otra parte, la transferencia de calor por la transferencia de energía vibracional entre átomos adyacentes. La ganancia en la energía cinética se debe a que los electrones libres en una región caliente del material migran hacia áreas más frías, donde parte de su energía cinética pasa a los otros átomos [47].

Adicionalmente, existe un factor que influye en la determinación de la conductividad térmica entre sólidos, debido a que puede existir aire u otro fluido en el punto de contacto. Aun, cuando el

líquido está en contacto con un material, la presencia de pequeñas rugosidades puede permitir que se depositen burbujas de aire, provocando mediciones erróneas [44].

En el caso de conductividades térmicas de materiales poliméricos, los valores se encuentran en el rango de 0.3 W/m K, debido a que la transferencia de energía se realiza por la vibración y rotación de cadenas moleculares. También, el grado de cristalinidad influye en el valor de esta propiedad, es decir, una estructura amorfa contará con una menor conductividad térmica que una estructura cristalina [47].

De forma adicional, los materiales no metálicos son considerados aislantes térmicos si presentan una deficiencia en la cantidad de electrones libres. Además, los materiales cerámicos porosos pueden afectar el valor de la conductividad térmica porque el volumen de sus poros es mayor; lo que provoca que esta propiedad disminuya, por lo tanto, estos materiales son empleados como aislantes [47].

2.6.2. Conductividad Térmica de Geopolímeros

Esta propiedad de los geopolímeros es medida para impulsar su uso como un aislante térmico o como un material de construcción. Los aislantes térmicos requieren bajos valores de

conductividad y los concretos requieren relativamente altos valores de dicha propiedad. Existen investigaciones donde la conductividad térmica de geopolímeros es mayor que la del Cemento Ordinario Portland (OPC). En cambio, se han realizado estudios para disminuir la conductividad térmica de los geopolímeros, donde se ha sintetizado los geopolímeros fomicados. En estos materiales, se ha demostrado que la conductividad térmica depende de la estructura (tipo de celdas, tamaño y forma) [42,1].

2.7. Aislantes Térmicos

La conductividad térmica de materiales sólidos es mayor que la de líquidos, y este a su vez es mayor que la de gases. Algunos sólidos, como metales, tienen una alta conductividad térmica, por lo tanto, se los llama conductores. Otros tienen bajas conductividades y se los denominan materiales aislantes [44].

Los sólidos denominados aislantes térmicos son empleados para minimizar el flujo de calor. Los materiales aislantes porosos como el poliestireno fomicado actúa atrapando el aire, por eso sus valores de conductividad térmica son similares que los del aire [48]. Adicionalmente, las conductividades térmicas de otros aislantes como la lana mineral también son similares al aire, porque contienen

este fluido en sus espacios vacíos. Los materiales super aislantes son formados por múltiples capas separadas por espacios al vacío, por lo tanto, la conductividad térmica es menor que el aire [45].

Actualmente, el consumo de energía en zonas residenciales y de servicio de la Unión Europea (UE) es atribuido al calor de las construcciones, la ventilación y la climatización. Por esta razón, UE adoptó una legislación acerca del manejo de la energía en los hogares. La Unión Europea considera que los materiales aislantes más importantes están divididos en orgánicos e inorgánicos. Sin embargo, el mercado europeo está dominado por los aislantes orgánicos como el poliestireno espumado, poliestireno fomicado, poliestireno extruido. Aunque, también son usados los materiales inorgánicos como la fibra de vidrio y la lana mineral [1].

No obstante, todos los materiales aislantes tienen limitaciones técnicas, como el poliestireno que es altamente inflamable o de fácil ignición. De hecho, los riesgos más graves ocurren cuando el poliestireno es quemado a altas temperaturas (800–900°C) o a temperaturas bajas, porque produce hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), los que son peligrosos para la salud [1].

La lana mineral es menos costosa que otros aislantes orgánicos y no es inflamable, clasificado como un producto como A1 o A2 de

acuerdo con DIN4102. Este material puede soportar altas temperaturas (500–750 °C) sin perder sus propiedades termofísicas. Sin embargo, tienen limitaciones como la baja resistencia a la difusión de vapor, lo que provoca el incremento la conductividad térmica cuando existe absorción de vapor. Este compuesto ha sido estudiado por la Agencia Internacional de la Investigación en Cáncer (IARC) como un agente que pertenece al grupo 3-no clasificable como cancerígeno en humanos-.Por lo tanto, los geopolímeros pueden ser un nuevo tipo de material inorgánico aislante, cuyas propiedades termofísicas presentan ventajas como las que no son productos inflamables, siendo seguros para los humanos y el ambiente [1].

2.8. Propiedades Mecánicas

La ciencia de los materiales es el estudio de las propiedades y las estructuras de los materiales, por lo tanto, las propiedades mecánicas pertenecen a esta área. El comportamiento mecánico de los materiales es la deformación debido a la aplicación de una fuerza. De hecho, existen propiedades que son importantes como es dureza, ductilidad, tensión y resistencia [47].

Las propiedades mecánicas de los materiales son analizadas experimentalmente. Algunos análisis consisten en la naturaleza de la

carga aplicada, duración del ensayo y condiciones ambientales. Una carga puede ser aplicada en tres formas diferentes: tensión, compresión y cizalladura [47].

2.8.1. Comportamiento de Sólidos

Para estudiar el comportamiento de los sólidos se debe conocer acerca del esfuerzo-deformación de los materiales. Estos parámetros están relacionados con el módulo de elasticidad o módulo de Young, por medio de la ley de Hooke que se presenta en la ecuación 2.12; donde σ es el esfuerzo, E es el módulo de Young y ϵ es la deformación [47].

$$\sigma = E\epsilon$$

Ecuación 2.12. Ley de Hooke.

Fuente: Callister W.[47]

El módulo de Young es un poco mayor para los materiales cerámicos que para los metales, aunque, ambos valores del módulo son mayores que los presentados por los polímeros. Para la ecuación 2.13, si la relación entre el esfuerzo y la deformación es lineal, la pendiente es el módulo de Young y la deformación es denominada elástica. En este tipo de deformaciones, el material puede regresar a su forma inicial después de que la carga haya dejado de aplicarse [47].

Una elongación elástica es el resultado de la aplicación de un esfuerzo, cuya dirección depende de dicho esfuerzo. La deformación es la relación entre el cambio de longitud que sufre el material, esto se muestra en la ecuación 2.13. Además, la medida de deformación también puede ser representada como porcentaje [49].

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0}$$

Ecuación 2.13. Deformación de materiales.

Fuente: Smith W., Hashemi J.[49]

Adicionalmente, existe un parámetro denominado coeficiente de Poisson, que es la relación entre las deformaciones laterales y axiales, debido a que cuando se deforma el material en dirección del esfuerzo, también sufre cambio en sus dimensiones. Esta relación se aprecia en la ecuación 2.14 [47,49].

$$\nu = - \frac{\varepsilon_{lateral}}{\varepsilon_{direction of stress}}$$

Ecuación 2.14. Coeficiente de Poisson.

Fuente: Smith W., Hashemi J.[49]

2.8.2. Ensayos Experimentales

Un ensayo de esfuerzo-deformación es el de tensión. Este consiste en el incremento de una carga de tensión que es

aplicada axialmente a lo largo de la muestra. La información del ensayo se representa en una gráfica de carga o fuerza contra la elongación. La relación matemática del esfuerzo se muestra en la ecuación 2.15, donde F es una carga aplicada perpendicularmente en la muestra y A_0 es el área de sección transversal [47].

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

Ecuación 2.15. Relación de la deformación.

Fuente: Callister W.[47]

En cambio, el ensayo de compresión mecánica es similar al ensayo de tensión, aunque, existe una diferencia debido a que la fuerza es de compresión y la muestra se contrae a lo largo de la dirección del esfuerzo. Este tipo de experimento es empleado comúnmente cuando se quiere analizar el comportamiento de un material bajo deformaciones largas y permanentes [47].

2.8.3. Compresión Mecánica de Geopolímeros

El grado de éxito de la reacción de geopolimerización depende de la compresión mecánica que presenten los geopolímeros, especialmente si su uso se enfoca al sector de construcción. Esta propiedad está en función de la resistencia de la fase gel, la distribución y dureza de las partículas no disueltas de Al-Si, la

superficie de reacción, el grado de cristalinidad de geopolímeros y el tipo de álcali utilizado en la geopolimerización [20].

De hecho, las partículas no disueltas se enlazan en la matriz cuando la reacción de geopolimerización se termine, por lo que, se mejora la compresión mecánica en las últimas etapas. Existen estudios que sustentan que al utilizar hidróxido de sodio y silicato de sodio, se incrementa la compresión mecánica comparando con los geopolímeros activados solamente con hidróxido de sodio [20].

No obstante, el pH del silicato alcalino empleado como activador es un factor importante, debido a que en investigaciones de geopolímeros sintetizados a partir de cenizas volantes cuando el cemento es utilizado como un aditivo para la geopolimerización, la compresión mecánica incrementa proporcionalmente con el pH. Aunque, si el contenido alcalino es alto, se puede producir una precipitación del gel aluminosilicato en etapas tempranas, por lo tanto, el geopolímero tuviera menor compresión mecánica [20].

Finalmente, la temperatura de curado y evaporación del agua también afecta a la compresión mecánica, en efecto, la evaporación puede producir el deterioro de la muestra y su

resistencia no puede desarrollarse. De forma adicional, si los geopolímeros son curados a temperaturas elevadas por largo tiempo, esto puede producir una deshidratación y encogimiento [20].

CAPITULO 3

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Optimización de los Activadores Alcalinos y Temperatura de Curado

3.1.1. Preparación de Zeolita Natural

La zeolita natural utilizada es comercializada bajo el nombre MAX CATCHER, de procedencia CALMOSACORP. La ficha técnica de la zeolita se encuentra adjunta en el Anexo B. Esta fue procesada con la finalidad de que cumpla con el tamaño de partícula adecuado para el estudio.

El primer tratamiento que se dio a la zeolita natural fue el secado por un periodo de 24 horas a temperatura de 100 °C utilizando una estufa MEMMERT. (Ver figura 3.1.)



Figura 3.1. Estufa MEMMERT: Secado de Zeolita Natural.

Luego su tamaño fue reducido a un fino polvo utilizando la trituradora de rodillos y molino de discos del Laboratorio de Mineralurgia de la ESPOL. (Ver figuras 3.2. – 3.3.)



Figura 3.2. Trituradora de Rodillos



Figura 3.3. Molino de Discos.

Luego de los procesos de trituración y molienda, se homogenizó el tamaño de las partículas de la zeolita natural, usando un tamizador Haver & Boecker Tyler modelo RX-812 y tamices de 150, 72 y 63 micras. (Ver figura 3.4.)



Figura 3.4. Tamizador Haver & Boecker Tyler y Tamices.

Finalmente, se almacenó la zeolita natural en fundas de cierre hermético dividiéndola en porciones de 200 g. Se utilizó una balanza analítica SHIMADZU modelo AX200 con precisión de 0,1 mg. (Ver figura 3.5)



Figura 3.5. Balanza Analítica SHIMADZU AX200.

3.1.2 Preparación de Activador Alcalino

Para la optimización de los activadores alcalinos se utilizó Silicato de Sodio grado reactivo de procedencia SIGMA-ALDRICH (1.39 g/mL a 25 °C, 10.6% Na_2O , 26.6% SiO_2), Hidróxido de Calcio en polvo con grado de pureza del 97.2 % de procedencia J.T. Baker. Adicionalmente, se preparó soluciones 8 M, 9 M, 10 M, 11 M, 12 M y 14 M de Hidróxido de Sodio a partir de pellets con grado de pureza del 99.0 % acorde con la Organización Internacional de Normalización (ISO), de procedencia MERCK MILLIPORE. Para la preparación de las soluciones de Hidróxido de Sodio se utilizó una balanza analítica SHIMADZU modelo AX200 con precisión de 0.1 mg,

matraces volumétricos de 100 ml y agua destilada. (Ver figura 3.6)



Figura 3.6. Activadores Alcalinos utilizados y matraces volumétricos utilizados.

3.1.3. Preparación de Morteros de Geopolímeros

El procedimiento para la elaboración de los morteros de geopolímeros es una adaptación de la norma ASTM C305 – 06, utilizada para la preparación de pastas y morteros de cemento hidráulico de consistencia plástica. Se utilizó un mezclador mecánico tipo HOBART modelo N-50 con velocidades de mezcla y tipo de agitador requeridos por la norma. (Ver figura 3.7.)



**Figura 3.7. Mezclador mecánico
HOBART modelo N-50.**

1. Se realizó una limpieza de los recipientes de mezclado y agitador del equipo utilizando agua destilada.
2. Se vertió 600 g de zeolita natural (cantidad necesaria para 3 morteros por geopolímero) en el recipiente de mezclado y las respectivas cantidades de los tres activadores alcalinos utilizados.
3. El mezclado fue realizado en 2 fases, según la norma mencionada: En primer lugar una mezcla lenta: 140 ± 5 RPM con rotación planetaria de 62 rpm por un lapso de 5 minutos. Finalmente una mezcla a velocidad media: 285 ± 10 RPM con rotación planetaria de 125 rpm por 10 minutos.
4. El geopolímero sintetizado fue colocado en moldes de cubos de 5 cm, realizando una adaptación a la norma ASTM C109/

C109M – 07. Para evitar la formación de burbujas de aire en el interior de los morteros se utilizó una mesa de flujo SOILTEST. (Ver figuras 3.8. Y 3.9.)



Figura 3.8. Moldes utilizados de acuerdo con la norma ASTM C109/ C109M – 07.



Figura 3.9. Mesa de flujo SOILTEST.

5. Finalmente, los morteros fueron curados a 60 °C por un periodo de 24 horas para la optimización del activador alcalino. Para la optimización de la temperatura de curado

fue seguido el procedimiento descrito anteriormente, cambiando las temperaturas a 23.5 °C, 40 °C, 50 °C, 70 °C y 80 °C. (Ver figura 3.10.)

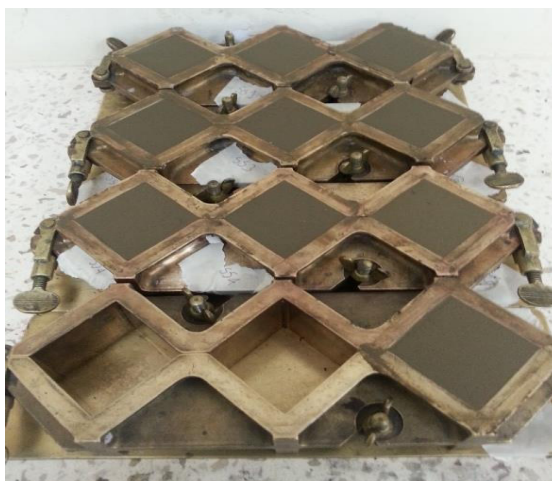


Figura 3.10. Geopolímeros luego del curado por 24 horas.

De la tabla 3.1 a la 3.3, se muestran la composición de los activadores alcalinos para sintetizar cada uno de los diferentes geopolímeros.

Tabla 3.1. Composición de los Activadores Alcalinos: Efecto Hidróxido de Sodio. (Concentración de Hidróxido de Sodio en base Molar. Concentración de Hidróxido de Calcio expresada en porcentaje)

Código	Solución NaOH (mol/L)	Razón $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (% w/w)
SH1	8.00	2.50	1.00
SH2	9.00		
SH3	10.00		
SH4	11.00		
SH5	12.00		
SH6	14.00		

Tabla 3.2. Composición de los Activadores Alcalinos: Efecto Silicato de Sodio. (Concentración de Hidróxido de Sodio en base Molar. Concentración de Hidróxido de Calcio expresada en porcentaje)

Código	Solución NaOH (mol/L)	Razón Na₂SiO₃/NaOH	Ca(OH)₂ (% w/w)
SS1	10	0.50	1.00
SS2		1.00	
SS3		1.50	
SS4		2.00	
SS5		2.50	
SS6		3.00	

Tabla 3.3. Composición de los Activadores Alcalinos: Efecto Hidróxido de Calcio. (Concentración de Hidróxido de Sodio en base Molar. Concentración de Hidróxido de Calcio expresada en porcentaje)

Código	Solución NaOH (mol/L)	Razón Na₂SiO₃/NaOH	Ca(OH)₂ (% w/w)
CH1	10	0.50	1.00
CH2			1.50
CH3			2.00
CH4			2.50
CH5			3.00
CH6			3.50
CH7			4.00

3.1.4. Ensayos de Resistencia a la Compresión Mecánica.

Se realizó ensayos de resistencia a la compresión mecánica a los morteros de geopolímeros formados utilizando una Máquina de Ensayos Universales marca SHIMADZU modelo UTM-600KN. (Ver figura 3.11.)



Figura 3.11. Máquina de Ensayos Universales SHIMADZU UTM-600KN

Los resultados de la máxima compresión mecánica alcanzada por los geopolímeros determinaron la optimización de los activadores alcalinos utilizados y la temperatura de curado. Se utilizaron tres morteros para cada uno de los geopolímeros.

3.2. Estudio de la Conductividad Térmica de un Geopolímero Fomizado

Para el estudio de la conductividad térmica de un geopolímero fomizado se tomó como base el estudio de la optimización de los activadores alcalinos y de la temperatura de curado antes descrita: Solución 10 M de Hidróxido de Sodio (NaOH), razón 0.50 entre

Silicato de Sodio e Hidróxido de Sodio ($\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$) y 3.00 % de Hidróxido de Calcio (% w/w). Para crear las cavidades en el geopolímero, se utilizó como agente fomizante una solución Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2) al 30%, de procedencia Mallinckrodt CHEMICALS.

3.2.1. Síntesis del Geopolímero Fomizado

Para realizar el proceso de síntesis se utilizó un agitador mecánico Ika Labortechnik modelo RW20DZM. (Ver figura 3.12.)



Figura 3.12. Agitador mecánico Ika Labortechnik modelo RW20DZM

Se vertió zeolita natural y los activadores alcalinos en un recipiente plástico y se realizó una mezcla lenta (200 RPM por 5 minutos), seguida por una mezcla rápida (1200 RPM por 10 minutos). En el último minuto se añadió Peróxido de Hidrógeno, tal que representó el 2% de la masa del geopolímero sintetizado, de acuerdo con resultados del estudio de Vaou V. y Panias D. [1]

Las muestras fueron colocadas en moldes cilíndricos de 41 mm de diámetro y 10 mm de altura. Finalmente, los geopolímeros fomezados fueron colocados en la estufa por 24 horas a la temperatura óptima de curado. (Ver figuras 3.13 y 3.14)



Figura 3.13. Moldes utilizados para geopolímeros Fomezados.



Figura 3.14. Geopolímeros Fomizados después del proceso de curado.

3.2.2. Determinación Experimental del Coeficiente de Conductividad Térmica.

Se realizó la determinación de la conductividad térmica de los geopolímeros fomizados utilizando un equipo de conducción unidimensional de calor en estado estable para materiales aislantes. (Ver figura 3.15)



Figura 3.15. Equipo para determinación de la conductividad térmica en materiales aislantes.

El procedimiento para el ensayo fue el siguiente:

1. Se colocó los discos de cobre A, B, C, la muestra S y el elemento calefactor en el siguiente orden: A–S–B –EC– C.
2. Se colocó termómetros de Mercurio en los orificios de los discos A, B, C.
3. Se realizó la conexión eléctrica a la fuente de poder.
4. Se reguló el voltaje a 10 Voltios.
5. Se midió las tres temperaturas cada 5 minutos hasta alcanzar el estado estacionario.
6. Se determinó los espesores y los diámetros de los discos de Cobre.
7. Se repitió el proceso con una muestra diferente de geopolímero fomicado.
8. Se realizó la determinación del coeficiente de convección a partir de la ecuación:

$$h = \frac{I * V}{a_A \cdot t_A + a_S \cdot \frac{t_A + t_B}{2} + a_B \cdot t_B + a_C \cdot t_C}$$

Ecuación 3.1. Coeficiente de convección del aire.

Fuente: Escuela Politécnica Nacional [50]

9. Se determinó el coeficiente de conductividad térmica a partir de la ecuación:

$$K = h \cdot \frac{\theta_S}{2 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot (t_A - t_B)} \cdot \left(\alpha_S \cdot \frac{t_A + t_B}{2} + 2 \cdot \alpha_A \cdot t_A \right)$$

Ecuación 3.2. Conductividad térmica.

Fuente: Escuela Politécnica Nacional [50]

donde K es la conductividad térmica, r el radio y es espesor de la muestra S.

3.3. Estudio de la Cinética de la Reacción de Geopolimerización

El estudio de la cinética de la reacción de geopolimerización se realizó por medio de difracción de Rayos X In-Situ, en un difractómetro de marca PANALYTICAL modelo Xpert Data (Ver figura 3.17).

El geopolímero que fue sintetizado para este estudio es el optimizado mediante el procedimiento descrito en la sección 3.1.4. Se utilizó zeolita natural seca y tamizada a 63 micras, la cual fue colocada en el porta muestras y analizado cada 15 minutos por un periodo de 8 horas de forma automática.

En los difractogramas se analizó el pico característico del aluminosilicato mayoritario en la composición de la zeolita natural. Se realizó el análisis de los datos de las intensidades en función del tiempo con el objetivo de determinar el orden de la reacción de geopolimerización y la constante cinética de

reacción. Además se realizó un análisis del avance de la reacción en relación al tiempo transcurrido.

3.4. Caracterización de los Geopolímeros Sintetizados

3.4.1. Determinación de Densidad

Para la determinación de la densidad de los geopolímeros sintetizados, fue utilizada la balanza marca Mettler Toledo, modelo XP205. Cabe recalcar que el equipo cuenta con un software, el cual fue configurado para muestras sólidas porosas. Por lo tanto, se procedió a iniciar el ensayo limpiando los accesorios de la balanza con alcohol isopropílico, luego estos fueron colocados en sus lugares respectivos, tal como se muestra en la figura 3.16.



Figura 3.16. Balanza para determinación de densidad Mettler Toledo XP205.

Después, se adicionó el líquido auxiliar al contenedor de vidrio que en este caso fue agua destilada, y con la ayuda de un pincel se removieron las burbujas de aire. Además, se disminuyó cualquier tipo de vibración para que el tiempo de estabilización de la lectura disminuya, por lo tanto, en cada medición que se realizó se cerraron las puertas. Luego, se modificó la temperatura del líquido auxiliar mostrada en el software, con la medida por el termómetro. Finalmente, se dio inicio a la medición.

Una vez que los geopolímeros fueron fraccionados a un tamaño menor de 1 cm, la muestra fue colocada con la ayuda de una pinza, en un plato de la balanza exterior. Después, cuando la lectura se estabilizó, la muestra fue sumergida en un aceite orgánico, para ser colocada nuevamente en el plato exterior. Luego, la muestra fue puesta en la canastilla sumergida en el líquido auxiliar (agua destilada); al final, el software da el valor de la densidad. En total, se realizaron tres ensayos por cada muestra de geopolímero.

3.4.2. Difractometría de Rayos X (DRX)

Los ensayos de difractometría de Rayos X se realizaron en un difractómetro de marca PANALYTICAL modelo Xpert Data con

un detector XCelerator (Ver figura 3.17) entre 5 y 80 ($^{\circ}2\theta$) La metodología seguida para realizar la caracterización de los geopolímeros es la siguiente:

1. Tanto la zeolita como los geopolímeros fueron molidos y tamizados, alcanzando un tamaño máximo de partícula de 38 micras.
2. A cada muestra se añadió un estándar de Óxido de Zinc, tal que su porcentaje en peso fuese del 10% y se mezcló garantizando homogeneidad.
3. Se colocó cada una de las mezclas en los porta muestras y se realizaron los ensayos de difracción de rayos X con los siguientes parámetros:
4. Se realizó un análisis cualitativo del difractograma para determinar cuáles fueron las estructuras cristalinas presentes en las muestras. Se utilizó el criterio de los compuestos con mayor número de coincidencias con los picos característicos de estructuras cristalinas.
5. Se realizó un análisis cuantitativo de los difractogramas obtenidos utilizando un refinamiento Rietveld mediante el método Chebyshev de Segundo Orden, automático y luego semiautomático con 5 coeficientes. Para determinar la cantidad

de material amorfo presente en las muestras se realizó un ajuste del porcentaje de estándar de Óxido de Zinc utilizado.



Figura 3.17. Difractómetro de Rayos X marca PANalytical modelo Xpert Data

3.4.3. Espectroscopia Infrarroja por la Transformada de Fourier (FT-IR)

Los ensayos de espectroscopia infrarroja por la transformada de Fourier se realizaron en un espectrómetro infrarrojo de marca Perkin Elmer modelo Spectrum 100 (Ver figura 3.18), mediante la preparación de discos de Bromuro de Potasio (KBr). El

método de preparación de la muestra se muestra a continuación:

1. Tanto la zeolita como los geopolímeros fueron molidos y tamizados, alcanzando un tamaño máximo de partícula de 38 micras.
2. Se preparó una mezcla de las muestras con Bromuro de Potasio (KBr), a cual asegure la presencia de muestra del 2 al 5%.
3. Luego, la muestra fue introducida en el accesorio para preparar los discos y sometida a una presión de 7,5 MPa por 3 minutos.

Para realizar el análisis en el Espectrómetro de Infrarrojo se llevó a cabo el siguiente método:

1. Se realizó un background utilizando un disco de Bromuro de Potasio (KBr).
2. Se realizó el escaneo a cada una de las muestras por 10 veces en una atmósfera de Nitrógeno (N_2) con un grado de pureza del 99,999%.



Figura 3.18. Espectrómetro infrarrojo de marca Perkin Elmer modelo Spectrum 100.

3.4.4. Ensayo Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial Simultánea (TGA-DSC)

El análisis termogravimétrico proporciona información acerca del comportamiento térmico de las muestras que se desean analizar, dentro de un ambiente inerte bajo un intervalo de temperatura controlado. De forma adicional, se puede determinar si la reacción que se produce es exotérmica o endotérmica.

A todas las muestras de geopolímeros se realizó el ensayo termogravimétrico; siendo el nombre del equipo Analizador Térmico Simultáneo SDT, de marca TA®, modelo Q600, el cual se puede observar en la figura 3.19. La preparación de la

muestra de geopolímeros como de la zeolita se basó en la molienda y tamizado, alcanzando un tamaño máximo de partícula de 38 micras.



Figura 3.19. Analizador Térmico Simultáneo SDT marca TA® modelo Q600.

Para iniciar con el análisis, primero se programó el intervalo de temperaturas a analizar que es de 40-1000 °C, con una rampa de 10 °C/min y un flujo de nitrógeno de 50ml/min.

Además, se utilizaron dos crisoles de alúmina, uno de referencia y otro de porta muestra. Ambos fueron limpiados con acetona y posteriormente se sometieron a secado. Una vez enfriados los crisoles, estos fueron colocados con la ayuda de una pinza dentro del horno del Analizador Térmico Simultáneo;

después, se abrió la válvula de nitrógeno y se procedió a tarar el equipo.

Luego, el crisol porta muestra fue retirado para poder pesar en una balanza analítica Shimadzu AX200 10 mg de muestra. Finalmente, el crisol se volvió a colocar dentro del horno para poder iniciar el ensayo. Cuando el análisis finalizó, se cerró el flujo de nitrógeno y se esperó a que la temperatura baje aproximadamente a 40 °C para retirar el crisol y empezar con un nuevo ensayo.

3.4.5. Ensayo de Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

El Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) da información acerca de la morfología de la muestra que se esté analizando, a través de un barrido de un haz de electrones de alta energía. En este caso, el SEM es de marca FEI, modelo Quantum 200, y el haz de electrones es emitido por un filamento de tungsteno (Ver figura 3.20).



Figura 3.20. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) marca FEI modelo Quantum 200.

Para analizar la zeolita, debido a que se disponía solamente en polvo, el tratamiento es diferente comparado con los geopolímeros. Por lo tanto, en un porta muestra se colocó el adhesivo, después se agregó el cemento carbón conductor e inmediatamente se adicionó una pequeña muestra de zeolita tamizada a 38 μm ; los materiales empleados para la preparación de la muestra se presentan en la figura 3.21.



Figura 3.21. Materiales empleados en la preparación de la muestra para el análisis del SEM.

Debido a que la muestra no es conductora, es necesario realizar un baño de platino u oro para mejorar la resolución de las imágenes en el equipo, ya que, luego estas serían muy brillantes. En este caso, se realizó un tratamiento con platino en un equipo de recubrimiento marca EMITECH. (Ver figura 3.22)

Para llevar a cabo este proceso; se cerraron las dos válvulas del equipo, denominadas leak y vent; además, se configuró el tiempo de tratamiento por 120 segundos, se permitió el flujo de argón y se accionó la bomba de vacío. Cuando la presión alcanzó el valor de 0.1 bar, se abrió la válvula leak hasta que se llegó a un rango de 1-0.5 bar, donde se tuvo un tiempo de espera de 15 segundos. Luego, se cerró la válvula leak y se esperó que la presión llegué a un valor de 0.08 bar, para iniciar con el proceso de recubrimiento.

Para dar inicio con el recubrimiento, se comenzó a abrir lentamente la válvula de leak y cuando se incrementó la presión se presionó el botón de “sputter”; observando que la corriente eléctrica llegué a indicar 18 mA, para dejar de presionar y accionar el comando “start process”.



Figura 3.22. Equipo de recubrimiento de platino marca EMITECH.

En el caso de los geopolímeros, estos fueron fraccionados a un tamaño menor de 1 cm; al porta-muestra también se le colocó el adhesivo seguido del cemento y del geopolímero. Adicionalmente, se llevó a cabo el baño de platino por 120 segundos a 18 mA.

Cuando las muestras fueron recubiertas, estas pudieron ser sometidas al ensayo del SEM con mediciones de 1000x, 2000x y 5000x, donde los parámetros que se utilizaron fueron: spot 2.0, voltaje de 15 KV y alto vacío.

CAPITULO 4

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. Optimización de los Activadores Alcalinos

4.1.1. Efecto del Hidróxido de Sodio

Para determinar la óptima composición de geopolímeros se consideró el máximo valor de la compresión mecánica. Por lo tanto, analizando el efecto del hidróxido de sodio (NaOH) que se presenta en la tabla 4.1, se observa que el máximo valor de esta propiedad medida después de 24 horas de curado a 60 °C, manteniendo la razón de silicato de sodio/hidróxido de sodio 2.5 y el 1% (w/w) de hidróxido de calcio, corresponde a una concentración 10M de NaOH (muestra SH3). (Ver Figura A.1)

Tabla 4.1. Compresión mecánica del efecto hidróxido de sodio en MPa.

Código	Solución NaOH (mol/L)	Compresión mecánica (MPa)			Promedio (MPa)
SH1	8,00	1,98	2,61	1,70	2,09
SH2	9,00	2,25	1,95	2,53	2,24
SH3	10,00	3,54	2,30	3,25	3,03
SH4	11,00	2,87	1,94	2,29	2,37
SH5	12,00	2,66	1,50	2,29	2,15
SH6	14,00	1,90	2,30	1,90	2,03

La compresión mecánica incrementa desde SH1 (8M) hasta SH3 (10M), luego comienza a disminuir conforme la concentración de NaOH aumenta, tal como se aprecia en la figura 4.1, y que está de acuerdo con el estudio previo [51]. No obstante, en la investigación de Panias et al., se obtuvo que la máxima compresión mecánica para geopolímeros sintetizados a partir de cenizas volantes corresponde a una concentración de 6.6 M de NaOH [23], mientras que en el estudio de Mustafa A.M, et al., se obtuvo que la máxima compresión mecánica es cuando la concentración es 12M NaOH [26].

La compresión mecánica es afectada proporcionalmente por el grado de polimerización, que a su vez es función del silicato y aluminato soluble en el geopolímero. Por lo tanto, si se aumenta la concentración de hidróxido de sodio en la fase acuosa durante la formación del geopolímero, influye en el incremento

de la solubilidad de Si y Si-Al de las fases de la materia prima, mejorando la reacción de geopolimerización. Sin embargo, a condiciones altamente alcalinas, la formación de los precursores oligoméricos de geopolímeros se inhibe, disminuyendo la velocidad de reacción, por lo que, la compresión mecánica también decrece [23].

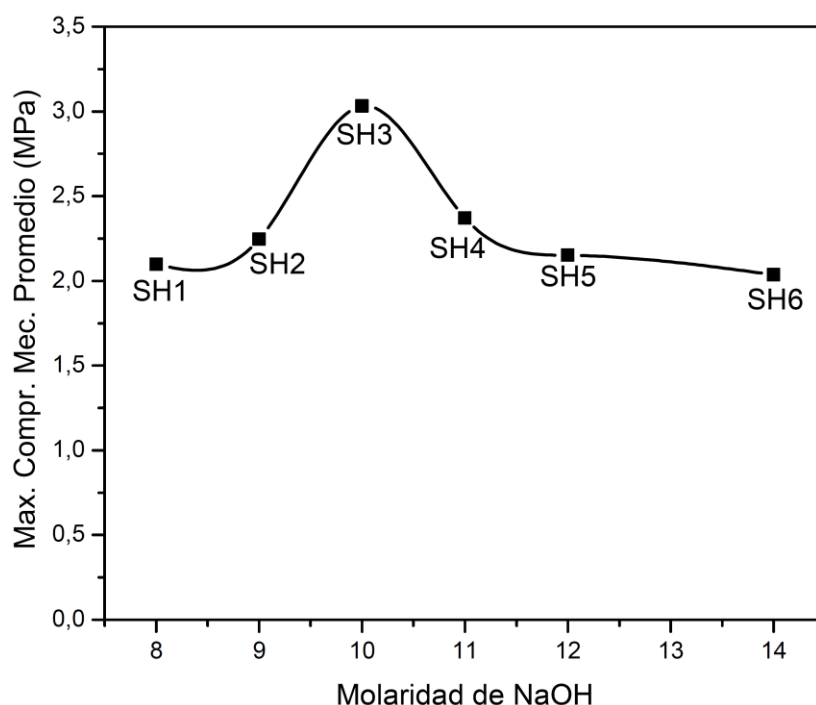


Figura 4.1. Compresión mecánica del efecto hidróxido de sodio en MPa.

4.1.2. Efecto del Silicato de Sodio

La siguiente etapa fue determinar la máxima compresión mecánica según el efecto del silicato de sodio, después de curar las muestras durante 24 horas a 60°C, manteniendo la

concentración de hidróxido de sodio 10M y el 1% (w/w) de hidróxido de calcio. Los resultados se presentan en la tabla 4.2, donde se puede apreciar que la óptima composición corresponde a SS1 (razón de silicato de sodio/hidróxido de sodio 0.5) con 4.44 MPa de compresión mecánica. (Ver Figura A.2)

Tabla 4.2. Compresión mecánica del efecto silicato de sodio en MPa.

Código	Razón Na₂SiO₃/ NaOH	Compresión mecánica (MPa)			Promedio (MPa)
SS1	0,50	3,30	4,33	5,69	4,44
SS2	1,00	2,26	2,92	3,64	2,94
SS3	1,50	3,13	3,64	3,45	3,41
SS4	2,00	3,54	3,83	3,56	3,64
SS5	2,50	1,70	3,54	2,30	2,51
SS6	3,00	1,79	2,65	3,81	2,75

Tal como se puede observar en la figura 4.2, esta propiedad en los geopolímeros presenta su máximo valor en SS1, luego disminuye en la muestra SS2, para otra vez aumentar hasta SS4 y en la muestra SS5 vuelve a disminuir su valor para incrementar en SS6. De hecho, la presencia de silicato de sodio soluble en el geopolímero afecta de forma positiva a la compresión mecánica, debido a que si aumenta la relación de SiO₂/Na₂O puede producir estructuras complejas que incrementen la red polimérica tridimensional del material y por lo

tanto mejora las propiedades mecánicas. Sin embargo, al igual que en el efecto de hidróxido de sodio, en condiciones altamente alcalinas la velocidad de reacción es afectada, disminuyendo la compresión mecánica. Adicionalmente, a medida que se incrementa la razón de silicato de sodio/hidróxido de sodio, la trabajabilidad disminuye [23].

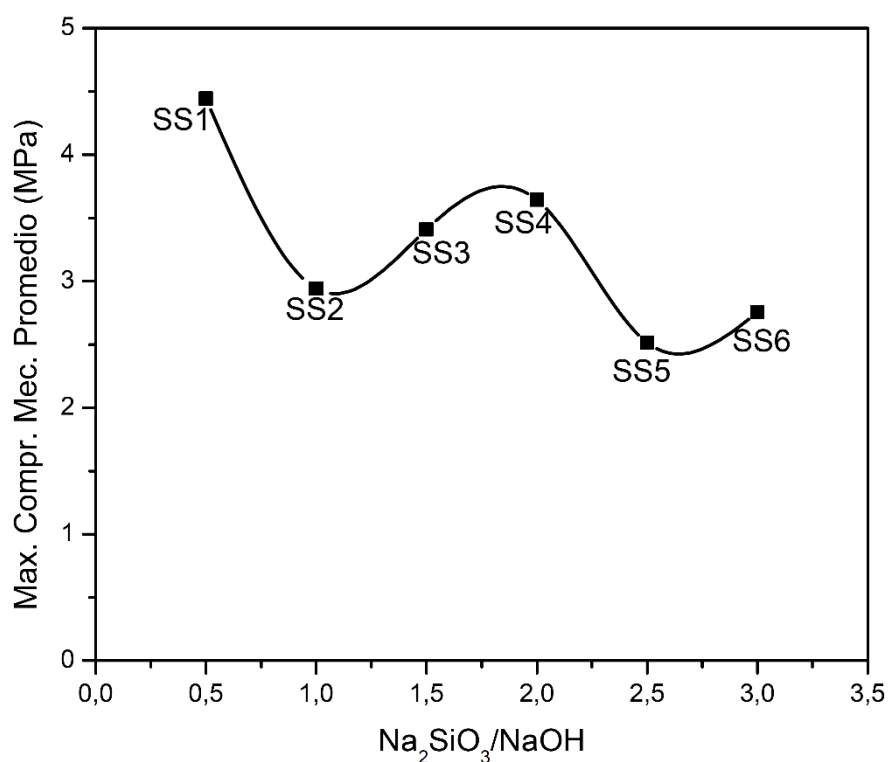


Figura 4.2. Compresión mecánica del efecto silicato de sodio en MPa.

4.1.3. Efecto del Hidróxido de Calcio

Después del análisis del silicato de sodio, se abarcó el estudio del efecto de hidróxido de calcio, donde el máximo valor de

compresión mecánica, después de curar las muestras por 24 horas a 60°C, manteniendo la concentración molar de NaOH 10 M y la razón de $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ 0.5, fue 12.32 MPa correspondiente la muestra CH7, como se observa en la tabla 4.3. (Ver Figura A.3)

Tabla 4.3. Compresión mecánica del efecto hidróxido de calcio en MPa.

Código	Ca(OH)₂ (% w/w)	Compresión mecánica (MPa)			Promedio (MPa)
CH1	1,00	3,30	4,33	5,69	4,44
CH2	1,50	4,72	4,20	5,18	4,70
CH3	2,00	7,33	7,97	5,76	7,02
CH4	2,50	10,21	10,00	7,33	9,18
CH5	3,00	9,44	9,63	9,66	9,58
CH6	3,50	11,15	8,37	8,27	9,26
CH7	4,00	12,24	13,52	11,20	12,32

En la figura 4.3 se puede apreciar que esta propiedad mecánica incrementa proporcionalmente con el porcentaje de hidróxido de calcio, sin embargo, la trabajabilidad disminuye. La trabajabilidad es la propiedad que indica que tan fácil es manipular el material, ya sea en el proceso de moldado o desmoldado. Por lo tanto, la óptima composición que se escogió en función a la propiedad mecánica y trabajabilidad es la muestra CH5 (3% de Ca(OH)_2).

De hecho, conforme a Yip al añadir un material cálcico, se mejora la compresión mecánica de los geopolímeros basados en metacaolín; lo que también concuerda con Buchwald et al., donde al agregar hidróxido de calcio a geopolímeros basados en cenizas volantes, incrementa la compresión mecánica en las primeras etapas. Esto se debe, a que el calcio tiene dos electrones libres, comparado con el sodio que solamente tiene uno; por lo tanto, el calcio puede formar cadenas más largas. Adicionalmente, el número de coordinación del catión calcio es mayor que el del catión sodio, provocando que al incrementar la cantidad de calcio, la estructura se vuelva más fuerte [20,52].

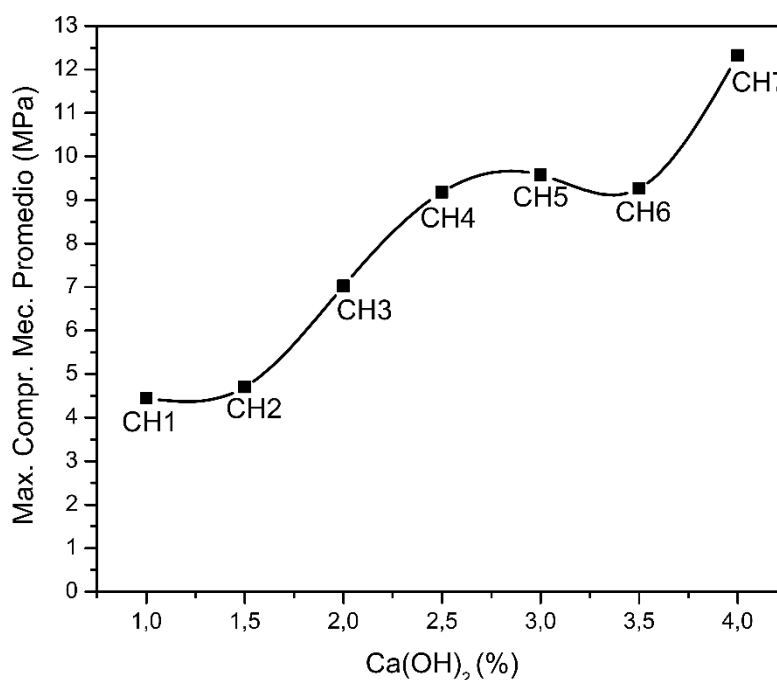


Figura 4.3. Compresión mecánica del efecto hidróxido de calcio en MPa.

4.1.4. Efecto de Temperatura

El efecto de temperatura se realiza a la óptima composición del efecto de hidróxido de calcio, en otras palabras, las muestras fueron preparadas con una solución de NaOH 10M, razón de $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ 0.5, 3% (w/w) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y fueron curadas durante 24 horas, donde los resultados se presentan en la tabla 4.4. Siendo, el máximo valor de compresión mecánica 9.58 MPa a 60°C. (Ver Figura A.4)

Tabla 4.4. Compresión mecánica del efecto de temperatura en MPa.

Código	Temp. De Curado (°C)	Compresión mecánica (MPa)			Promedio (MPa)
GEOP T23.5	23,5	0,37	0,59	0,02	0,33
GEOP T40	40,0	2,07	2,36	2,26	2,23
GEOP T50	50,0	5,73	5,38	5,17	5,43
GEOP T60	60,0	9,44	9,63	9,66	9,58
GEOP T70	70,0	4,43	4,28	4,42	4,38
GEOP T80	80,0	3,90	4,18	3,31	3,80

En la figura 4.4 se aprecia que la propiedad mecánica se incrementa en función de la temperatura hasta los 60°C, y luego disminuye. La temperatura acelera la velocidad de reacción, por lo que, la compresión mecánica aumenta, tal como en el estudio desarrollado por Alonso y Palomo. No obstante, las muestra curadas a 70°C y 80 °C no presentan una mayor resistencia

mecánica debido a que la pérdida de humedad se incrementa, en otras palabras, se ha provocado un deterioro de geopolímero y la resistencia decrece [20,53].

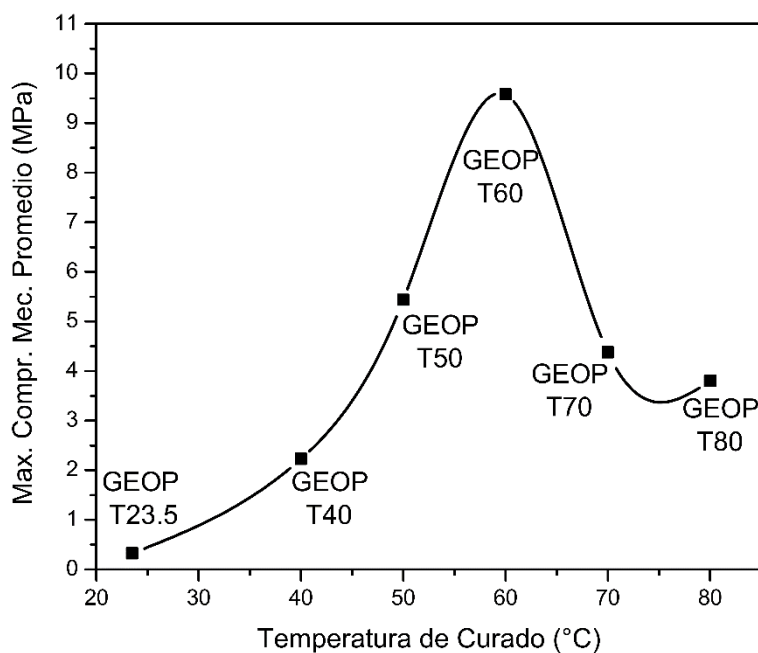


Figura 4.4. Compresión mecánica del efecto de temperatura en MPa.

4.2. Caracterización de los Geopolímeros

La caracterización de las muestras de geopolímeros se realiza a través diferentes ensayos como XRD, TGA, FT-IR, SEM y densidad. En cada análisis se estudia el efecto del hidróxido de sodio, silicato de sodio, hidróxido de calcio y temperatura.

4.2.1. Densidad

Los valores de la densidad de la zeolita y de las diferentes muestras de geopolímeros del efecto de hidróxido de sodio, silicato de sodio, hidróxido de calcio, temperatura y fomizado, se encuentran en la tabla 4.5.

Tabla 4.5. Densidad de zeolita y geopolímeros sintetizados en g/cm³.

Código		Densidad		Promedio
Zeolita		2,10*		2,10*
SH1	1,91	1,85	1,83	1,86
SH2	1,84	1,82	1,82	1,82
SH3/SS5	1,84	1,86	1,83	1,85
SH4	1,71	1,73	1,80	1,75
SH5	1,86	1,84	1,85	1,85
SH6	1,88	1,78	1,69	1,78
SS1/CH1	1,81	1,82	1,83	1,82
SS2	1,83	1,77	1,73	1,78
SS3	1,88	1,84	1,89	1,87
SS4	1,89	1,88	1,85	1,87
SS6	1,85	1,89	1,79	1,84
CH2	1,81	1,74	1,79	1,78
CH3	1,81	1,74	1,78	1,78
CH4	1,78	1,79	1,75	1,77
CH5/ GEOP T60	1,78	1,79	1,80	1,79
CH6	1,77	1,88	1,77	1,81
CH7	1,79	1,73	1,83	1,78
GEOP T23.5	1,68	1,64	1,64	1,65
GEOP T40	1,61	1,59	1,62	1,61
GEOP T50	1,69	1,66	1,65	1,67
GEOP T70	1,63	1,68	1,74	1,68
GEOP T80	1,73	1,66	1,69	1,69
FG1	0,86	0,83	0,94	0,88

*Ficha Técnica ZEOLITA NATURAL: Ver Anexo B

Se observa que la densidad de la zeolita es mayor que la de los geopolímeros debido a que estos se caracterizan por tener poros que ocupan más volumen, por lo tanto, sus densidades disminuyen. En el estudio de Heah et al., las densidades de los geopolímeros son menores, considerando que estos fueron sintetizados bajo otras circunstancias [42, 54].

Los ensayos de densidad fueron realizados 6 meses después de la síntesis de los geopolímeros, por lo tanto, el agua almacenada en la estructura de las muestras fue liberada. Lo anteriormente descrito tiene incidencia directa sobre los valores de las densidades obtenidas, que debido al proceso de evaporación de agua y contracción de la muestra, la densidad de los geopolímeros aumenta. En cada uno de los efectos estudiados los valores de densidad son similares, lo que concuerda con lo mostrado en los Análisis Simultáneos Térmogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA-DSC), en los que la cantidad de agua que es liberada por evaporación es similar entre los geopolímeros de cada uno de los efectos.

La densidad del geopolímero fomizado es la menor de todas las muestras, porque al haber añadido el agente fomizante

(Peróxido de Hidrógeno) la cantidad de poros es mayor al igual que el volumen que ocupan. Este resultado se encuentra en el rango que otras investigaciones han obtenido, aunque, para propósitos comerciales de utilizar a este material como aislante térmico uno de los objetivos de los estudios es disminuir la densidad [7,1].

4.2.1. Difractometría de Rayos X (DRX)

En la tabla 4.6 se muestran los resultados correspondientes al análisis cuantitativo de Difractometría de Rayos X al que fue sometida la zeolita natural. El difractograma correspondiente a este resultado se encuentra adjunto en el Anexo A (Ver Figura A.5).

Tabla 4.6. Resultados cuantitativos DRX de la zeolita natural.

Compuesto	Porcentaje (%)
Cuarzo	24,90
Mordenita	70,60
Analcima	2,30
Amorfo	2,20

Al analizar los resultados obtenidos en el difractograma de la zeolita natural son observables picos que demuestran la presencia de dos tipos de zeolitas: Mordenita con su picos característicos ubicados en 9.789, 22.249, 25.610, 27.996

(°2Th) y Analcima con sus picos característicos entre 3.43 y 5.61 (°2Th). Tanto la Mordenita como la Analcima son las zeolitas que proveen los aluminosilicatos necesarios para la reacción de geopolimerización. Ambas zeolitas forman el 72,80 % de la composición total del material inicial. El segundo componente mayoritario en la zeolita natural es el cuarzo, comúnmente encontrado junto a la mayoría los aluminosilicatos naturales utilizados para la preparación de geopolímeros [6]. Esta estructura tiene sus picos característicos en 20,854 y 26,650 (°2Th), mostrando el de mayor intensidad en 26.650 (°2Th). Fue cuantificada una pequeña cantidad de fase amorfa (2,20 %), que corresponde a todos las estructuras que no son detectables por el método de Difracción de Rayos X. La cantidad de compuestos en fase amorfa junto a la Analcima corresponden a las estructuras minoritarias.

En las tablas 4.7, 4.8, 4.9 se muestran los resultados de los análisis cuantitativos de Difractometría de Rayos X, correspondientes a los geopolímeros sintetizados para el estudio del efecto del Hidróxido de Sodio, Silicato de Sodio e Hidróxido de Calcio, respectivamente. Los difractogramas de estos geopolímeros se presentan en el Anexo A (Ver Figuras A.6 – A.11 para el efecto del Hidróxido de Sodio, figuras A.12 –

A.16 para el efecto del Silicato de Sodio, figuras A.17 – A.22 para el efecto del Hidróxido de Calcio).

Tabla 4.7. Resultados cuantitativos DRX de la composición de los geopolímeros del efecto de Hidróxido de Sodio. (%)

Código	Molaridad (mol/L)	Cuarzo (%)	Mordenita (%)	Amorfo (%)
SH1	8,00	16,80	34,10	49,10
SH2	9,00	17,10	30,30	52,60
SH3	10,00	15,50	31,90	52,60
SH4	11,00	14,80	34,60	50,60
SH5	12,00	16,00	56,50	27,60
SH6	14,00	13,90	33,60	52,50

Tabla 4.8. Resultados cuantitativos DRX de la composición de los geopolímeros del efecto de Silicato de Sodio. (%)

Código	Razón $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$	Cuarzo (%)	Mordenita (%)	Amorfo (%)
SS1	0,50	16,10	56,00	27,80
SS2	1,00	15,00	51,50	33,50
SS3	1,50	15,50	68,80	15,70
SS4	2,00	16,00	33,30	50,70
SS5	2,50	15,50	31,90	52,60
SS6	3,00	14,90	33,70	51,40

Tabla 4.9. Resultados cuantitativos DRX de la composición de los geopolímeros del efecto de Hidróxido de Calcio. (%)

Código	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (% w/w)	Cuarzo (%)	Mordenita (%)	Amorfo (%)
CH1	1,00	16,10	56,00	27,80
CH2	1,50	16,50	59,60	23,90
CH3	2,00	17,10	63,20	19,70
CH4	2,50	15,10	59,00	25,90
CH5	3,00	15,20	59,40	25,40
CH6	3,50	16,60	60,30	23,10
CH7	4,00	16,40	58,50	25,10

En la tabla 4.10 se muestran los resultados de los análisis cuantitativos de Difractometría de Rayos X, correspondientes a los geopolímeros sintetizados para el estudio del efecto la temperatura de curado sobre la máxima compresión mecánica alcanzada. Los difractogramas correspondientes al estudio de este efecto se encuentran adjuntos en el Anexo A (Ver figura A.23 – A.27).

Tabla 4.10. Resultados cuantitativos DRX de la composición de los geopolímeros del efecto de la temperatura de curado. (%)

Código	Temp. de Curado (°C)	Cuarzo (%)	Mordenita (%)	Amorfo (%)
T 23.5	23,50	19,70	50,60	29,70
T 40	40,00	19,70	58,80	21,50
T 50	50,00	20,50	46,60	33,00
T 60	60,00	16,10	56,00	27,80
T 70	70,00	21,90	58,40	19,60
T 80	80,00	20,70	52,20	27,10

En la tabla 4.11 se muestran los resultados del geopolímero fomizado, el difractograma se adjunta en el Anexo A (Ver figura A.28)

Tabla 4.11. Resultados cuantitativos DRX del Geopolímero Fomizado (FG).

Estructura	Porcentaje (%)
Cuarzo	16,3
Mordenita	38,6
Amorfo	45,1

Del análisis cualitativo de estos difractogramas se obtuvo evidencia de la presencia de dos compuestos encontrados en la zeolita natural: Mordenita y Cuarzo, además de compuestos de estructura amorfa.

En concordancia al modelo de mecanismo de reacción de geopolimerización presentado por Duxson et al., se presenta una disminución en los porcentajes de Mordenita y Analcima debido a que estas estructuras cristalinas rompieron sus enlaces para formar Silicatos y Aluminatos los cuales son monómeros que pasan a formar dímeros, trímeros y así las estructuras de los geopolímeros [34].

Los geopolímeros son descritos como estructuras de aluminosilicatos en fase amorfa [20, 21]. Como segunda evidencia de la formación de geopolímeros a partir de la Mordenita y Analcima, se observa un significativo aumento de fase amorfa en comparación con la cuantificada en la zeolita natural. Las muestras que presentan una mayor formación de fase amorfa fueron: SH3 para el efecto del Hidróxido de Sodio con un 52,60 %, SS5 para el caso del efecto del Silicato de Sodio con 52,60 %, CH1 para el caso del efecto del Hidróxido de Calcio con 27,80 % y T50°C con 33,00%. A pesar de que

estos geopolímeros presentaron la mayor cantidad de fase amorfa, fueron los geopolímeros SH3, SS1, CH7 los que presentaron mejores propiedades mecánicas. Esto podría indicar que en el proceso de molienda, realizado para preparar los geopolímeros para el ensayo de difracción de rayos X, parte de las estructuras cristalinas que no reaccionaron en el proceso de geopolimerización se amorfizaron. Según el estudio presentado por Arellano-Aguilar et. al, la fase amorfa es observable en los difractogramas a través de la joroba formada entre 19 y 37 ($^{\circ}2\theta$), que representa los aluminosilicatos en fase amorfa que son el indicio de la formación de las estructuras de geopolímeros [52].

En todos los geopolímeros sintetizados se observa la presencia de Mordenita que no ha reaccionado, lo cual podría indicar que es un reactivo en exceso en la reacción de geopolimerización. En el caso de la Analcima, se observa que ha reaccionado totalmente en los geopolímeros.

Existe un fenómeno denominado eflorescencia que es la formación de cristales carbonatos o bicarbonatos, que puede ocurrir en los geopolímeros que son activados bajo altas concentraciones de hidróxidos, donde el metal alcalino

reacciona con el dióxido de carbono atmosférico; y quizás afecte a la estructura [42]. Se observó indicios de este fenómeno mediante los análisis de TGA-DSC y FT-IR. (Ver Figuras A.35 – A.84).

Las figuras A.29 – A.33 adjuntas en el Anexo A, se presentan los difractogramas de comparación entre la zeolita natural y los efectos Hidróxido de Sodio, Silicato de Sodio, Hidróxido de Calcio y temperatura de curado, respectivamente.

El pico característico del cuarzo, que se encuentra ubicado entre 26 y 27 ($^{\circ}2\theta$), a pesar de reducir su intensidad sigue siendo el que mayor de todos los mostrados. Según Silva de Vargas et. al, la reducción en su intensidad sugiere que la reacción de formación de los geopolímeros desorganiza la estructura de las fases cristalinas a medida que la edad de la muestra se incrementa [27]. Esta aseveración se corrobora con la intensidad del halo característico del cuarzo presentado en los difractogramas de los geopolímeros sintetizados para la optimización de la temperatura de curado, que fueron los de menor edad y su reducción en la intensidad es menor a las presentadas con los geopolímeros sintetizados para el estudio de los efectos de los activadores alcalinos.

Los picos característicos de la Mordenita y la Analcima se redujeron en intensidad en todos los geopolímeros, lo que es consistente con lo presentado en el estudio cuantitativo de las muestras (Ver Figuras A.29 – A.33).

Además alrededor de 31,67, 34,31 y 36,14 ($^{\circ}$ 2Th) se observan los picos característicos del ZnO, que es el estándar utilizado para el análisis cuantitativo de la fase amorfa presente en la muestra.

En los difractogramas no se observa la formación de nuevos picos. Esto indica que no existe la formación de nuevas fases cristalinas mediante la activación alcalina de la zeolita natural. Este hecho es corroborado por los análisis cualitativos y cuantitativos presentados en las tablas anteriores.

4.2.3. Análisis Termogravimétrico y Calorimetría de Barrido Diferencial (TGA-DSC)

Con este análisis se determinó tanto la pérdida de masa total de las muestras, así como, los rangos de temperatura que corresponden a procesos por los que pasa los geopolímeros al ser sometidos a este ensayo. De igual manera, las reacciones pudieron ser caracterizadas como exotérmicas o endotérmicas.

La pérdida de masa obtenida para la zeolita y los diferentes geopolímeros se encuentra dividida en función de seis rangos de temperatura: 40-100°C (pérdida de agua libre), 100-200°C (evaporación de agua de poros), 200-300°C (evaporación de agua cristalina), 300-450°C (deshidroxilación), 450-750°C (descarbonatación) y 750-1000°C (estabilización). En la tabla 4.12 se muestra la pérdida de masa de la zeolita y del efecto del hidróxido de sodio [42, 55]. En el Anexo A se adjuntan los resultados obtenidos de los análisis realizados a la serie del efecto del hidróxido de sodio SH(1-6) (Ver Figura A. 35 – A. 40).

Tabla 4.12. Pérdida de masa de la zeolita y del efecto del hidróxido de sodio en porcentaje.

Código	Solución NaOH (mol/L)	40-100 °C	100-200 °C	200-300 °C	300-450 °C	450-750 °C	750-1000 °C	Total
Zeolita	-	3,30	2,73	1,22	1,75	3,60	1,24	13,83
SH1	8	5,94	5,41	0,98	1,63	3,49	1,03	18,48
SH2	9	6,12	5,46	1,64	1,85	3,11	0,91	19,09
SH3	10	6,30	6,00	1,57	1,58	3,50	0,74	19,68
SH4	11	7,03	6,36	1,46	1,83	4,07	1,24	21,97
SH5	12	7,81	5,78	1,55	1,80	3,13	0,80	20,86
SH6	14	7,10	6,19	1,80	2,42	3,60	0,93	22,04

Como se puede observar en la tabla 4.12, la pérdida total de masa de zeolita es inferior a las muestras de geopolímeros, principalmente por su menor contenido de agua que se evapora en los tres primeros intervalos de temperatura; además, a

medida que incrementa la concentración molar de la solución de hidróxido de sodio en la composición del geopolímero SH(1-6), la pérdida de masa total también aumenta; a excepción de la muestra SH5 que presenta una pequeña disminución, por lo tanto, su relación R^2 es de 0.79. De igual manera, en la tabla 4.13 se muestra la pérdida de masa del efecto del silicato de sodio SS(1-6); notándose que al incrementar la proporción $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$, la pérdida de masa total disminuye con una relación $R^2=0.93$. En el Anexo A se adjuntan los resultados obtenidos por este método del efecto del silicato de sodio (SS1-SS6) (Ver Figura A. 41 – A. 45).

Tabla 4.13. Pérdida de masa del efecto del silicato de sodio en porcentaje.

Código	Razón $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$	40-100 °C	100-200 °C	200-300 °C	300-450 °C	450-750 °C	750-1000 °C	Total
SS1	0,50	11,64	5,09	2,48	2,84	2,22	0,77	25,04
SS2	1,00	12,74	4,68	1,97	2,35	1,79	0,86	24,39
SS3	1,50	9,52	5,16	1,63	1,97	2,40	0,56	21,23
SS4	2,00	8,28	5,60	1,98	2,11	2,48	0,64	21,10
SS5	2,50	6,30	6,00	1,57	1,58	3,50	0,74	19,68
SS6	3,00	6,73	5,31	1,52	1,84	2,79	0,73	18,93

En la tabla 4.14 se presenta la pérdida de masa del efecto de hidróxido de calcio CH(1-6), donde se aprecia que no existe una relación entre la composición de hidróxido de calcio y la pérdida

de masa total; debido a que al haber sido añadido este compuesto en forma sólida, no se puede asegurar que exista homogeneidad en las muestras analizadas. En el Anexo A se adjuntan los resultados obtenidos por este método del efecto del hidróxido de calcio (CH1-CH7) (Ver Figura A.46 – A.51).

Tabla 4.14. Pérdida de masa del efecto del hidróxido de calcio en porcentaje.

Código	Ca(OH) ₂ (% w/w)	40- 100 °C	100- 200 °C	200- 300 °C	300- 450 °C	450- 750 °C	750- 1000 °C	Total
CH1	1,00	11,64	5,09	2,48	2,84	2,22	0,77	25,04
CH2	1,50	8,90	5,27	2,68	2,91	2,47	1,33	23,55
CH3	2,00	12,36	5,39	1,84	2,31	1,83	1,01	24,74
CH4	2,50	11,75	5,17	1,79	2,17	1,59	0,85	23,33
CH5	3,00	11,68	5,52	2,15	2,40	1,94	0,91	24,58
CH6	3,50	10,33	5,79	1,76	1,87	1,80	0,96	22,50
CH7	4,00	12,12	5,67	1,82	2,11	1,60	1,05	24,37

Adicionalmente, en la tabla 4.15 se presenta la pérdida de masa del efecto de temperatura GEOP (T23.5-T80), donde el mínimo porcentaje de pérdida de masa corresponde a la temperatura óptima (GEOP T60) y el máximo porcentaje es del geopolímero curado a 23.5 °C (GEOP T23.5). Dicha muestra curada a temperatura ambiente es la que presenta mayor pérdida de agua, es decir, al no haber sido sometida a un tratamiento térmico para el curado del geopolímero, es la que tiene mayor

contenido de agua. En el Anexo A se adjuntan los resultados obtenidos por este método (Ver Figura A.52 – A.56).

Tabla 4.15. Pérdida de masa del efecto de la temperatura de curado en porcentaje.

Código	Temp. de Curado (°C)	40- 100 °C	100- 200 °C	200- 300 °C	300- 450 °C	450- 750 °C	750- 1000 °C	Total
GEOP T23.5	23,5	19,07	6,28	1,32	1,45	1,53	0,95	30,59
GEOP T40	40,0	14,76	8,49	1,36	1,70	1,64	0,89	28,84
GEOP T50	50,0	15,16	8,74	1,47	1,83	1,35	0,78	29,34
GEOP T60	60,0	11,68	5,52	2,15	2,40	1,94	0,91	24,58
GEOP T70	70,0	15,66	5,86	1,52	1,48	1,70	0,81	27,03
GEOP T80	80,0	13,80	8,13	1,66	1,62	1,16	0,52	26,90

Además, en la tabla 4.16 se muestra la pérdida de masa del geopolímero fomizado (FG), siendo su pérdida total de masa ligeramente mayor que la muestra GEOP T60, considerando que la única diferencia entre ambos, es que a la muestra FG se le agregó peróxido de hidrógeno como agente fomizante. En el Anexo A se adjunta el resultado obtenido por este método (Ver Figura A. 57).

Tabla 4.16. Pérdida de masa del geopolímero fomizado.

Código	40- 100 °C	100- 200 °C	200- 300 °C	300- 450 °C	450- 750 °C	750- 1000 °C	Total
FG	13,72	5,40	1,75	2,35	1,96	1,22	26,40

Los procesos de evaporación de agua, deshidroxilación, y decarbonatación son reacciones endotérmicas; no obstante, en ciertas muestras se presenta una reacción exotérmica alrededor de 900 °C, que puede ser debido a la recristalización y reorganización de la muestra [56].

4.2.4. Espectroscopia Infrarroja por la Transformada de Fourier (FT-IR)

En la tabla 4.17 se presenta la interpretación de los espectros infrarrojos de la zeolita natural. En el Anexo A se encuentra el espectro infrarrojo de la zeolita natural (Ver Figura A.58).

Tabla 4.17. Interpretación Cualitativa de los Espectros Infrarrojos de la zeolita natural.

Número de Onda (cm ⁻¹) (ν)	Vibración
467,70	Flexión (Si-O-Si y O-Si-O)
534,31	Estiramiento Simétrico (Si-O-Si y Al-O-Si)
695,41	Estiramiento simétrico (Si-O-Si)
797,92	Estiramiento asimétrico (Al/Si-O-Si)
1034,54	Estiramiento de Carbonatos (O-C-O)
1431,09	Flexión (H-O-H, agua libre)
1636,42	Estiramiento (O-H)
3428,45	

En las tablas 4.18, 4.19, 4.20 y 4.21 se presenta la interpretación de los espectros infrarrojos de los efectos del Hidróxido de Sodio, Silicato de Sodio, Hidróxido de Calcio y temperatura de curado, respectivamente. En el Anexo A se encuentran los espectros infrarrojos de estos efectos estudiados (Ver figuras A.59 – A.64 para el efecto del Hidróxido de Sodio, figuras A.65 – A.69 para el efecto del Silicato de Sodio, las figuras A.70 – A.75 para el efecto del Hidróxido de Calcio y A.76 – A.80 para el efecto de la temperatura).

Tabla 4.18. Interpretación Cualitativa de los Espectros Infrarrojos del Estudio del Efecto del Hidróxido de Sodio.

Número de Onda (cm ⁻¹) (v)						Vibración
SH1 (8 M)	SH2 (9 M)	SH3 (10 M)	SH4 (11 M)	SH5 (12 M)	SH6 (14 M)	
467,0	472,5	469,8	469,8	469,8	469,6	Flexión (Si-O-Si and O-Si-O)
553,9	532,1	533,9	533,3	538,8	537,7	Estiramiento Simétrico (Si-O-Si and Al-O-Si)
693,9	694,4	693,5	693,8	694,4	694,3	Estiramiento simétrico (Si-O-Si)
798,1	799,3	797,9	798,3	797,8	798,0	Estiramiento Si-O, Flexión -OH (Si-OH)
877,5	878,4	878,2	878,0	877,3	878,2	Estiramiento asimétrico (Al/Si-O-Si)
1031,1	1030,2	1030,1	1030,0	1031,0	1027,8	Estiramiento de Carbonatos (O-C-O)
1408,7	1408,6	1408,8	1408,3	1440,1	1409,0	Flexión (H-O-H, agua libre)
1642,5	1648,9	1645,4	1647,1	1649,3	1649,1	Estiramiento (O-H)
3453,5	3447,5	3435,2	3354,0	3432,8	3353,6	

Tabla 4.19. Interpretación Cualitativa de los Espectros Infrarrojos del Estudio del Efecto del Silicato de Sodio.

Número de Onda (cm ⁻¹) (ν)						Vibración
SS1 (0,5)*	SS2 (1,0)*	SS3 (1,5)*	SS4 (2,0)*	SS5 (2,5)*	SS6 (3,0)*	
467,6	466,7	468,2	467,7	469,8	468,9	Flexión (Si-O-Si and O-Si-O)
534,7	536,3	536,6	536,1	533,9	535,6	Estiramiento Simétrico (Si-O-Si and Al-O-Si)
693,4	694,4	694,3	694,3	693,5	694,5	Estiramiento simétrico (Si-O-Si)
797,8	797,8	797,9	797,9	797,9	797,8	Estiramiento asimétrico (Al/Si-O-Si)
1029,1	1029,7	1030,6	1029,6	1030,1	1029,8	Estiramiento de Carbonatos (O-C-O)
1446,9	1485,2	1485,8	1410,1	1408,8	1410,2	Flexión (H-O-H, agua libre)
1643,8	1642,5	1642,9	1649,3	1645,4	1644,3	Estiramiento (O-H)
3445,8	3438,2	3438,1	3437,0	3435,2	3436,3	

*Razón Na₂SiO₃/NaOH

Tabla 4.20. Interpretación Cualitativa de los Espectros Infrarrojos del Estudio del Efecto del Hidróxido de Calcio.

Número de Onda (cm ⁻¹) (ν)							Vibración
CH1 (1.0%)	CH2 (1.5%)	CH3 (2.0%)	CH4 (2.5%)	CH5 (3.0%)	CH6 (3.5%)	CH7 (4.0%)	
467,6	470,4	467,3	470,6	466,9	467,5	467,4	Flexión (Si-O-Si and O-Si-O)
534,7	535,5	534,8	535,4	506,3	534,4	534,7	Estiramiento Simétrico (Si-O-Si and Al-O-Si)
693,44	695,2	695,3	695,3	687,0	695,1	695,1	Estiramiento simétrico (Si-O-Si)
778,8	779,6	779,5	779,2	779,8	779,5	779,2	Estiramiento asimétrico (Al/Si-O-Si)
797,84	797,9	797,9	798,0	779,8	797,6	798,1	Estiramiento de Carbonatos (O-C-O)
1029,1	1029,9	1029,9	1028,7	1013,8	1016,2	1012,4	Flexión (H-O-H, agua libre)
1411,4	1411,0	1411,7	1411,9	1411,7	1412,4	1412,3	Estiramiento (O-H)
1446,9	1446,8	1488,4	1447,5	1448,7	1447,6	1444,0	
1643,8	1642,8	1643,0	1643,8	1643,3	1643,7	1643,1	
3445,8	3437,2	3441,2	3436,4	3443,5	3436,0	3445,8	

Tabla 4.21. Interpretación Cualitativa de los Espectros Infrarrojos del Estudio del Efecto de la Temperatura de Curado.

Número de Onda (cm ⁻¹) (ν)						Vibración
GEOP T23.5	GEOP T40.0	GEOP T50.0	GEOP T60.0	GEOP T70.0	GEOP T80.0	
467,5	467,2	470,7	466,9	467,3	470,6	Flexión (Si-O-Si and O-Si-O)
536,4	511,9	534,8	506,3	513,8	518,1	Estiramiento
694,7	694,5	694,0	687,0	694,7	694,6	Simétrico (Si-O-Si and Al-O-Si)
779,1	778,7	778,8	779,8	779,0	779,2	Estiramiento
798,1	797,5	797,8	779,8	798,2	798,4	simétrico (Si-O-Si)
1020,4	1028,1	1030,4	1013,8	1028,6	1016,6	Estiramiento asimétrico (Al/Si-O-Si)
1411,3	1414,0	1416,2	1411,7	1413,4	1412,8	Estiramiento de Carbonatos (O-C-O)
1451,9	1447,9	1447,9	1448,7	1448,3	1452,1	
1648,0	1642,3	1645,9	1643,3	1643,6	1646,6	Flexión (H-O-H, agua libre)
3448,3	3439,9	3434,16	3443,5	3435,7	3436,4	Estiramiento (O-H)

En la tabla 4.22 se presenta la interpretación del espectro infrarrojo del geopolímero fomizado (FG). En el Anexo A se encuentra el espectro infrarrojo correspondiente a esta muestra (Ver Figura A.84).

Tabla 4.22. Interpretación Cualitativa del Espectro Infrarrojo del geopolímero fomezado.

Número de Onda (cm^{-1}) (ν)	Vibración
FG	
467,04	Flexión (Si-O-Si and O-Si-O)
532,49	Estiramiento Simétrico (Si-O-Si and Al-O-Si)
694,84	
779,07	Estiramiento Simétrico (Si-O-Si)
798,69	
867,35	Estiramiento Si-O, Flexión -OH (Si-OH)
1028,29	Estiramiento Simétrico (Al/Si-O-Si)
1412,44	Estiramiento de Carbonatos (O-C-O)
1457,00	
1642,72	Flexión (H-O-H, agua libre)
3442,29	Estiramiento (O-H)

Tanto en los espectros infrarrojos de la zeolita natural y los geopolímeros de los efectos estudiados, existe una similitud de las zonas de baja transmitancia.

Entre los números de onda $460 - 470 \text{ cm}^{-1}$ se encuentran bandas de transmitancia que según el estudio realizado por Panias D. et. al., podrían corresponder a la flexión en las moléculas de Cuarzo (SiO_2) y de zeolitas con estructura molecular Silicio-Oxígeno-Silicio. En todos los geopolímeros sintetizados este pico ha reducido su transmitancia desde su línea base en comparación con la zeolita natural [23].

Según los estudios realizados por Panias D. et. al y Criado M. et. al., en la región de comprendida entre 550 y 750 cm^{-1} , las

bandas de transmitancia podrían representar estiramientos simétricos de las zonas que contienen los arreglos Silicio-Oxígeno-Silicio del cuarzo. Estos coinciden con los picos característicos de los estiramientos simétricos de los enlaces Aluminio-Oxígeno-Silicio de aluminosilicatos cristalinos y amorfos: Mordenita, Analcima y geopolímeros. Estas zonas de baja transmitancia se encuentran traslapadas [23, 57].

Según el estudio realizado por Criado M. et. al, la banda doble que se encuentra en todos los espectros infrarrojos alrededor de $780 - 800 \text{ cm}^{-1}$, corresponde a la estructura del cuarzo [57].

En el rango comprendido entre $990-1090 \text{ cm}^{-1}$ existe una banda de transmitancia representativa del estiramiento asimétrico en el arreglo Aluminio/Silicio-Oxígeno-Silicio [23, 57].

Además, en los espectros infrarrojos obtenidos es posible identificar la vibración de estiramiento entre el Oxígeno-Carbono-Oxígeno correspondiente a la carbonatación de los geopolímeros, esto debido a una banda de transmitancia alrededor de 1410 y 1460 cm^{-1} [11]. Esta carbonatación se debe a la concentración superficial de compuestos de Calcio, que al estar expuesto al Dióxido de Carbono del medio ambiente forma Carbonato de Calcio. Este proceso químico es conocido como

eflorescencia y observable también en los análisis termogravimétricos [42].

Las bandas de transmitancia observadas alrededor de 1630-1650 cm^{-1} , corresponden a las vibraciones de flexión de las moléculas del agua que se encuentra en la superficie de las muestras analizadas. Adicionalmente, luego de los 3000 cm^{-1} , existen bandas anchas de transmitancia de los estiramientos del grupo hidroxilo, que podría corresponder a las moléculas de los hidróxidos que son utilizados como activadores de los geopolímeros o agua superficial [23].

Los resultados presentados se encuentran en concordancia con estudios realizados por otros autores, en donde se asignan grupos funcionales a cada una de las vibraciones detectadas por FT-IR [11, 23, 43, 57].

4.2.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

De los cuatro efectos estudiados en la optimización de los activadores alcalinos y la temperatura de curado, se tomaron los 3 geopolímeros más significativos: Los que presentan una compresión mecánica baja, intermedia y alta. En la figura A.82 del Anexo A, se muestra una imagen de la zeolita natural tamizada a 38 μm .

En las figuras A.83 – A.85, se presenta la morfología externa de los geopolímeros SH3, SH5 y SH6, estos geopolímeros forman parte del estudio efecto del Hidróxido de Sodio. En las figuras A.86 – A.88, se presenta la morfología externa de los geopolímeros SS1, SS3 y SS6, estos geopolímeros fueron sintetizados para el estudio efecto del Silicato de Sodio.

En las figuras A.89 y A.90, se presenta la morfología externa de los geopolímeros CH5 y CH7, correspondientes a los geopolímeros sintetizados para el estudio efecto del Hidróxido de Calcio.

En las imágenes anteriores se puede observar fase amorfa correspondiente al geopolímero formado. Además, son observables formaciones de Carbonatos de Calcio y Sodio, que presumiblemente también se encuentran en fase amorfa [58]. En las figuras A.91 y A.92 se muestran los geopolímeros T23.5 y T50, que corresponden al estudio del efecto de la temperatura de curado.

En ambas imágenes, es observable fase amorfa correspondiente a los geopolímeros sintetizados. No es observable formaciones de Carbonatos. En la figura A.93., se muestra la imagen correspondiente al geopolímero fomitado

que fue sintetizado para el estudio de la conductividad térmica. En su morfología externa, se observa las formaciones de cavidades producto de la desintegración del Peróxido de Hidrógeno utilizado como agente fomicante [1, 7, 58, 59]. Estas cavidades están directamente asociadas al resultado de la densidad observada anteriormente.

4.3. Cinética de la Reacción (DRX In-Situ)

Para el análisis de la cinética de la reacción fueron obtenidos 32 difractogramas por medio un ensayo DRX In Situ. Este estudio se enfoca en la cinética de la producción de geopolímeros a temperatura ambiente en edad temprana de formación. Los difractogramas fueron obtenidos en ciclos de 15 minutos por periodo de 8 horas y se encuentran adjuntos en el Anexo A (Ver figura 94).

Tal y como se determinó en el análisis cuantitativo de la zeolita natural, la principal fuente de aluminosilicatos para la reacción de geopolimerización es la Mordenita que se encuentra en un 70,60% y su principal pico está ubicado en $9.789 (^{\circ}2\theta)$. Se tomó la intensidad de este pico como una medida de variación de la concentración de la Mordenita en el tiempo.

La figura 4.22 muestra la relación existente entre el logaritmo natural de las intensidades obtenidas para el pico característico de la

Mordenita y el tiempo de reacción. El ajuste de la curva obtenida a la línea de tendencia presenta un factor de correlación de 0,98541.

De acuerdo a los resultados, el proceso de geopolimerización puede ser caracterizado como una reacción de primer orden. El coeficiente cinético de la reacción de geopolimerización para edades tempranas de formación fue calculado a partir de la pendiente de la línea de tendencia y presenta un valor de $0,00305 \text{ h}^{-1}$ a temperatura ambiente [36-39].

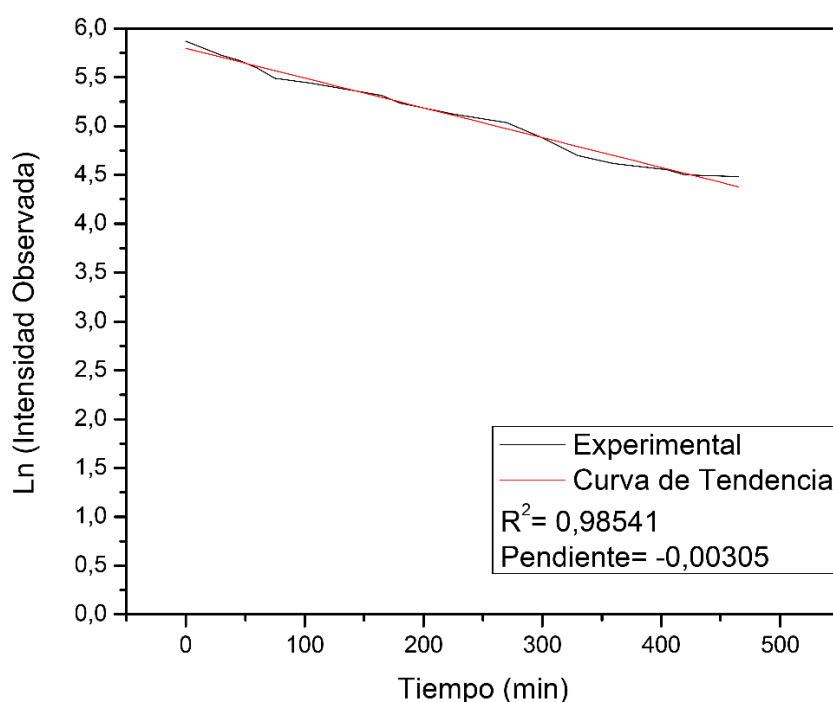


Figura 4.5. Logaritmo Natural de la Intensidad Observada Vs. El Tiempo de Reacción.

Para la cuantificación del avance de la reacción en base a la intensidad del pico característico de la Mordenita, se utilizó la asunción tomada en el estudio presentado por Provis J.L. et. al, en el

cual se expresa un difractograma intermedio como una combinación lineal del primer y último difractograma obtenido, por medio de la ecuación 4.1 [25].

$$(Diffractograma \text{ en tiempo } t) = x(Diffractograma \text{ Final}) + (1 - x)(Espectro \text{ Inicial}) \quad [4.1]$$

Ecuación 4.2. Avance de reacción de geopolimerización.

Fuente: Provis J.L. et. al [25]

Utilizando la ecuación 4.1 se obtiene la figura 4.23 entre el avance de la reacción y el tiempo de reacción.

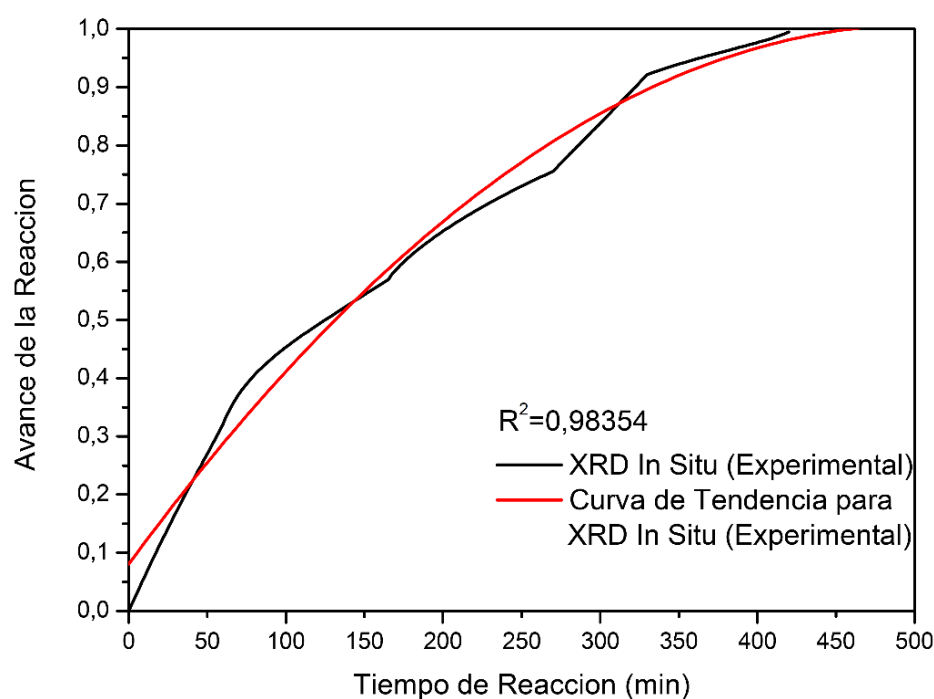


Figura 4.6. Avance de la Reacción Vs. El Tiempo de Reacción.

En la figura 4.23 se observa que los cambios en el avance de la reacción se ajustan a una curva de segundo orden con un factor de correlación de 0,98354.

4.4. Conductividad Térmica

Los geopolímeros también tienen su aplicación como materiales de aislamiento térmico, por lo tanto, en este estudio se sintetizaron geopolímeros fomizados cuyo agente fomizante fue el peróxido de hidrógeno (2% de la masa del geopolímero sintetizado). Este agente es inestable, descomponiéndose en agua y en oxígeno, por lo que, se forman varias cavidades porosas que atrapan al oxígeno, teniendo como consecuencia que la conductividad térmica disminuye [58].

Para la determinación de esta propiedad se aplica el procedimiento descrito en el capítulo 3, siendo las dimensiones de los cilindros presentadas en la tabla 4.23. De forma adicional, el ensayo se realizó con dos muestras de geopolímeros fomizados (FG1 y FG2) con una temperatura ambiente de 25°C, intensidad de corriente eléctrica de 0.2 A y un voltaje de 9.14 V; donde las temperaturas alcanzadas en estado estacionario, como la diferencia de estos valores con la temperatura ambiente, se encuentran registradas en la tabla 4.24.

Tabla 4.23. Dimensiones de cilindros para el cálculo de conductividad térmica en metros.

Cilindro	Radio	Espesor
C	0,0205	0,0126
B	0,0205	0,0126
A	0,0205	0,0126
Muestra FG1	0,0205	0,0190
Muestra FG1	0,0205	0,0100

Tabla 4.24. Temperaturas y diferencia de temperaturas en estado estacionario durante el ensayo de conductividad térmica en °C.

Cilindro	FG1		FG2	
	T	Δ T	T	Δ T
C	52	27	49	24
B	50	25	48	23
A	33	8	36	11

Una vez introducidos los datos requeridos en las ecuaciones 3.1 y 3.2, se obtuvieron los valores de coeficiente de convección y conductividad térmica, tanto para la muestra FG1 como FG2, que son mostrados en la tabla 4.25.

Tabla 4.25. Coeficientes de convección y conductividades térmicas obtenidos.

Muestra	Coeficiente de convección (W/m² °C)	Conductividad térmica (W/m°C)
FG1	10,42	0,27
FG2	11,27	0,30

La conductividad térmica promedio es 0.28 W/m°C, y este resultado se encuentra dentro del rango de los valores obtenidos por otros

estudios, donde los geopolímeros fueron sintetizados bajo otras condiciones. Adicionalmente, en ciertas investigaciones han establecido una relación entre la densidad y la conductividad térmica, de hecho, Vaou V. y Panias D. explican que esta propiedad de los geopolímeros fomicados depende de sus estructuras celulares [1, 7, 59].

Sin embargo, no se puede considerar al geopolímero fomicado como un aislante térmico debido a que su conductividad térmica es elevada, tal como se observa en la tabla 4.26, donde se establece una comparación con materiales aislantes típicamente empleados [1,60].

Tabla 4.26. Conductividades térmicas de geopolímero fomicado y materiales aislantes típicamente empleados (W/m K).

Material	Conductividad Térmica
Fibra de vidrio	0.03-0.045
Lana Mineral	0.033-0.045
OPC	1.047
Geopolímero fomicado	0.285

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

- Se sintetizaron geopolímeros analizando los efectos de hidróxido de sodio, silicato de sodio, hidróxido de calcio y temperatura de curado; determinándose que la óptima composición (muestra CH5), en función de la compresión mecánica (9.58 MPa) y trabajabilidad, se da bajo las siguientes condiciones: solución 10 M NaOH, razón de 0.5 de $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ al 3.0 % de masa de la cantidad de zeolita y temperatura de curado a 60 °C por 24 horas.
- La máxima compresión mecánica alcanzada después de un día de curado es 12.32 MPa, correspondiente a la muestra CH7. Sin embargo, debido a que es difícil de manipular este material, el

geopolímero CH5 es el optimizado, siendo su valor de esta propiedad mecánica 9.58MPa.

- De acuerdo a la Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 2380:2011, la compresión mecánica que debe alcanzar el cemento hidráulico tipo GU después de 3 días de curado es de 13 MPa, sin embargo, el geopolímero CH7 presenta un valor de 12.32 MPa después de un solo día de haber sido sintetizado.
- Todos los geopolímeros presentaron una menor densidad que la zeolita, debido a que dichos geopolímeros se caracterizan por tener poros que ocupan más volumen. De hecho, la mínima densidad corresponde al geopolímero fomitado, con un resultado de 0.88 g/cm³.
- El análisis de difracción de rayos X presentó una disminución en la intensidad de los picos característicos de la fase cristalina inicial. La reducción de intensidad se encuentra asociada con la disminución en su concentración.
- Además, mediante la activación alcalina de la zeolita natural y paralelamente a la disminución de fase cristalina, se observó un incremento significativo en la fase amorfa. De lo observado se concluye que la Mordenita y la Analcima, estructuras cristalinas, se descomponen en Aluminatos y Silicatos que forman las fases amorfas correspondientes a las cadenas de geopolímeros.

- Se establecieron seis intervalos de análisis termogravimétricos: 40-100°C que representa a la evaporación del agua libre, 100-200°C indica la evaporación del agua de los poros, 200-300°C indica la pérdida de agua cristalina, 300-450°C es la deshidroxilación, 450-750°C es la descarbonatación, y 750-1000°C es un rango de estabilización.
- La mayor pérdida de masa fue en la muestra curada a 23.5°C (GEOP T23.5), registrando un valor de 30.34% y principalmente se debe al intervalo de 40-100°C, en el cual ocurre la evaporación del agua libre.
- Se pudo establecer una relación directamente proporcional en el efecto del hidróxido de sodio, entre la concentración molar de la solución de NaOH y la pérdida de masa total. También, se determinó una relación inversamente proporcional en el efecto de silicato de sodio, entre la proporción $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ y la pérdida de masa total.
- Las principales vibraciones detectadas mediante Espectroscopia Infrarroja por la Transformada de Fourier, se encuentran directamente asociadas a flexiones y estiramientos, simétricos y asimétricos, de grupos funcionales pertenecientes a las fases cristalinas y amorfas: Si-O-Si, O-Si-O, Al-O-Si.

- Además, en todos los geopolímeros al haber sido analizados después de siete meses, fue detectable indicios de carbonatación en el ensayo de FT-IR, por un pico característico en $1431,09\text{ cm}^{-1}$, debido el grupo funcional O-C-O.
- Las imágenes capturadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido muestran detalles de la fase amorfa formada mediante el proceso de geopolimerización y posibles formaciones de carbonatos. Sin embargo, la interpretación de las imágenes podría ser mejorada con métodos de análisis conjunta como SEM-EDS. En el geopolímero fomizado se presentan cavidades en donde se aloja aire del ambiente, esto le da a este geopolímero su característica de aislante térmico.
- En el estudio de la cinética de la reacción de geopolimerización se demostró que el decaimiento en la concentración de la Mordenita sigue un modelo de primer orden con una constante cinética de reacción de $0,00305\text{ h}^{-1}$.
- Se sintetizaron geopolímeros fomizados, utilizando peróxido de hidrógeno como agente fomizante, y se logró determinar que la conductividad térmica de este material es de $0.28\text{ W/m}^{\circ}\text{C}$, que se encuentra dentro del rango de los resultados obtenidos en otras investigaciones. Sin embargo, aún no puede considerarse como aislante térmico, por lo tanto, deberán realizarse estudios más

profundos para encontrar la óptima composición de este tipo de compuestos, basados en la conductividad térmica.

5.2. Recomendaciones

- En todos los ensayos, se debería realizar una buena limpieza de los equipos, así como de sus accesorios, para evitar mediciones erróneas.
- Cuando se lleve a cabo los ensayos de compresión mecánica así como los de conductividad térmica, se debería asegurar que las caras de las muestras sean planas.
- Al realizar los ensayos de densidad, el tamaño de las muestras debería ser similar y pequeño. Además, evitar el baño excesivo del material en el líquido orgánico.
- En el análisis DRX cuantitativo, se debería utilizar la cantidad correcta de estándar de Óxido de Zinc debido a la corrección que realiza el software en el cálculo de la fase amorfa presente en la muestra. Además, en este análisis se debe realizar la optimización en la composición mostrada hasta llegar a un Goodness of Fit menor a 10,00.
- Los discos preparados para la prueba de FT-IR no deberían ser expuestos a un ambiente húmedo, usar un desecador si se requiere almacenar la muestra. Además el ensayo se debe realizar inmediatamente después de preparar los discos.

- Para el análisis de Microscopía Electrónica de Barrido, se debería controlar el amperaje utilizado para realizar el recubrimiento con el objetivo de proveer de una capa con espesor uniforme a las muestras.
- Utilizar el activador alcalino hidróxido de calcio en solución, debido a que si se emplea en estado sólido, el tratamiento de la muestra de geopolímero afecta los resultados de los análisis porque no existe homogeneidad.
- Realizar los ensayos de densidad de forma simultánea con las pruebas de compresión mecánica, ya que, se pudiera establecer una relación entre ambas propiedades.

ANEXO A

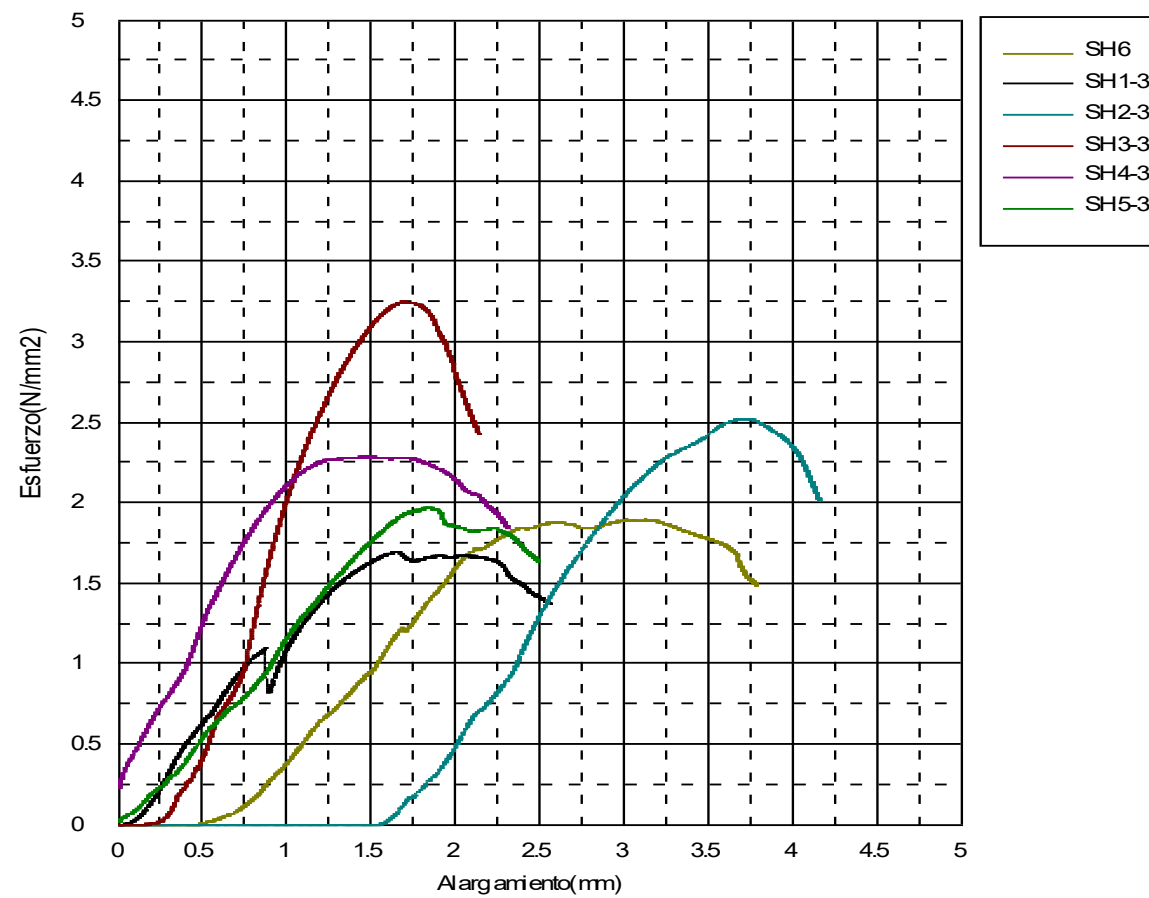


Figura A.1. Curvas de compresión Mecánica efecto Hidróxido de Sodio.

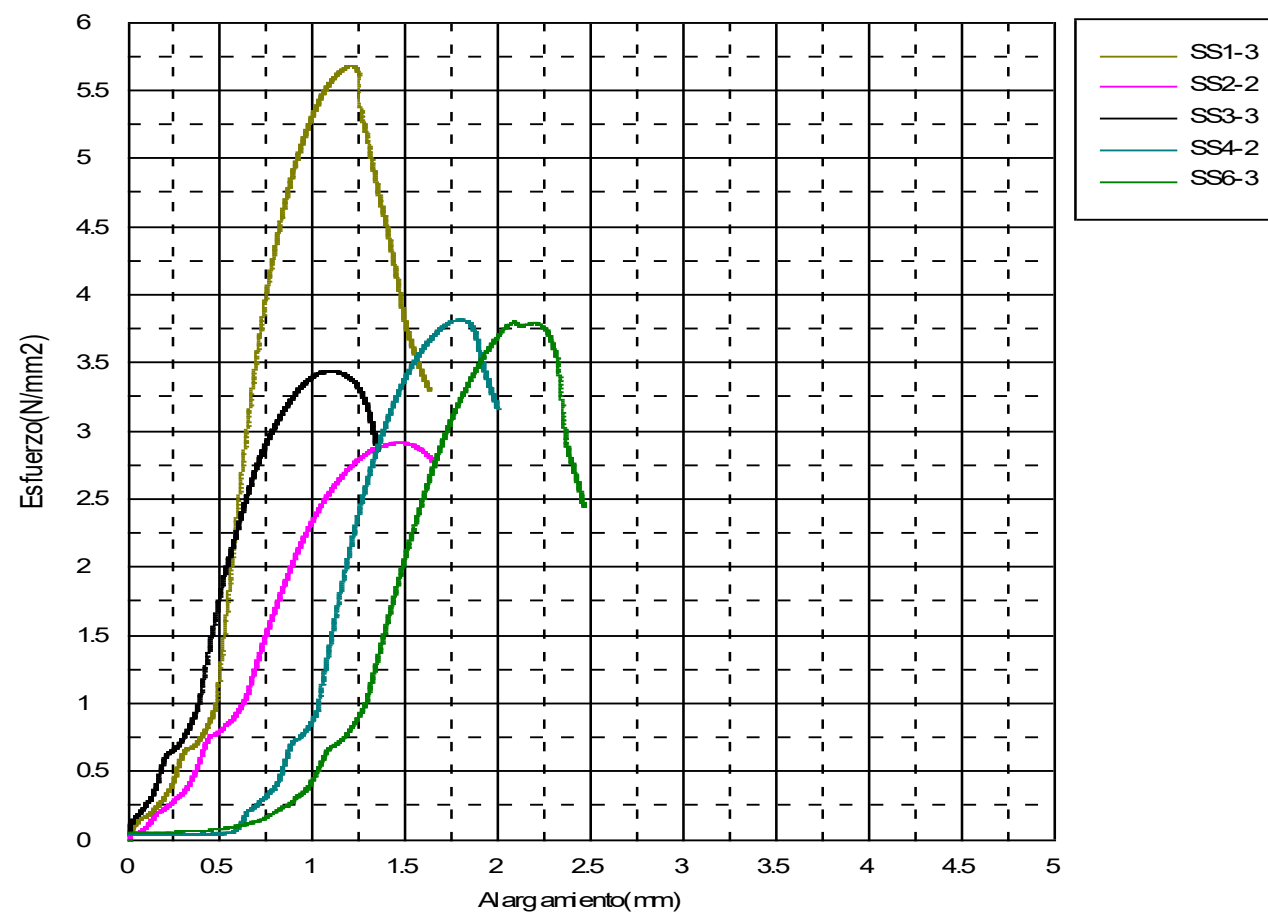


Figura A.2. Curvas de compresión Mecánica efecto Silicato de Sodio.

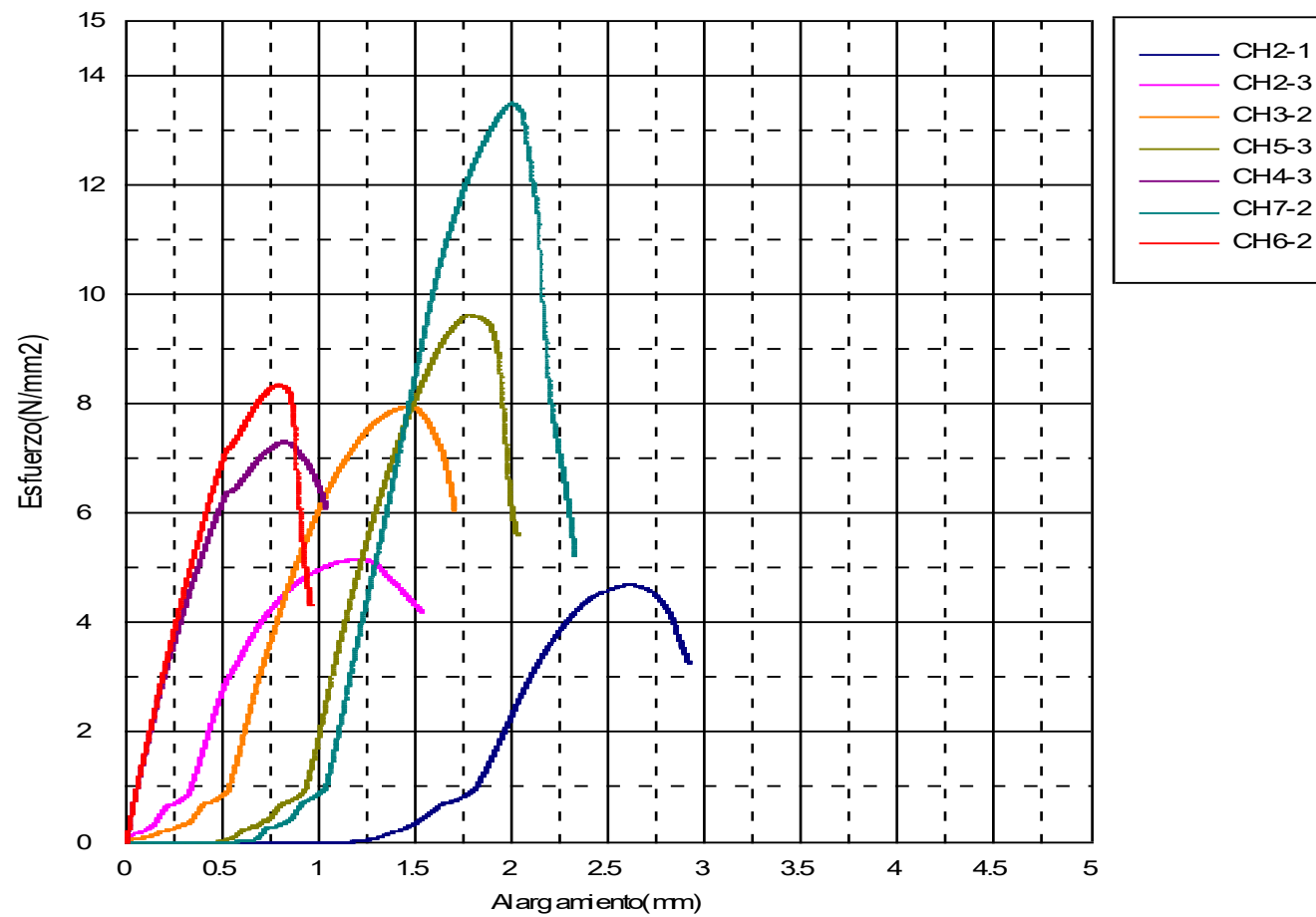


Figura A.3. Curvas de compresión Mecánica efecto Hidróxido de Calcio.

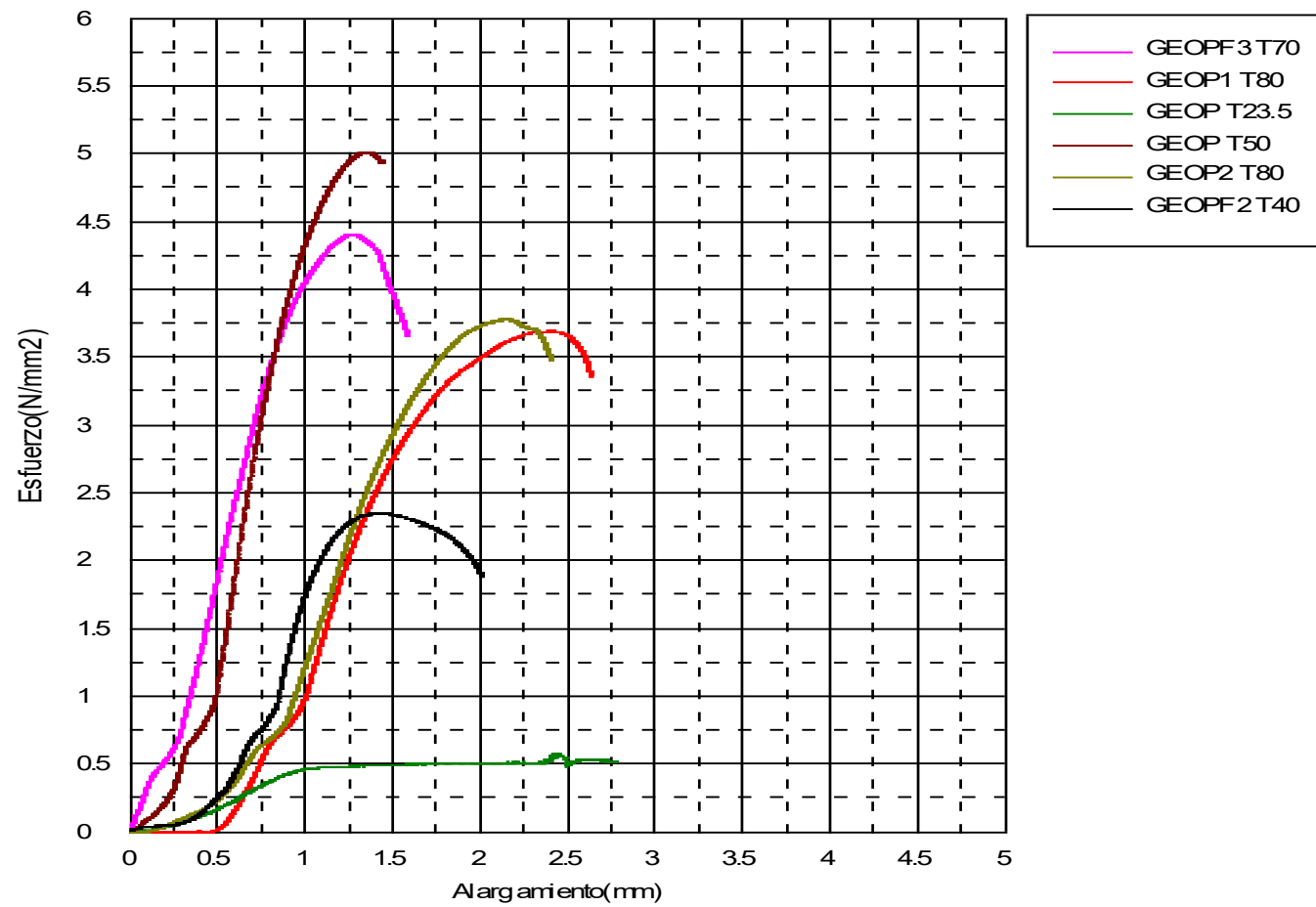


Figura A.4. Curvas de compresión Mecánica efecto de la temperatura de curado.

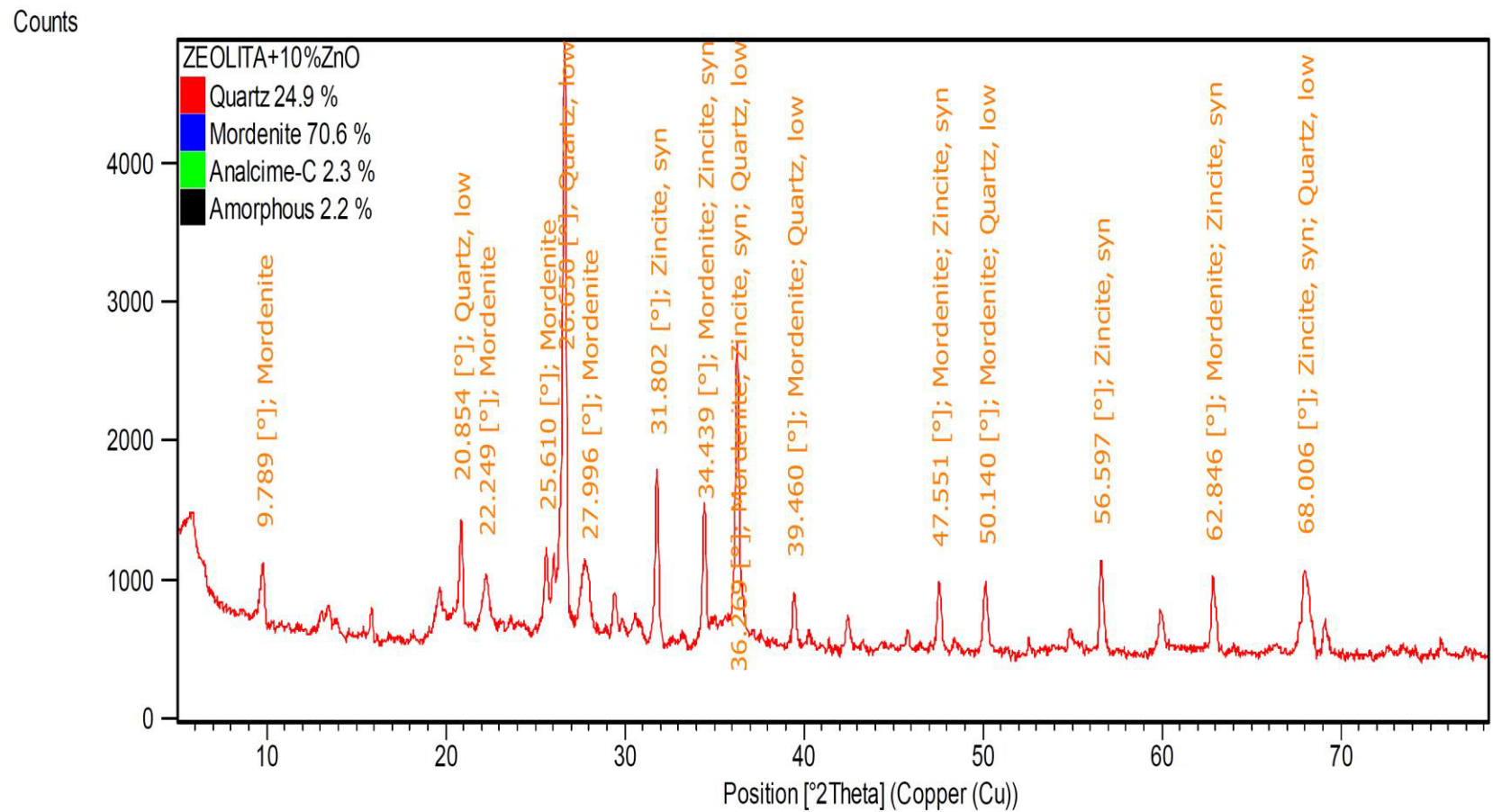


Figura A.5. Análisis de Difractometría de Rayos X Cuantitativo de la zeolita natural.

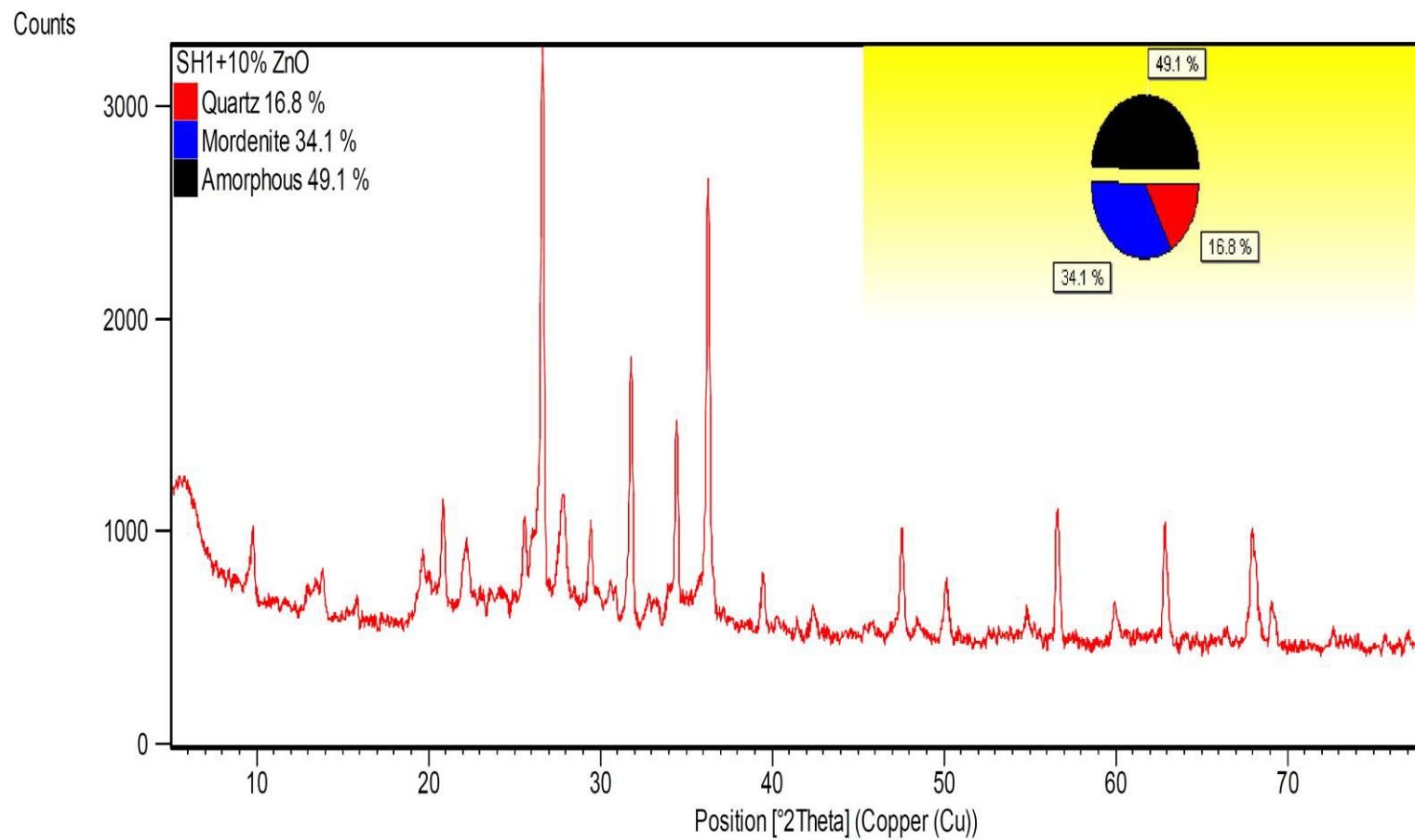


Figura A.6. Análisis de Difractometría de Rayos X Cuantitativo de Geopolímero SH1.

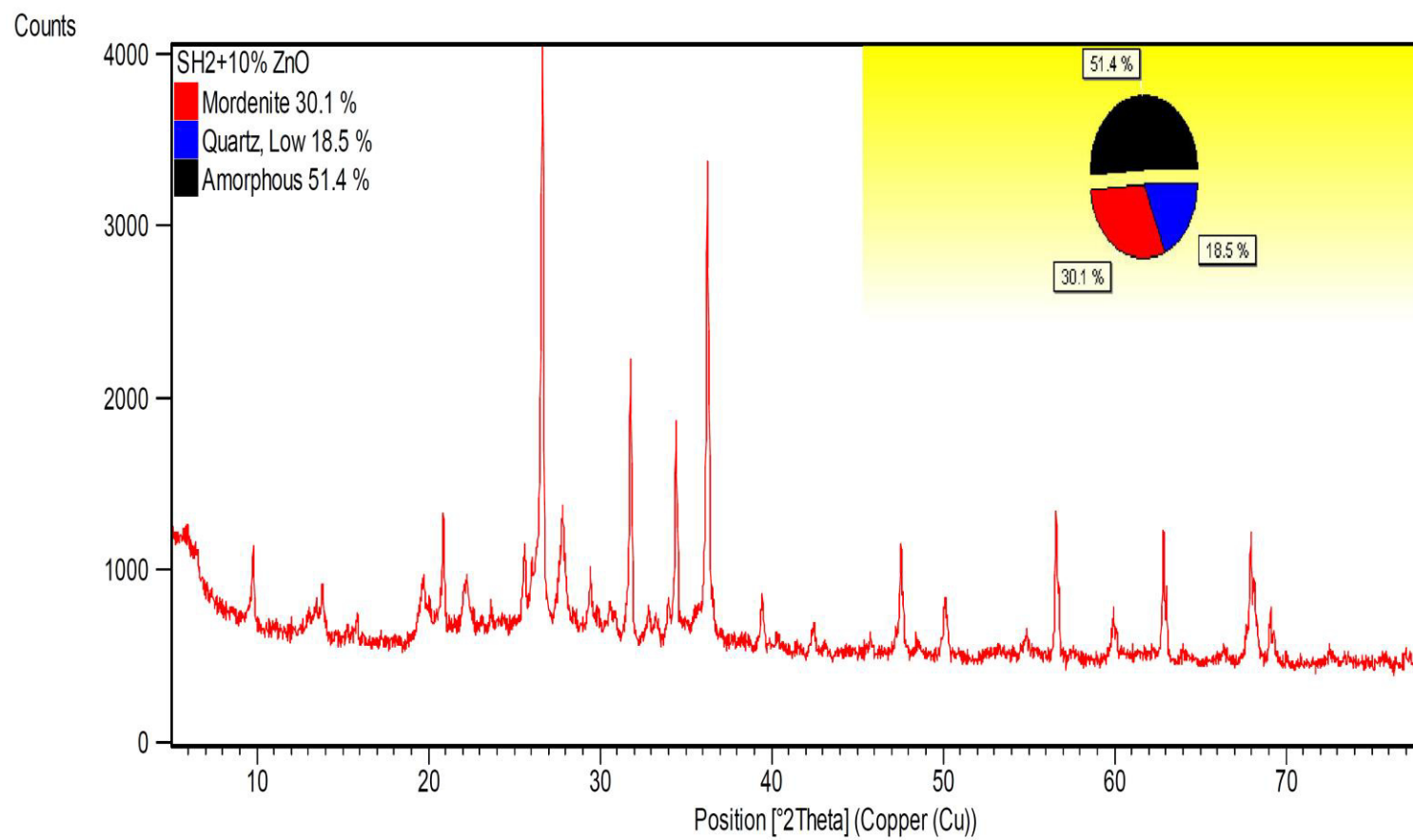


Figura A.7. Análisis de Difractometría de Rayos X Cuantitativo de Geopolímero SH2.

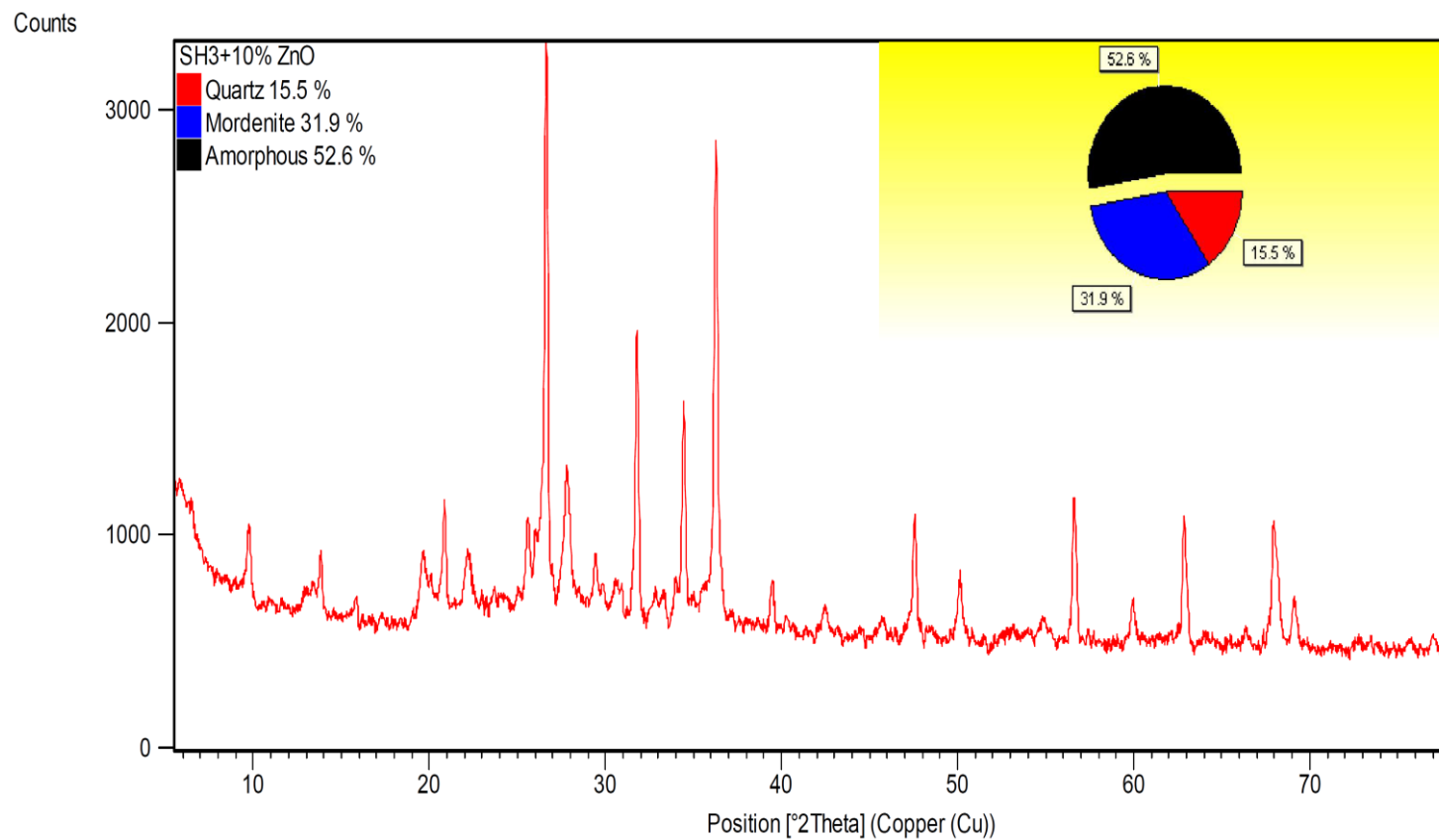


Figura A.8. Análisis de Difractometría de Rayos X Cuantitativo de Geopolímero SH3.

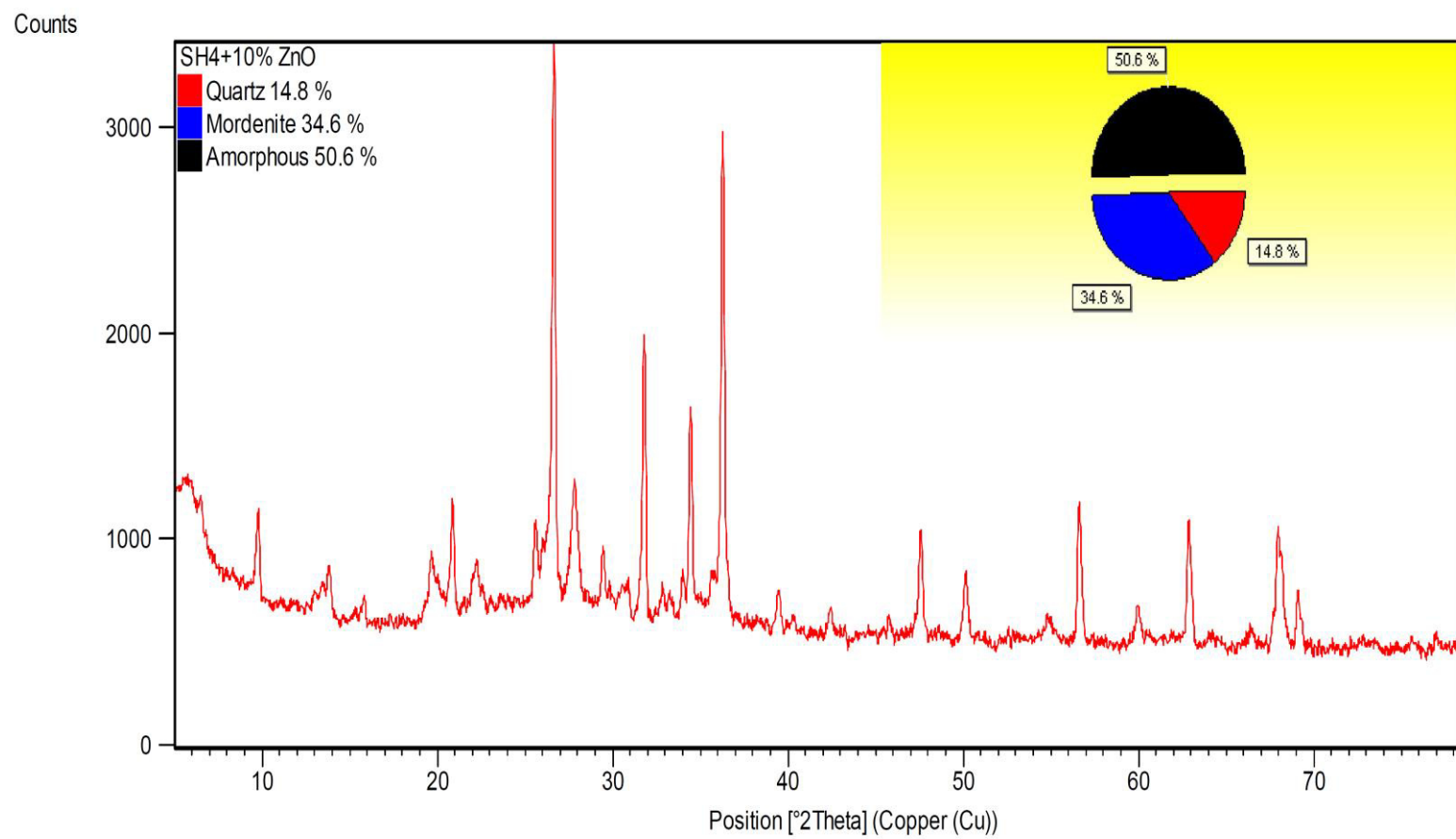


Figura A.9. Análisis de Difractometría de Rayos X Cuantitativo de Geopolímero SH4.

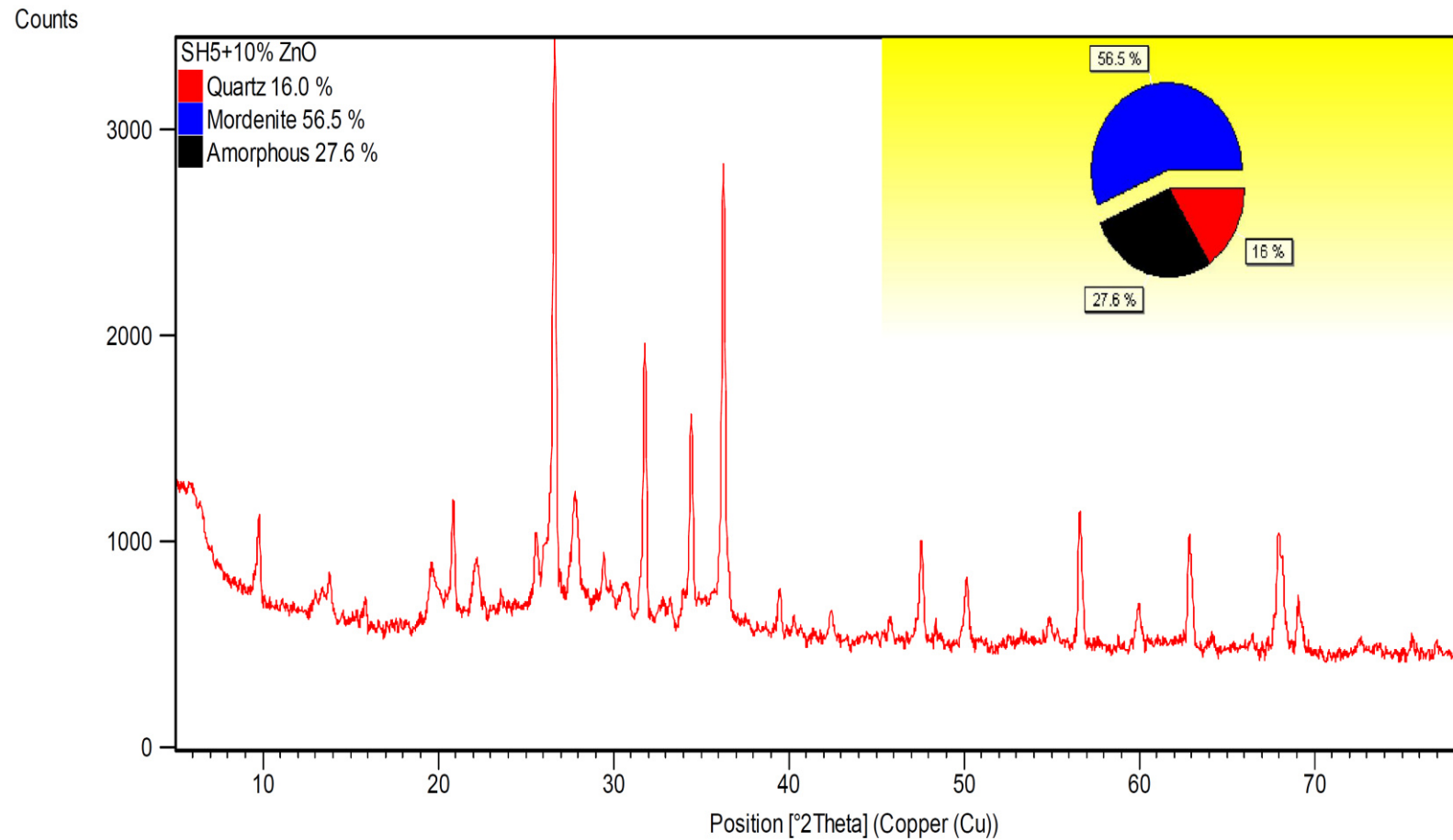


Figura A.10. Análisis de Difractometría de Rayos X Cuantitativo de Geopolímero SH5.

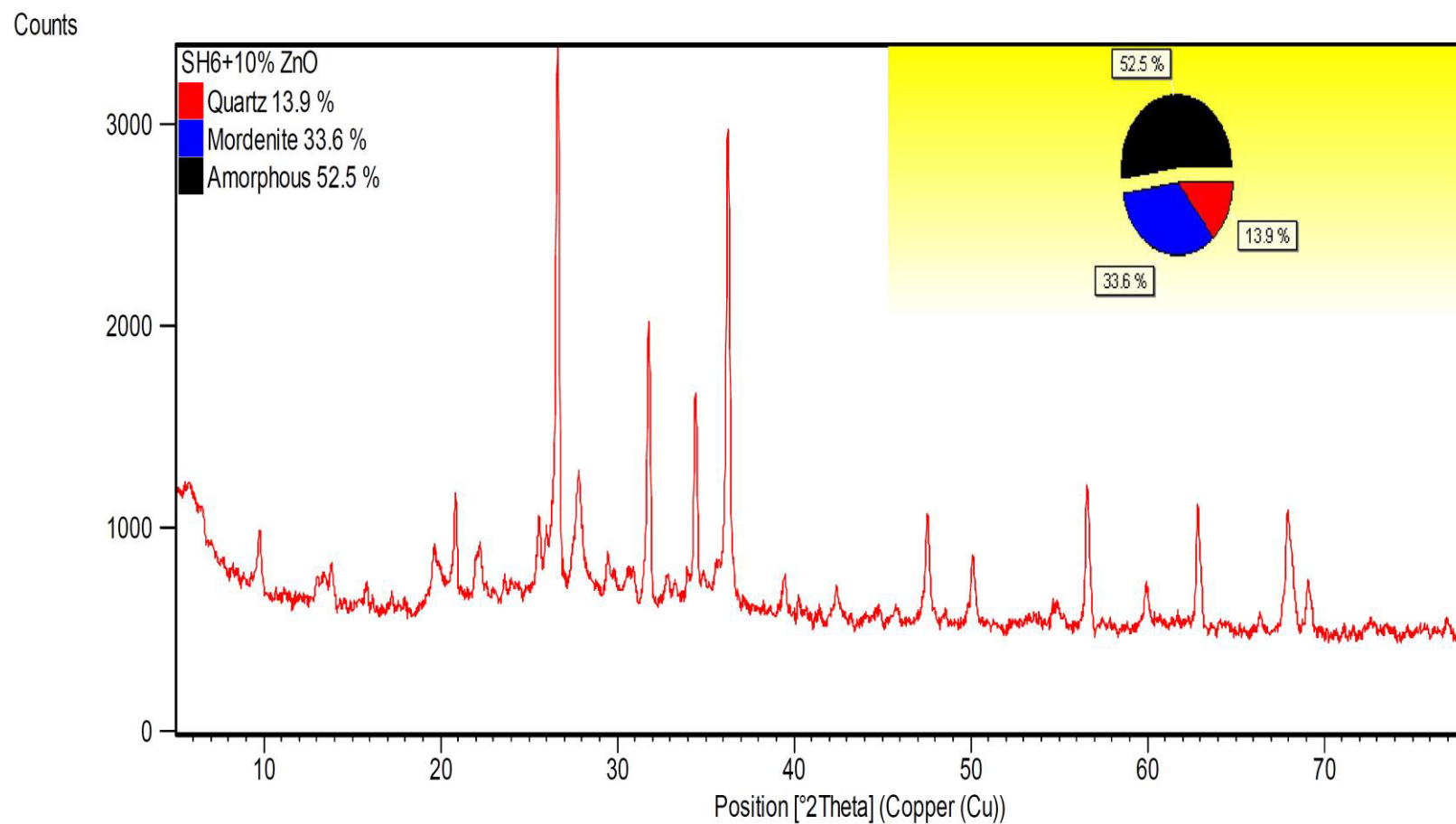


Figura A.11. Análisis de Difractometría de Rayos X Cuantitativo de Geopolímero SH6.

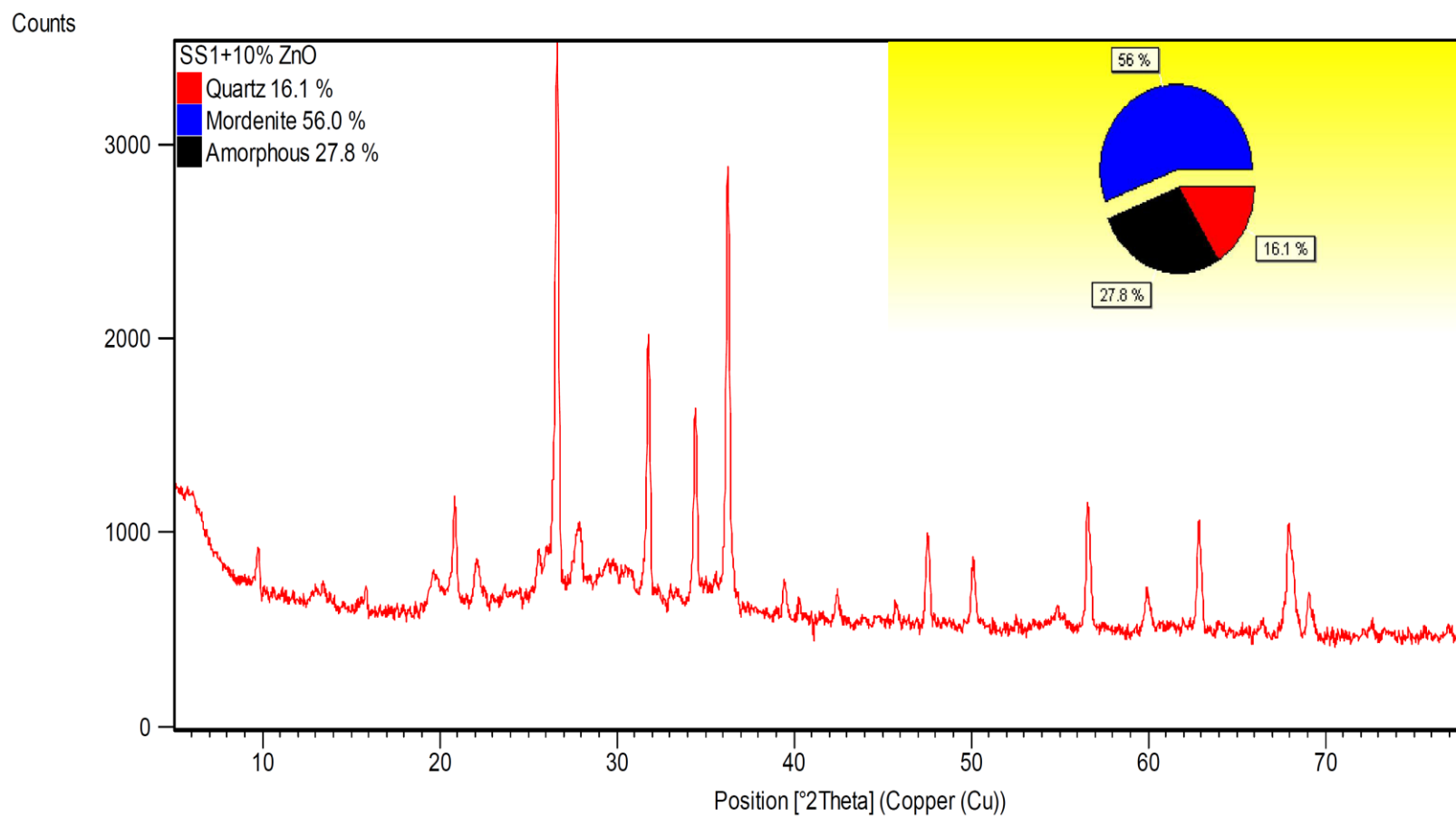


Figura A.12. Análisis de Difractometría de Rayos X Cuantitativo de Geopolímero SS1.

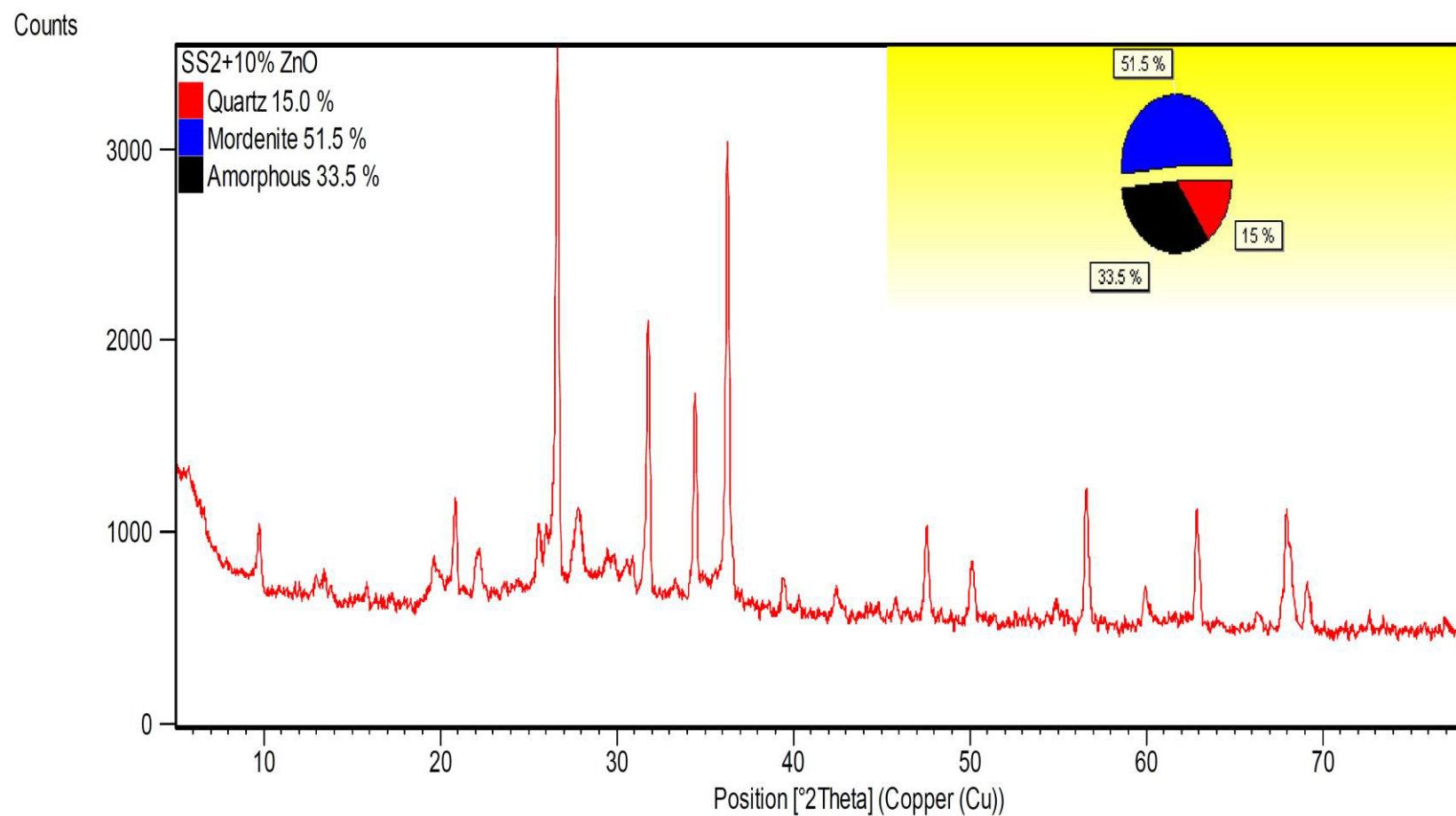


Figura A.13. Análisis de Difractometría de Rayos X Cuantitativo de Geopolímero SS2.

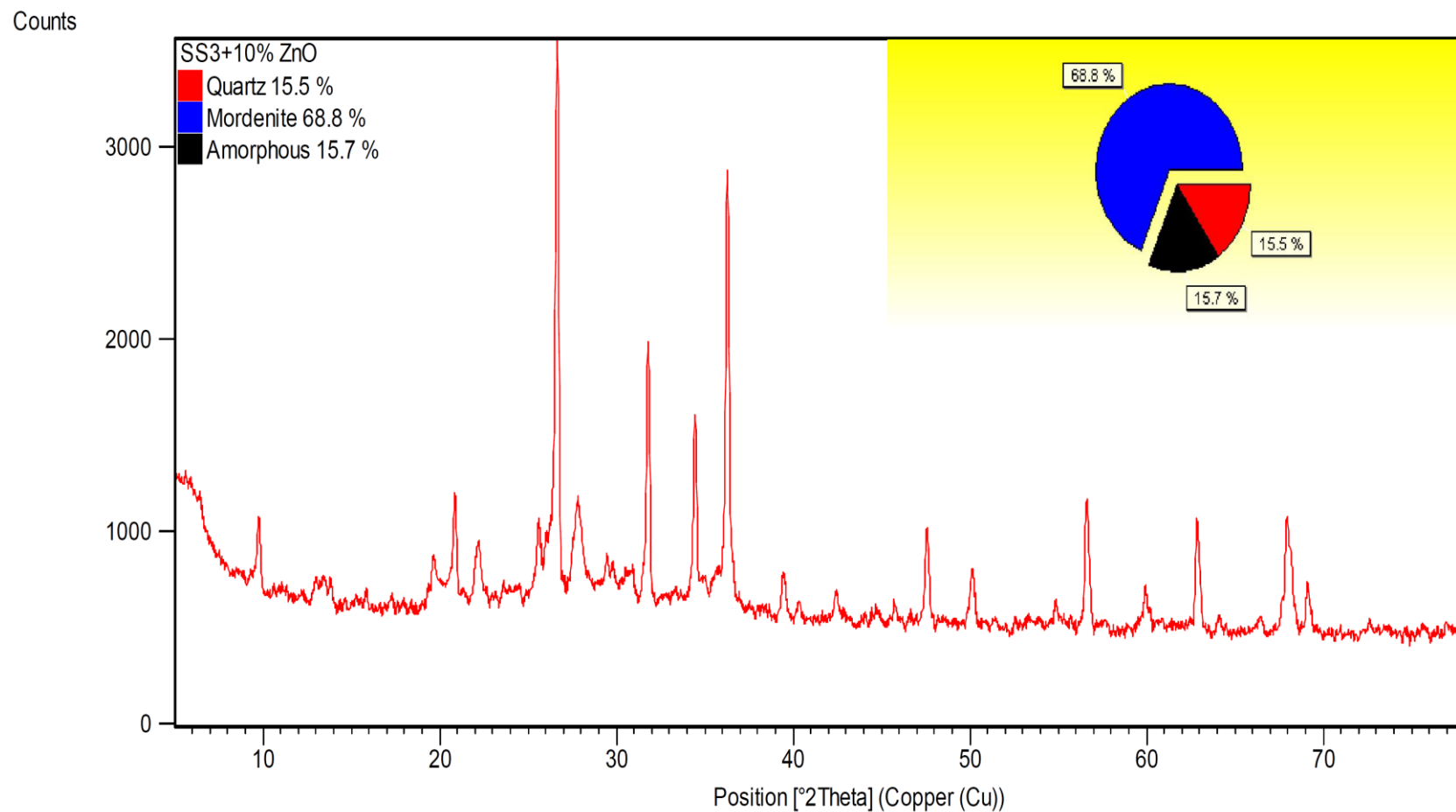


Figura A.14. Análisis de Difractometría de Rayos X Cuantitativo de Geopolímero SS3.

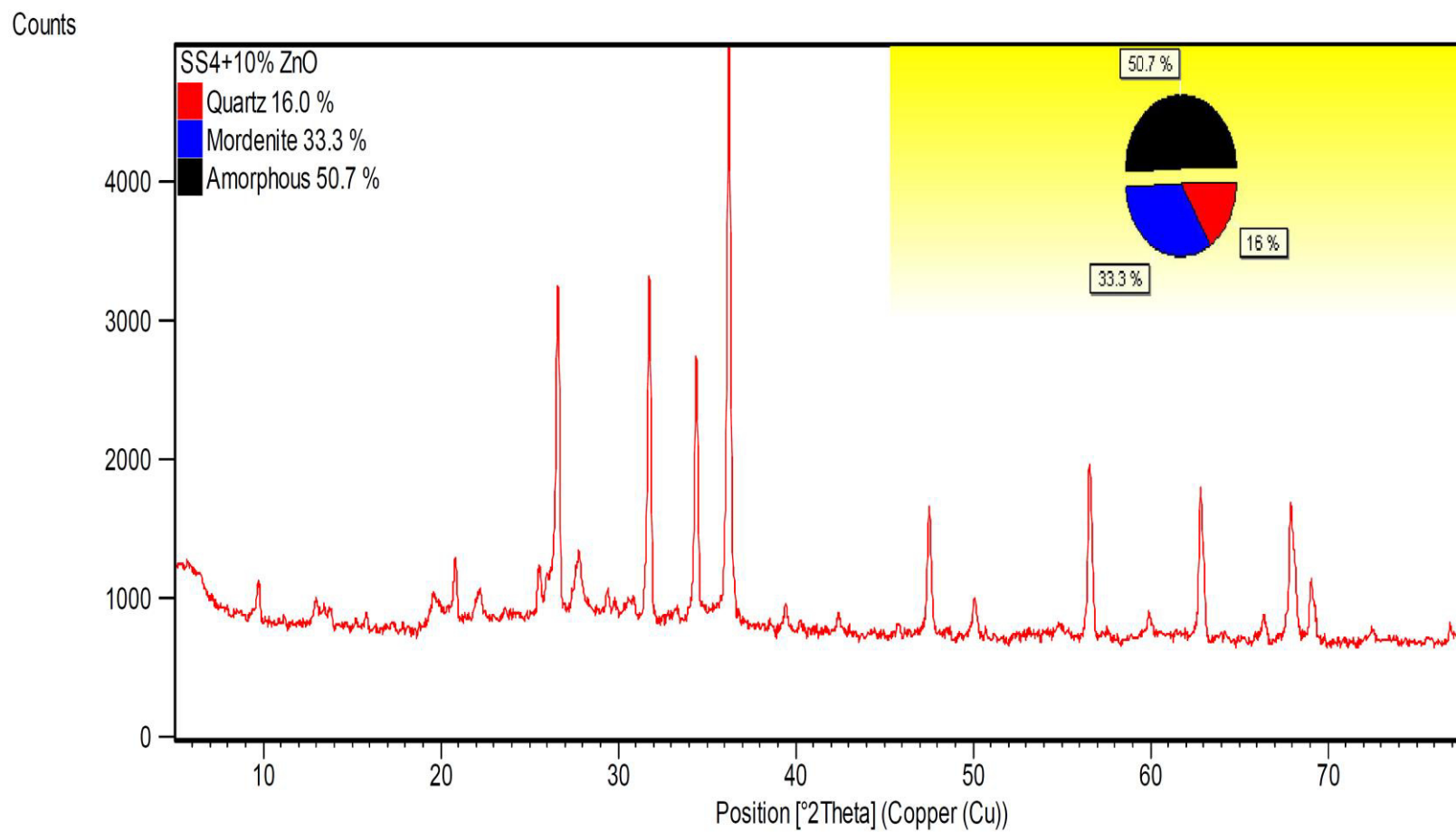


Figura A.15. Análisis de Difractometría de Rayos X Cuantitativo de Geopolímero SS4.

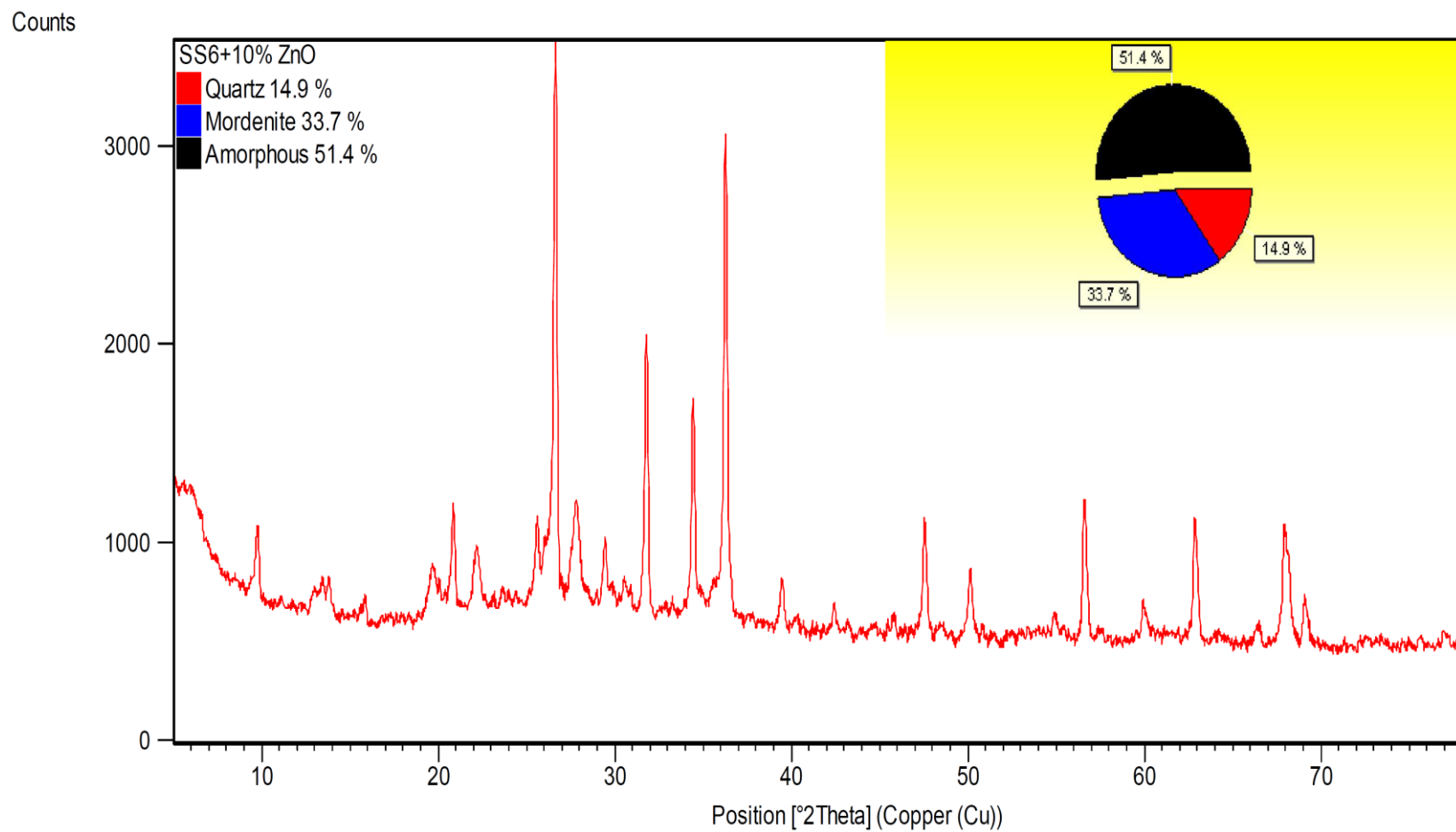


Figura A.16. Análisis de Difractometría de Rayos X Cuantitativo de Geopolímero SS6.

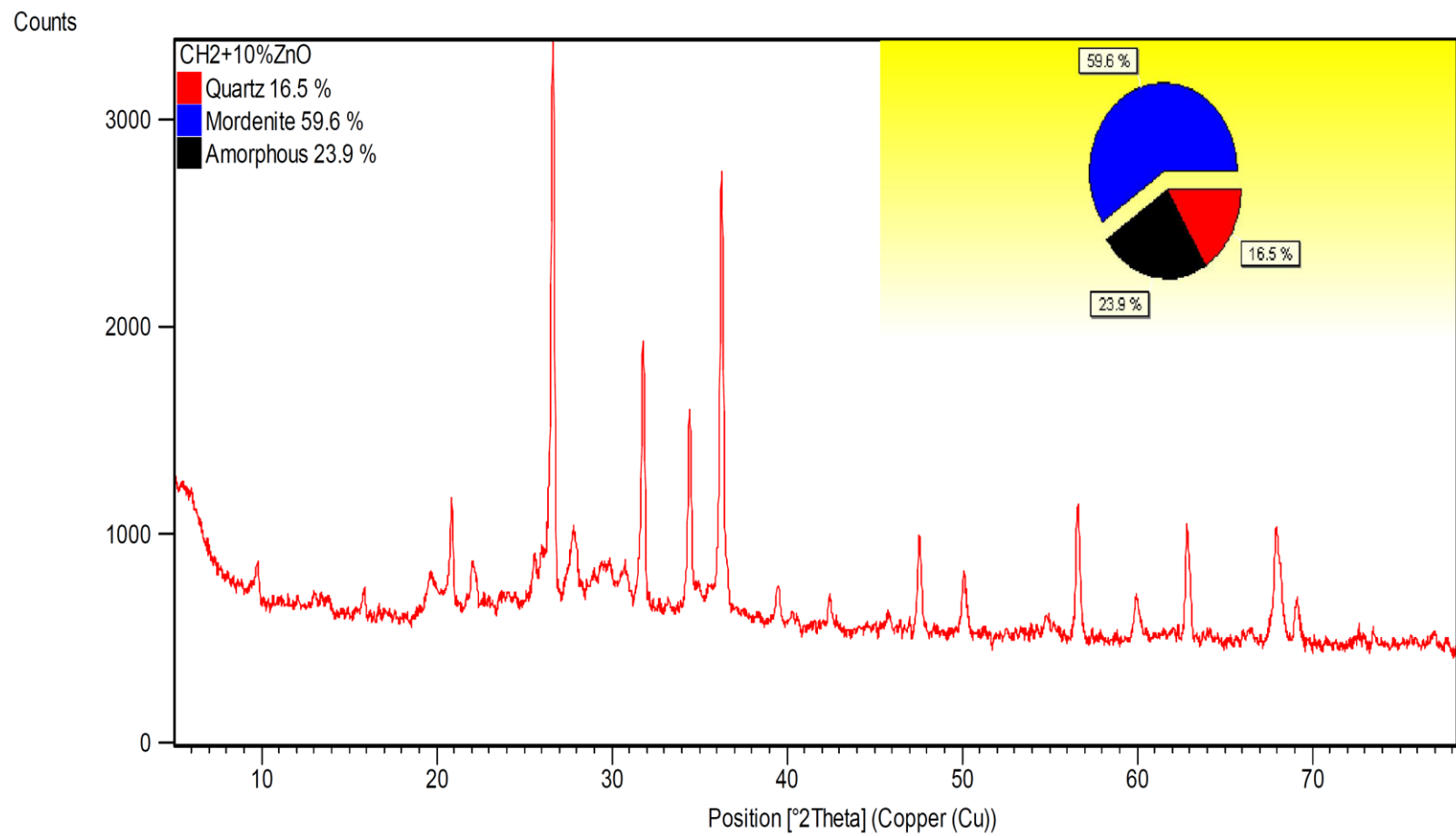


Figura A.17. Análisis de Difractometría de Rayos X Cuantitativo de Geopolímero CH2.

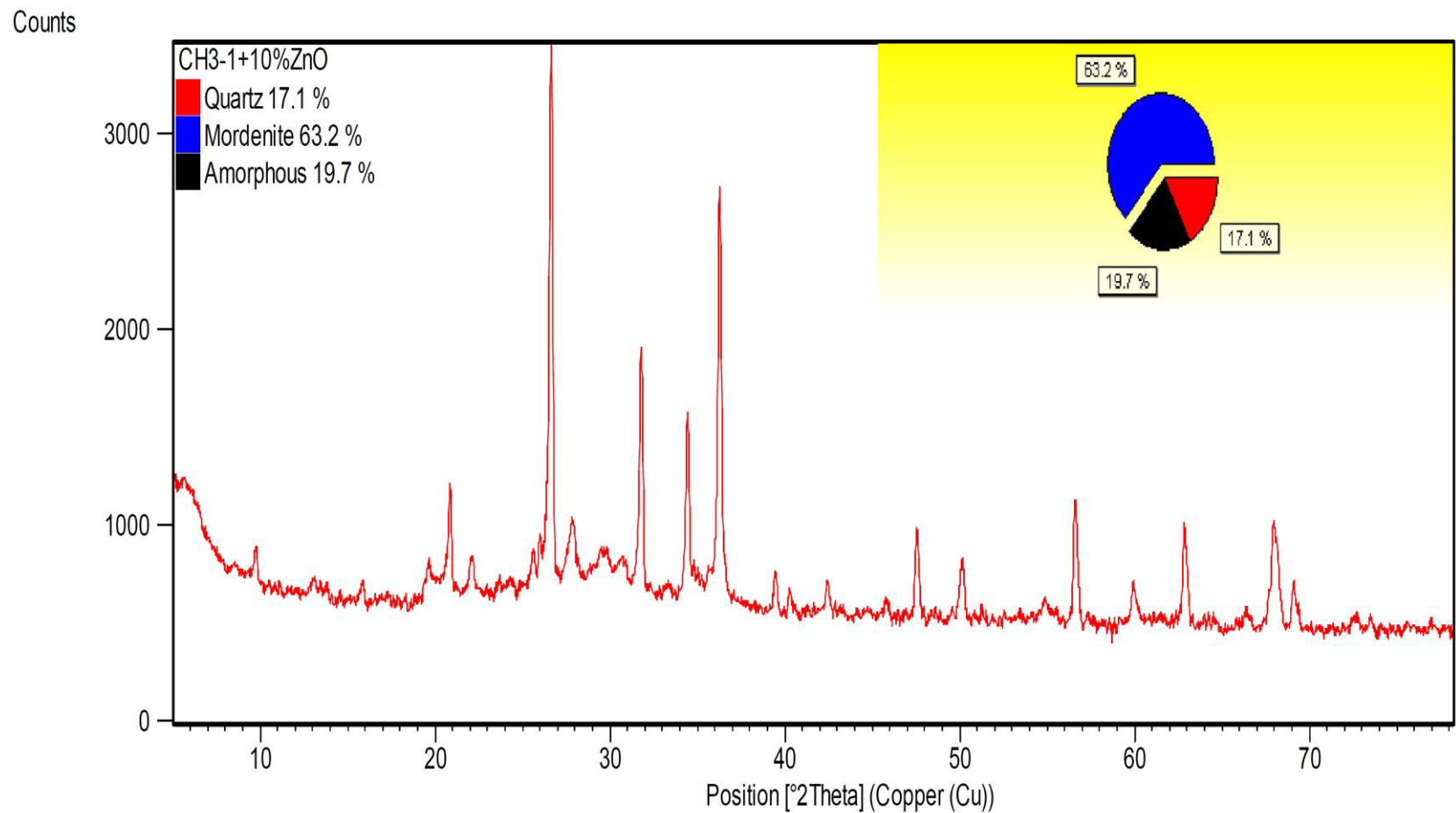


Figura A.18. Análisis de Difractometría de Rayos X Cuantitativo de Geopolímero CH3.

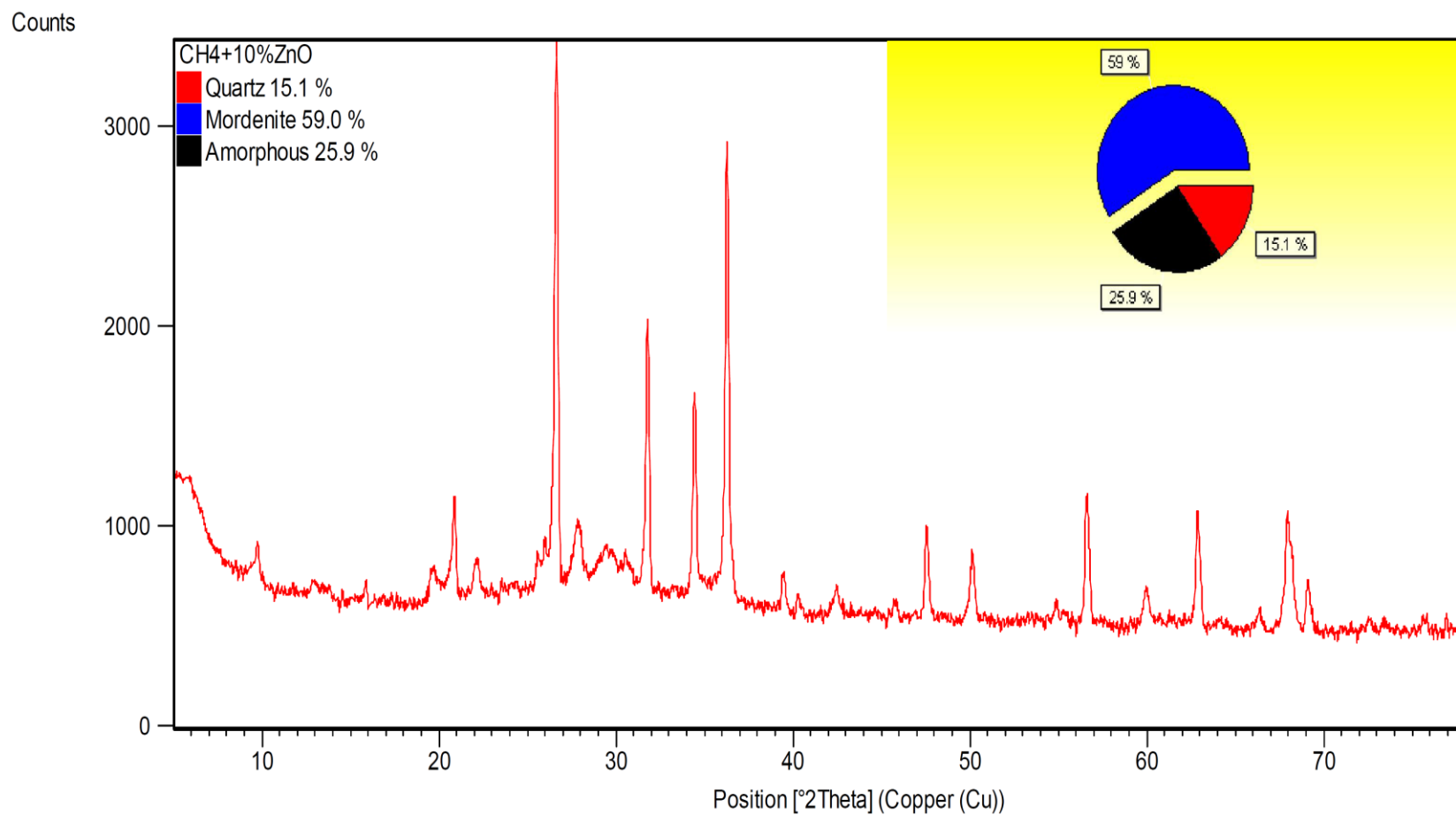


Figura A.19. Análisis de Difractometría de Rayos X Cuantitativo de Geopolímero CH4.

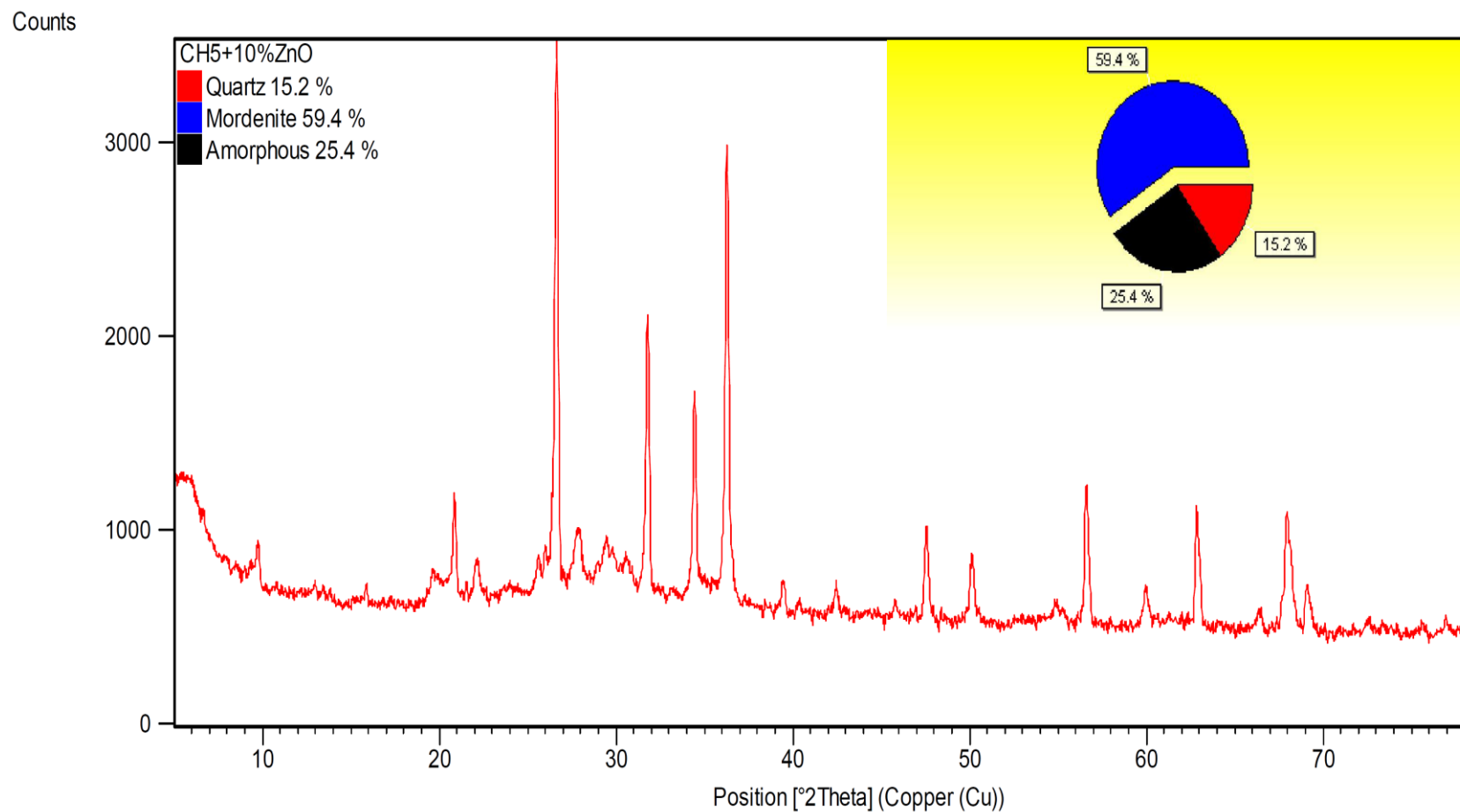


Figura A.20. Análisis de Difractometría de Rayos X Cuantitativo de Geopolímero CH5.

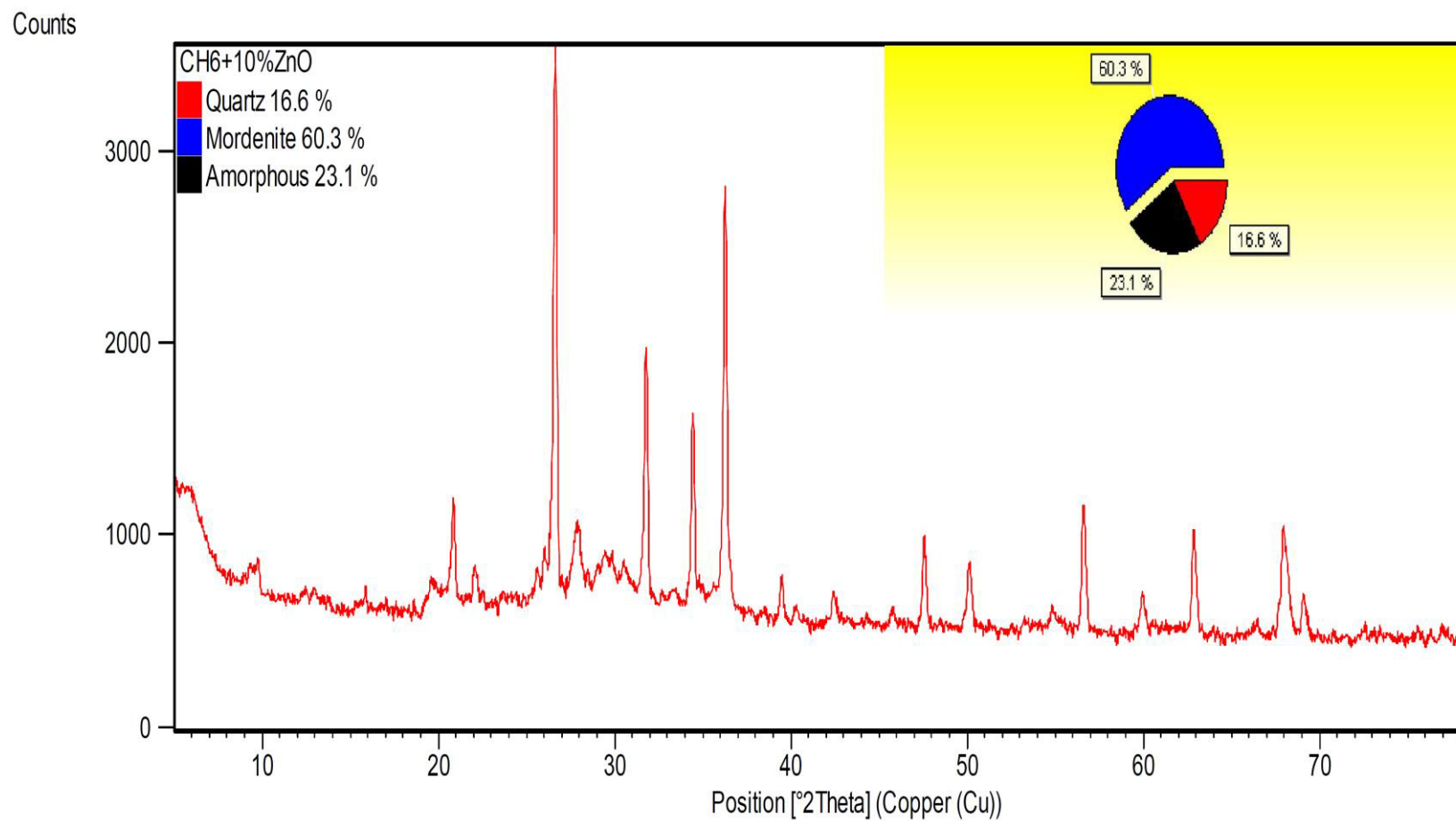


Figura A.21. Análisis de Difractometría de Rayos X Cuantitativo de Geopolímero CH6.

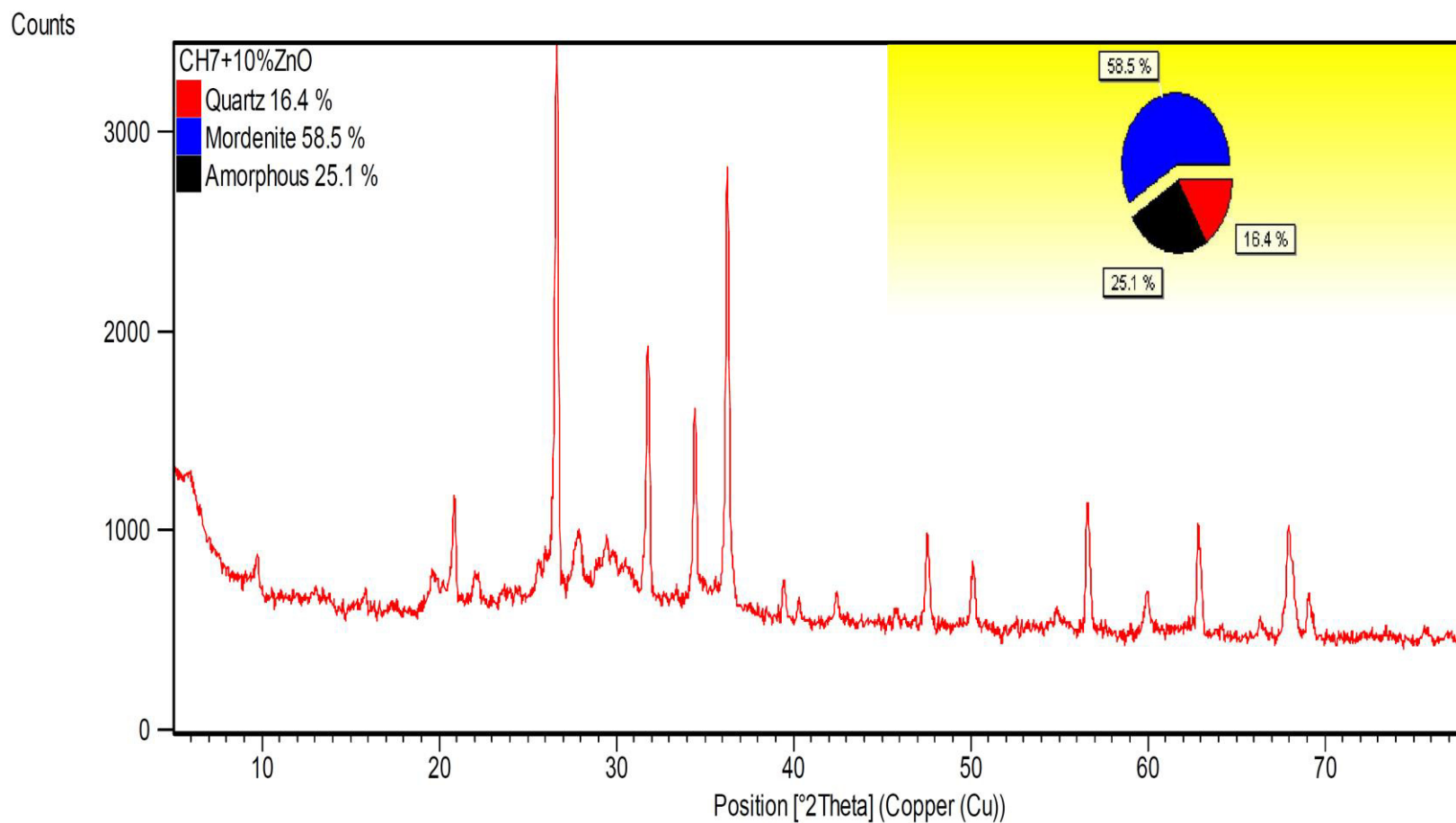


Figura A.22. Análisis de Difractometría de Rayos X Cuantitativo de Geopolímero CH7.

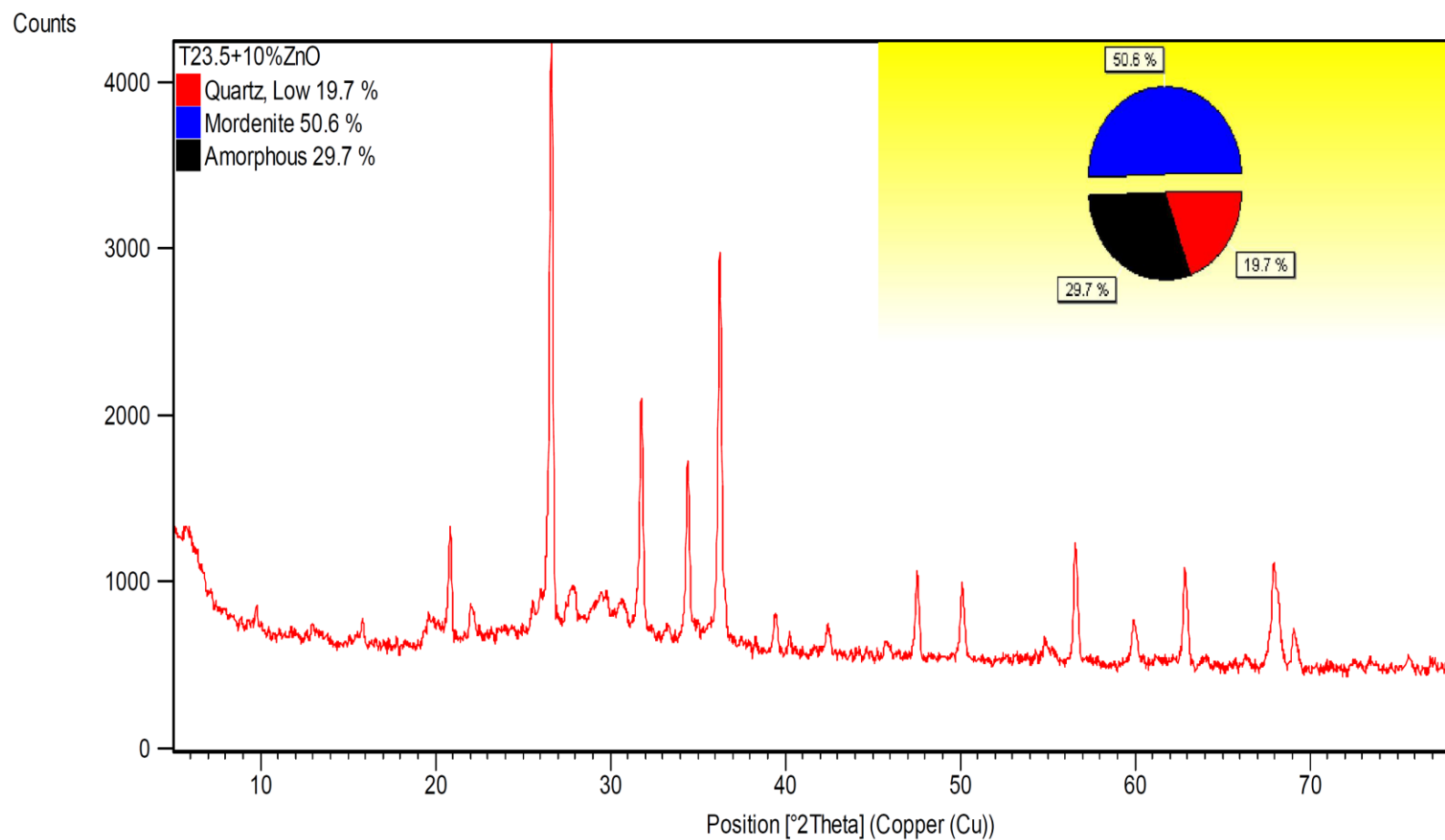


Figura A.23. Análisis de Difractometría de Rayos X Cuantitativo de Geopolímero GEOP T23.5.

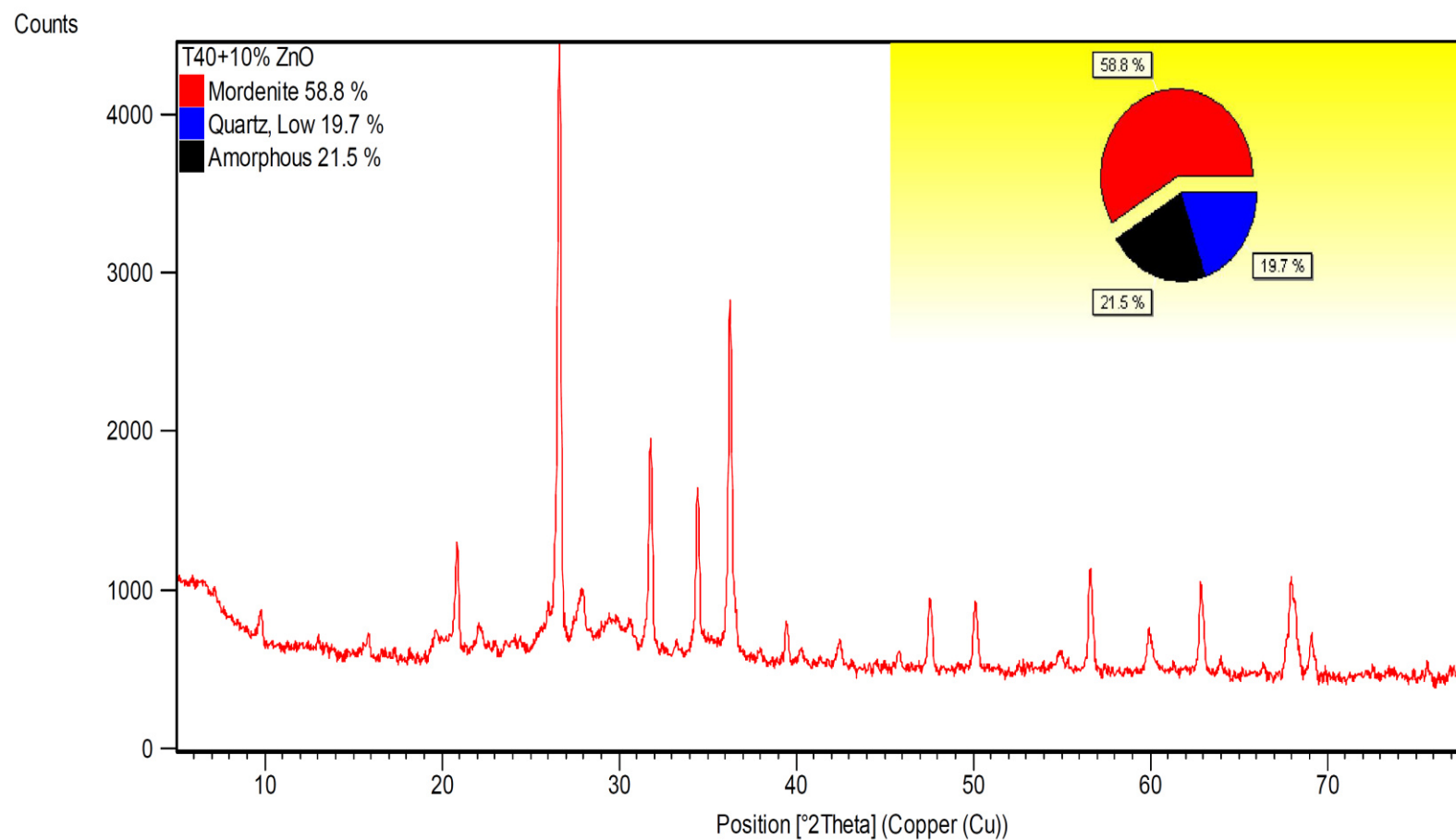


Figura A.24. Análisis de Difractometría de Rayos X Cuantitativo de Geopolímero GEOP T40.

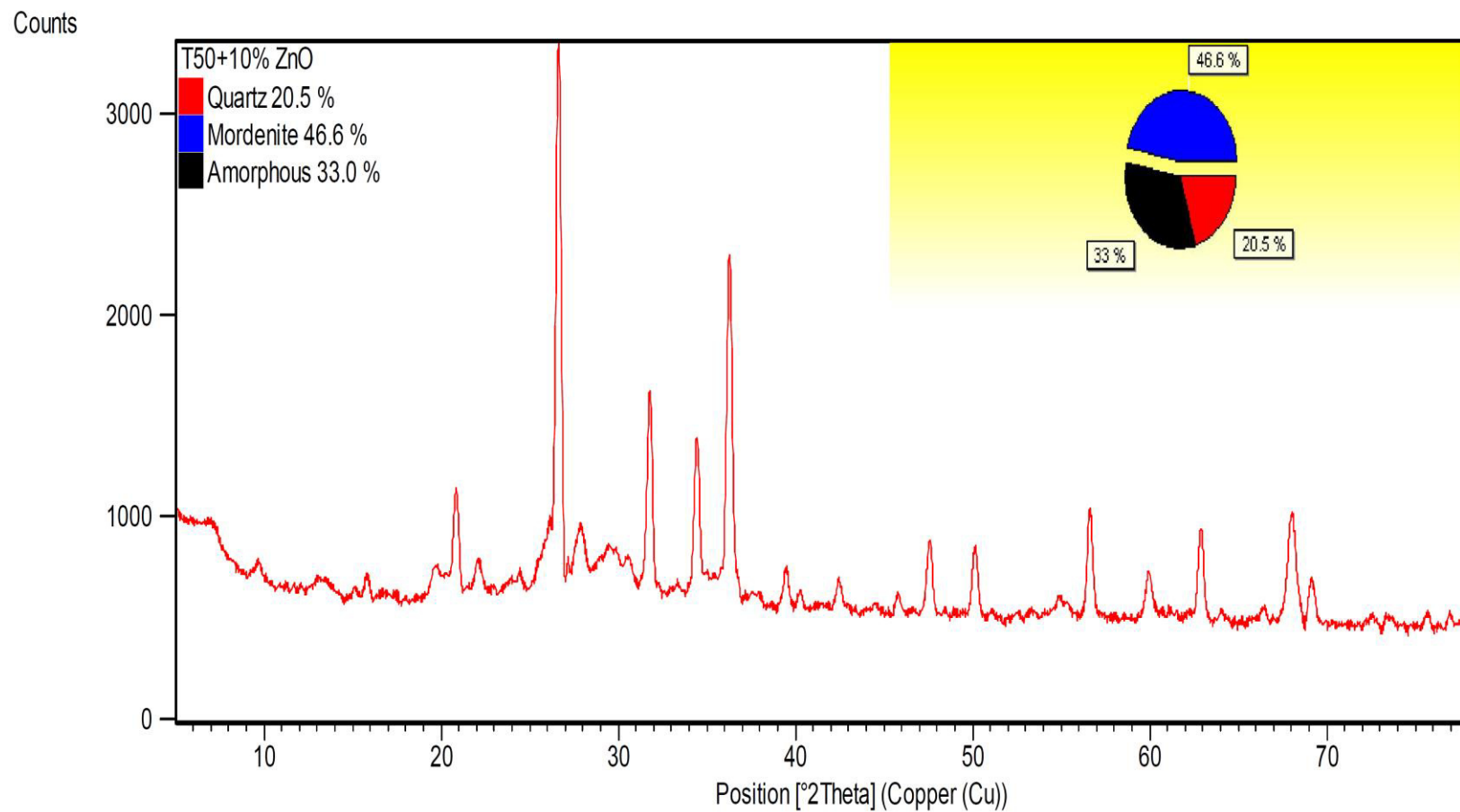


Figura A.25. Análisis de Difractometría de Rayos X Cuantitativo de Geopolímero GEOP T50.

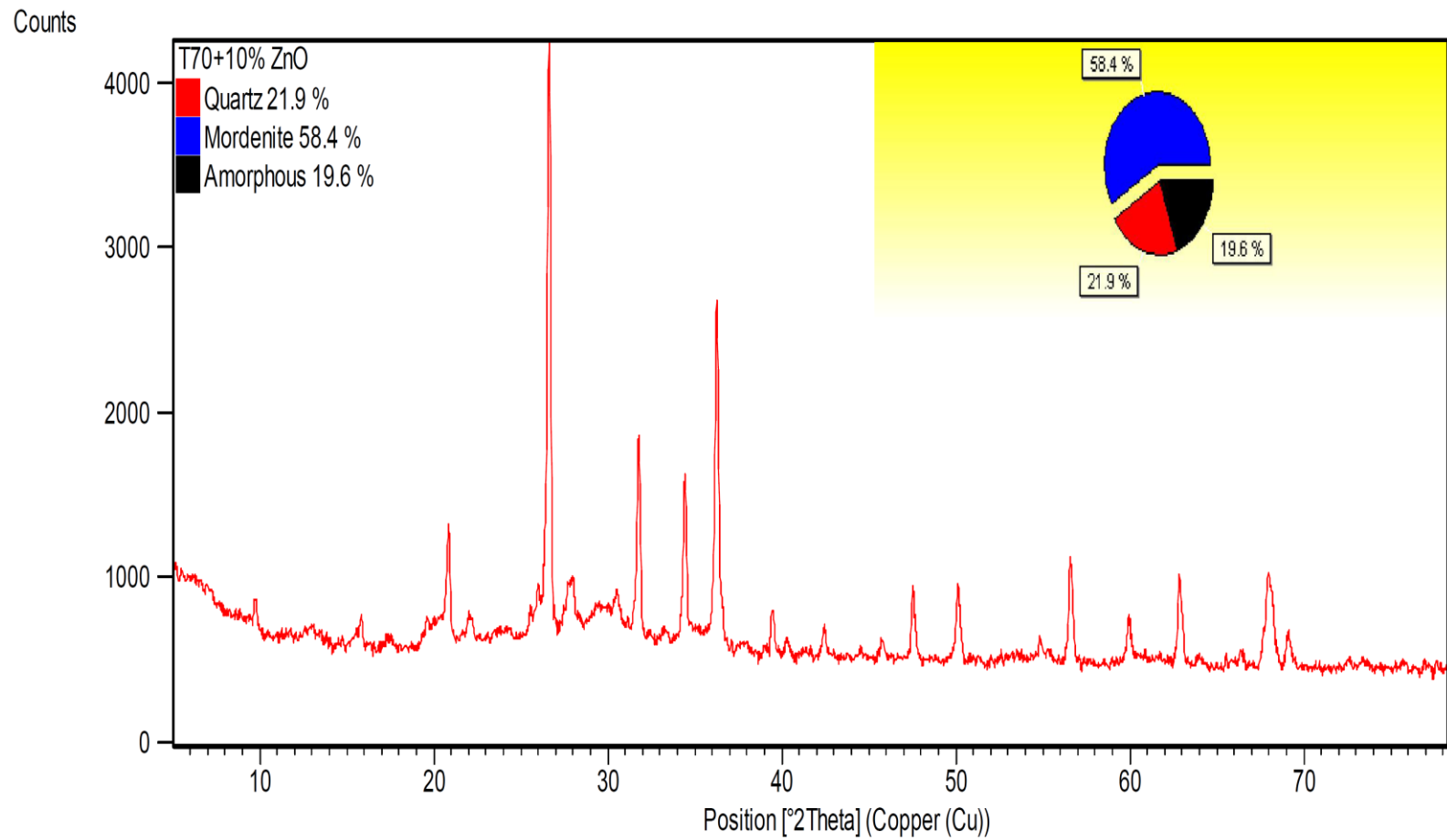


Figura A.26. Análisis de Difractometría de Rayos X Cuantitativo de Geopolímero GEOP T70.

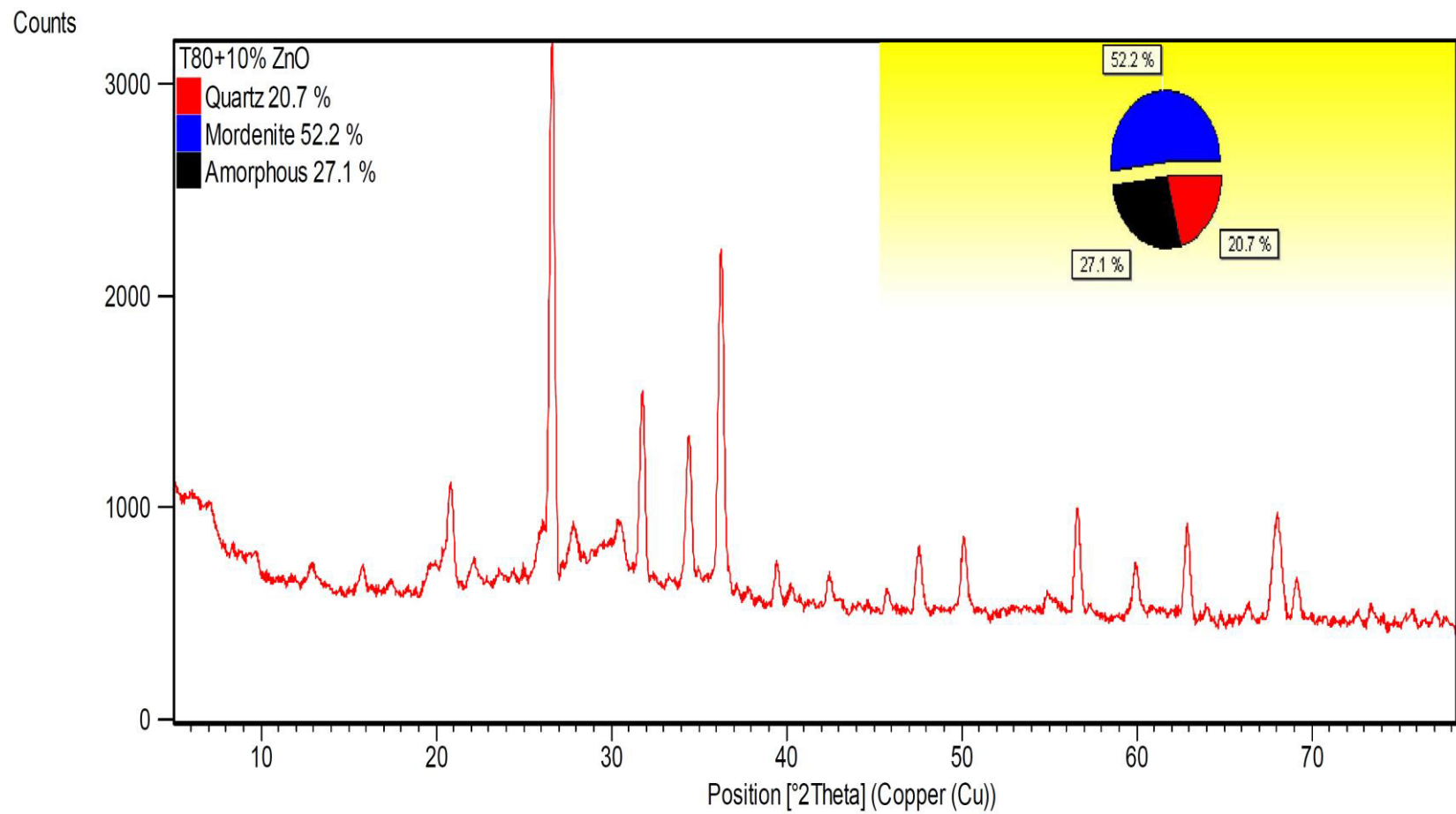


Figura A.27. Análisis de Difractometría de Rayos X Cuantitativo de Geopolímero GEOP T80.

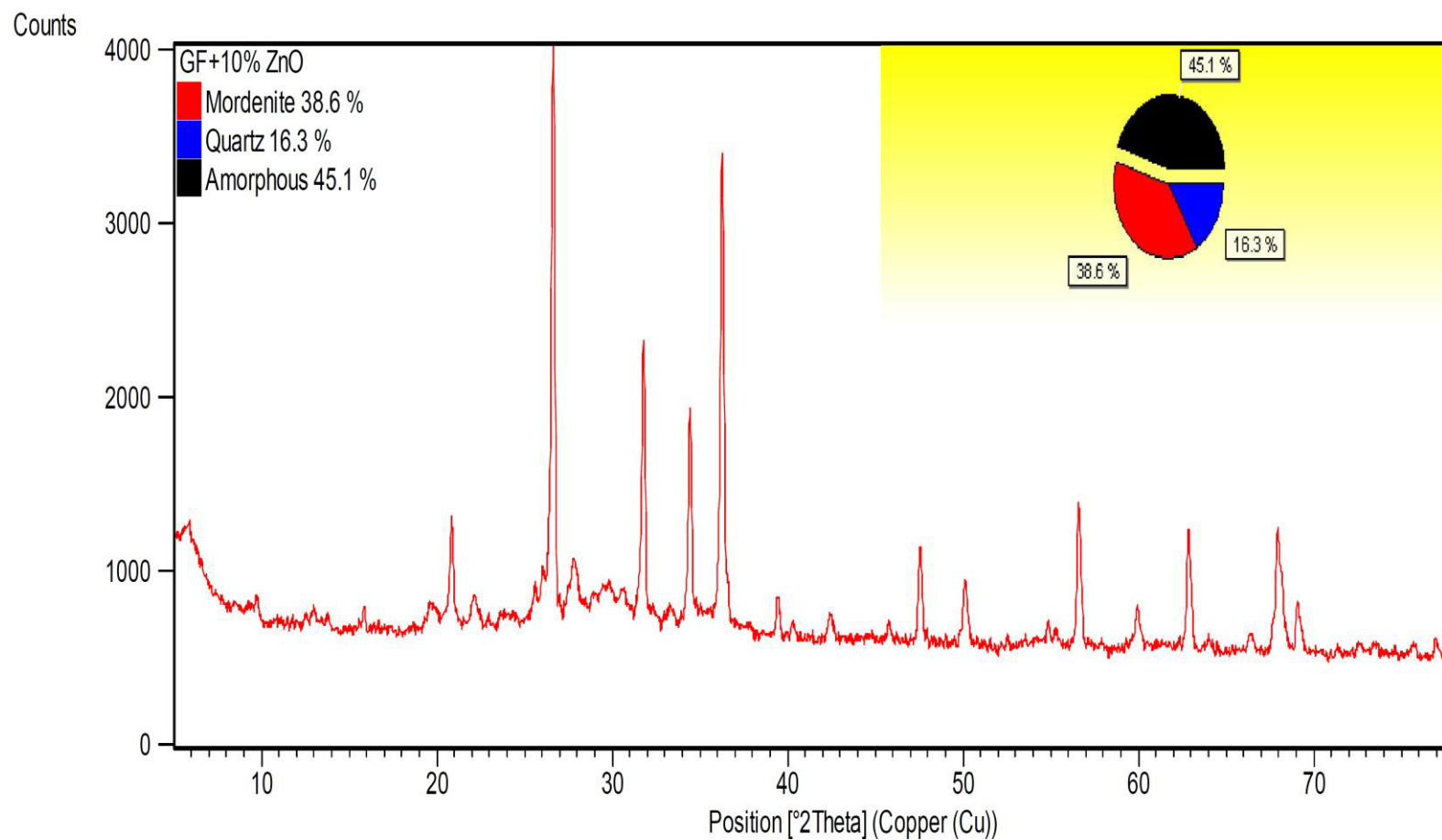


Figura A.28. Análisis de Difractometría de Rayos X Cuantitativo de Geopolímero Fomizado.

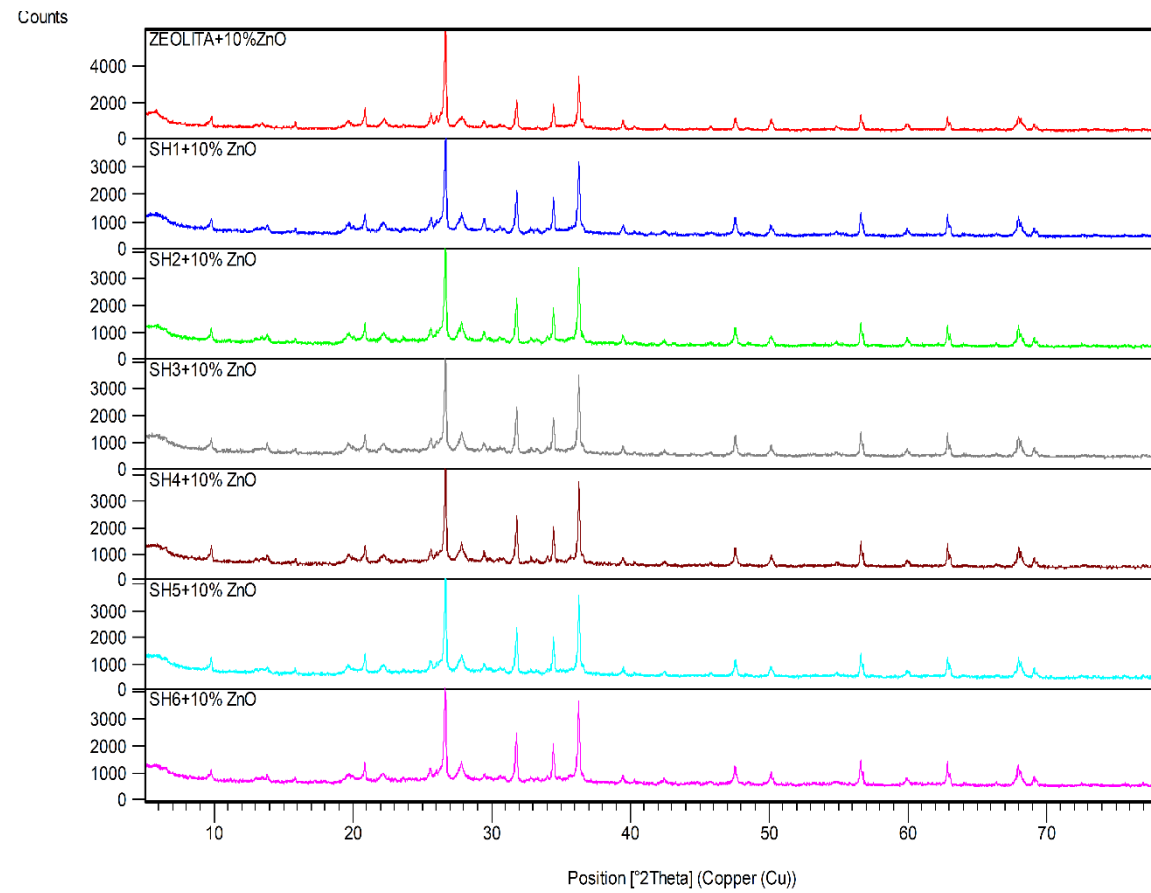


Figura A.29. Difractogramas de comparación entre la zeolita natural y geopolímeros del efecto del Hidróxido de Sodio.

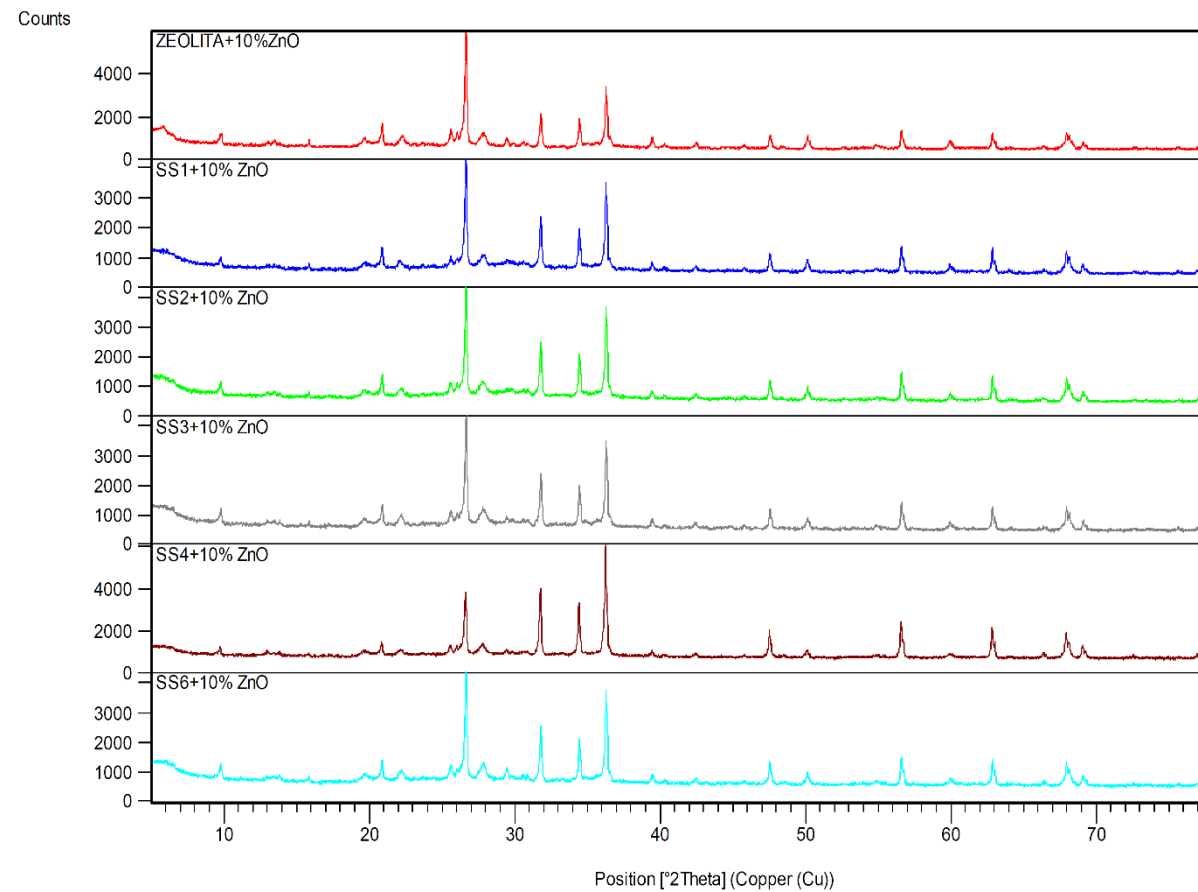


Figura A.30. Difractogramas de comparación entre la zeolita natural y geopolímeros del efecto del Silicato de Sodio.

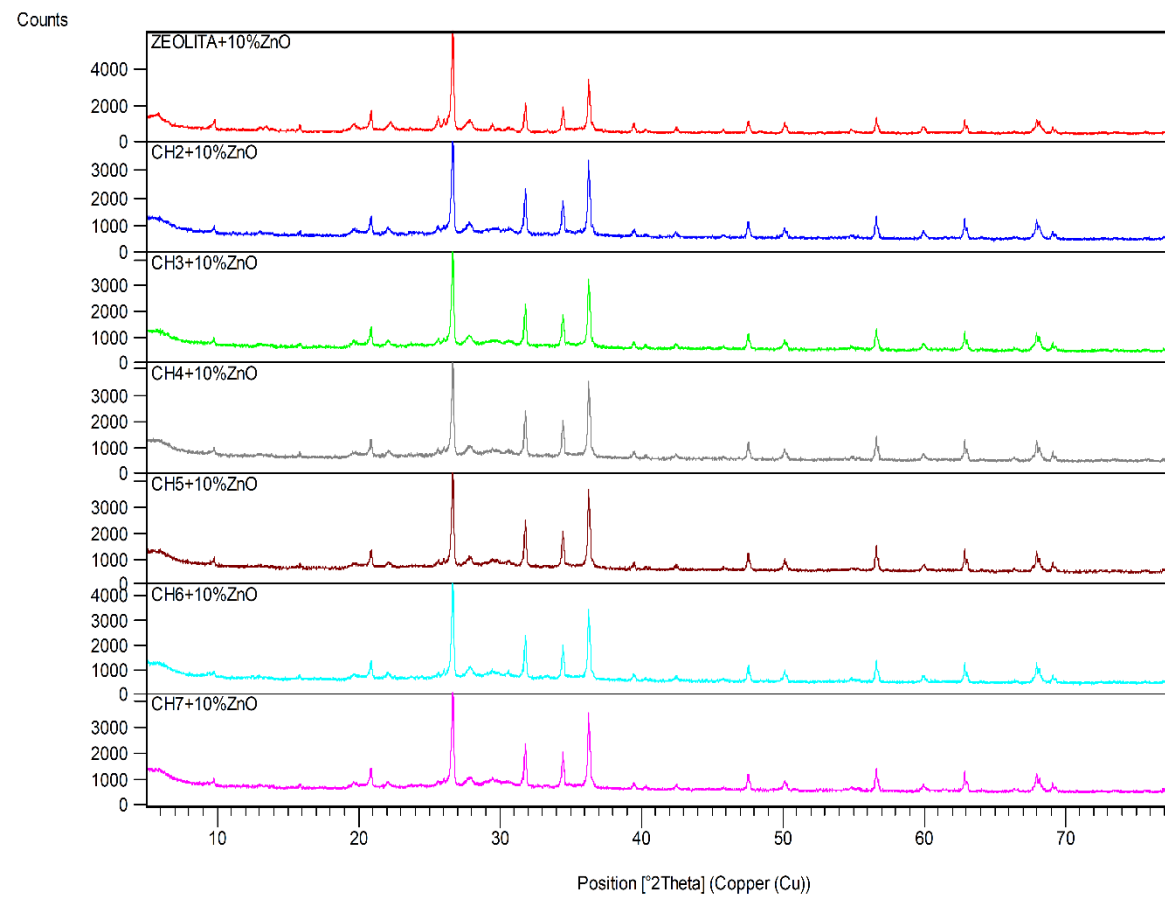


Figura A.31. Difractogramas de comparación entre la zeolita natural y geopolímeros del efecto del Hidróxido de Calcio.

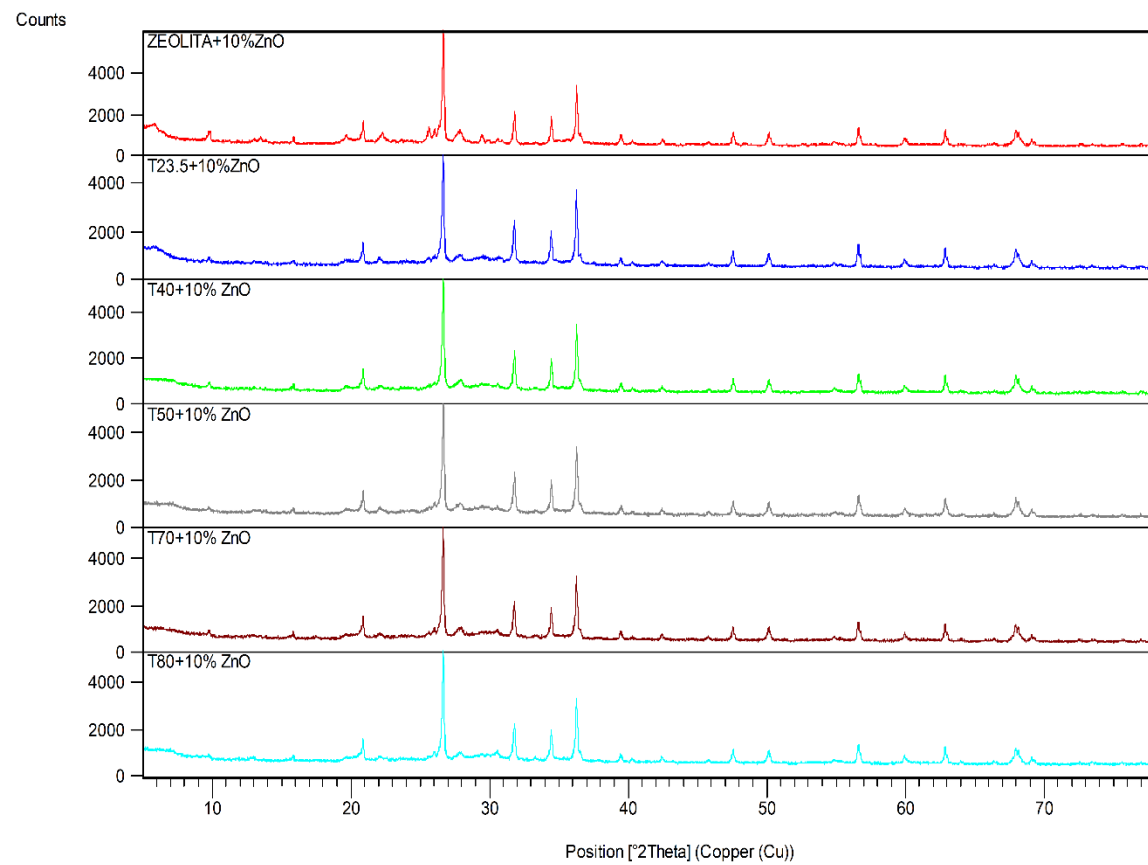


Figura A.32. Difractogramas de comparación entre la zeolita natural y geopolímeros del efecto de la Temperatura de Curado.

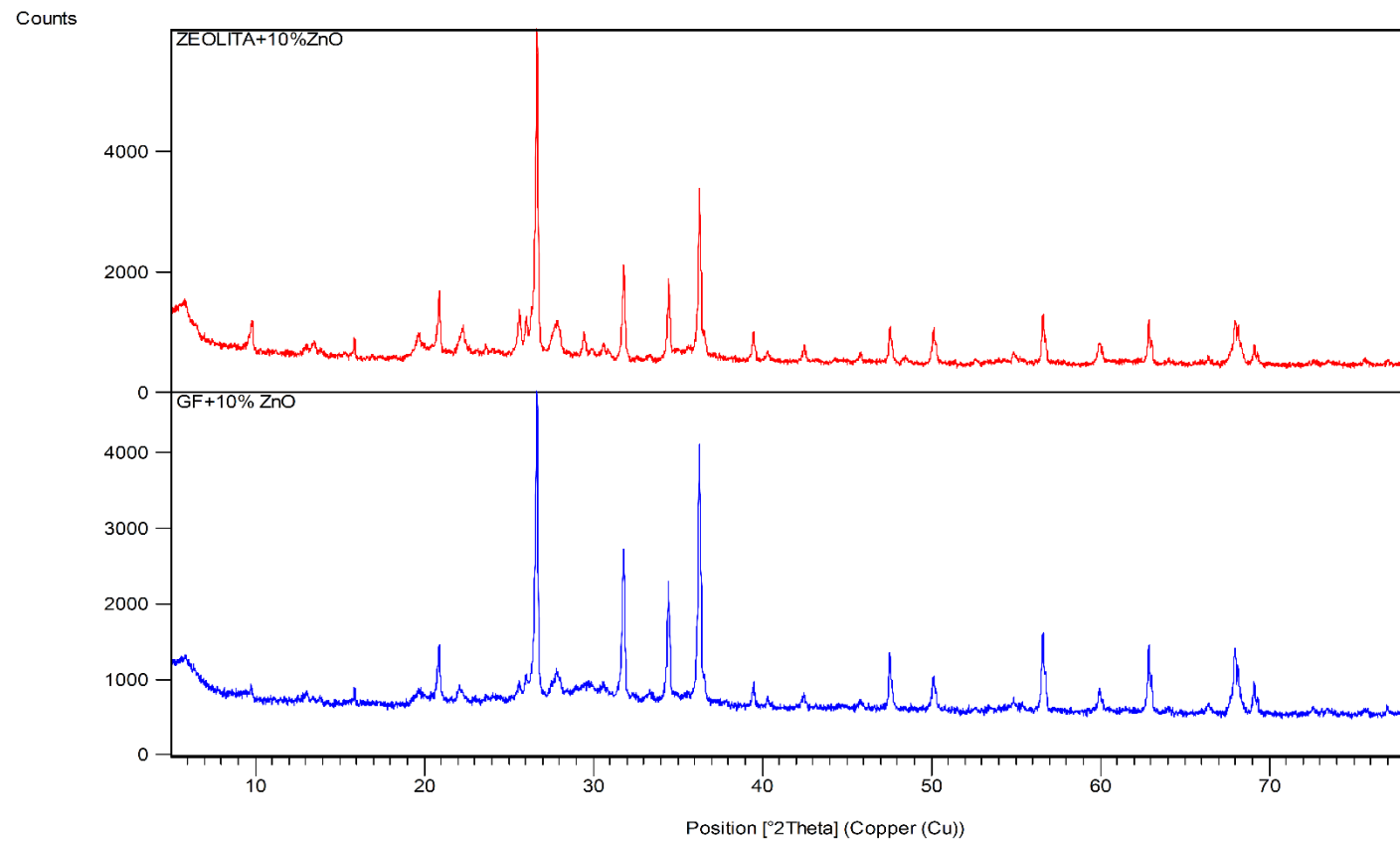


Figura A.33. Difractogramas de comparación entre la zeolita natural y el geopolímero fomizado para el estudio de la conductividad térmica.

Sample: ZEOLITA 2
Size: 9.4620 mg
Method: RAMPA 10 C/min to 1000 C

DSC-TGA

File: C:\...TGA\Zeolita\ZEOLITA 2.001
Operator: ANDREA GAVILANES
Run Date: 16-May-2013 08:54
Instrument: SDT Q600 V20.5 Build 15

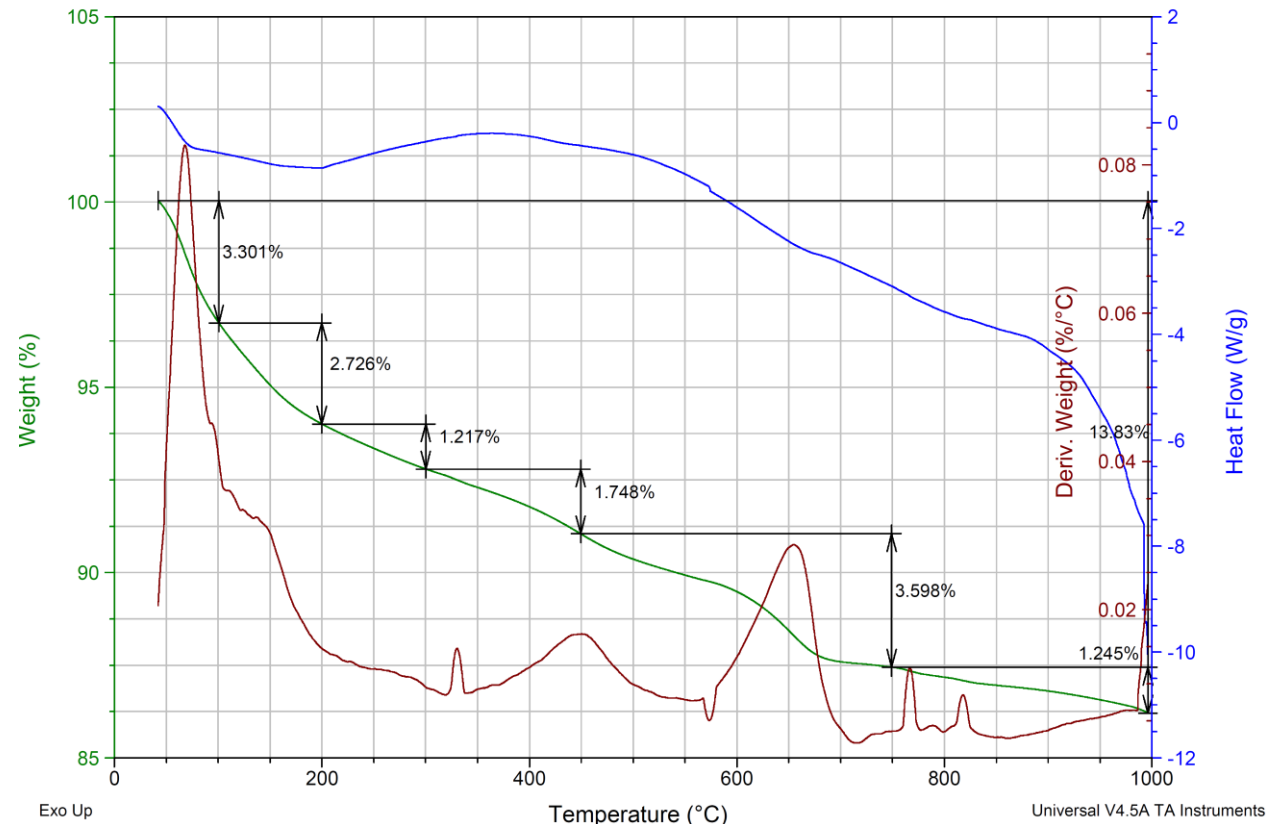


Figura A.34. Análisis DSC-TGA de zeolita natural.

Sample: SH1
Size: 8.9020 mg
Method: RAMPA 10 C/min to 1000 C

DSC-TGA

File: C:\...\Sodium Hydroxide Effect\SH1.002
Operator: Armando Adriano
Run Date: 31-Mar-2014 09:42
Instrument: SDT Q600 V20.5 Build 15

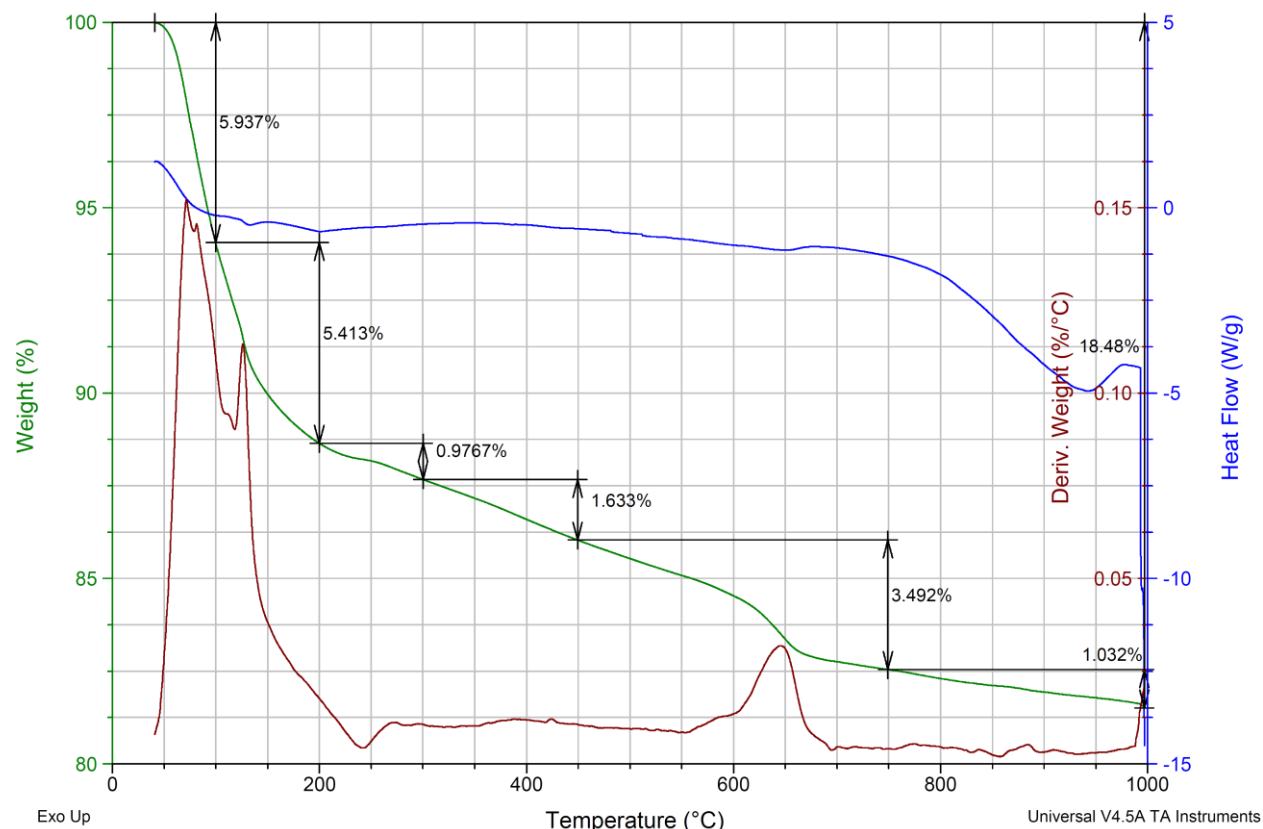


Figura A.35. Análisis DSC-TGA de Geopolímero SH1.

Sample: SH2
Size: 9.7830 mg
Method: RAMPA 10 C/min to 1000 C

DSC-TGA

File: C:\...\Sodium Hydroxide Effect\SH2.003
Operator: Armando Adriano
Run Date: 31-Mar-2014 13:07
Instrument: SDT Q600 V20.5 Build 15

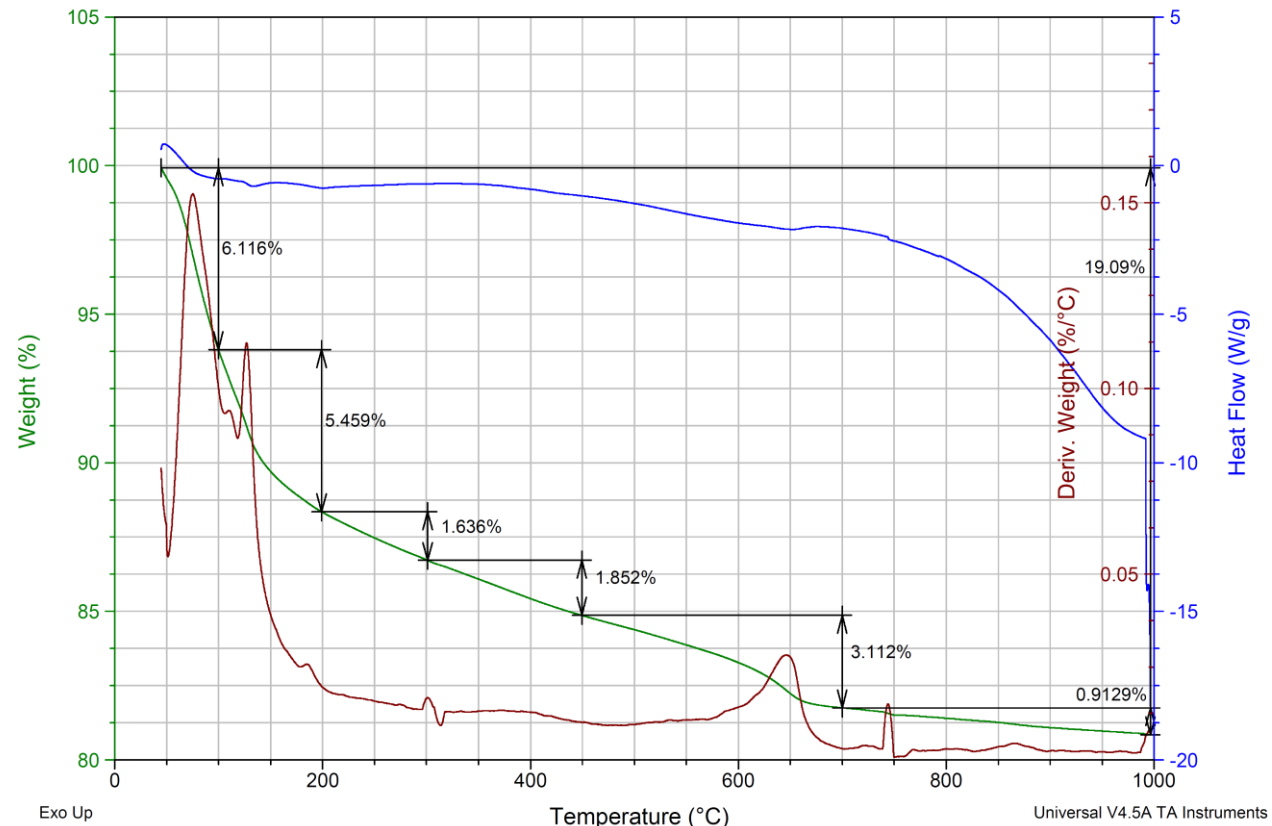


Figura A.36. Análisis DSC-TGA de Geopolímero SH2.

Sample: SH3
Size: 10.0940 mg
Method: RAMPA 10 C/min to 1000 C

DSC-TGA

File: C:\...\Sodium Hydroxide Effect\SH3.006
Operator: RM
Run Date: 14-Apr-2014 14:46
Instrument: SDT Q600 V20.5 Build 15

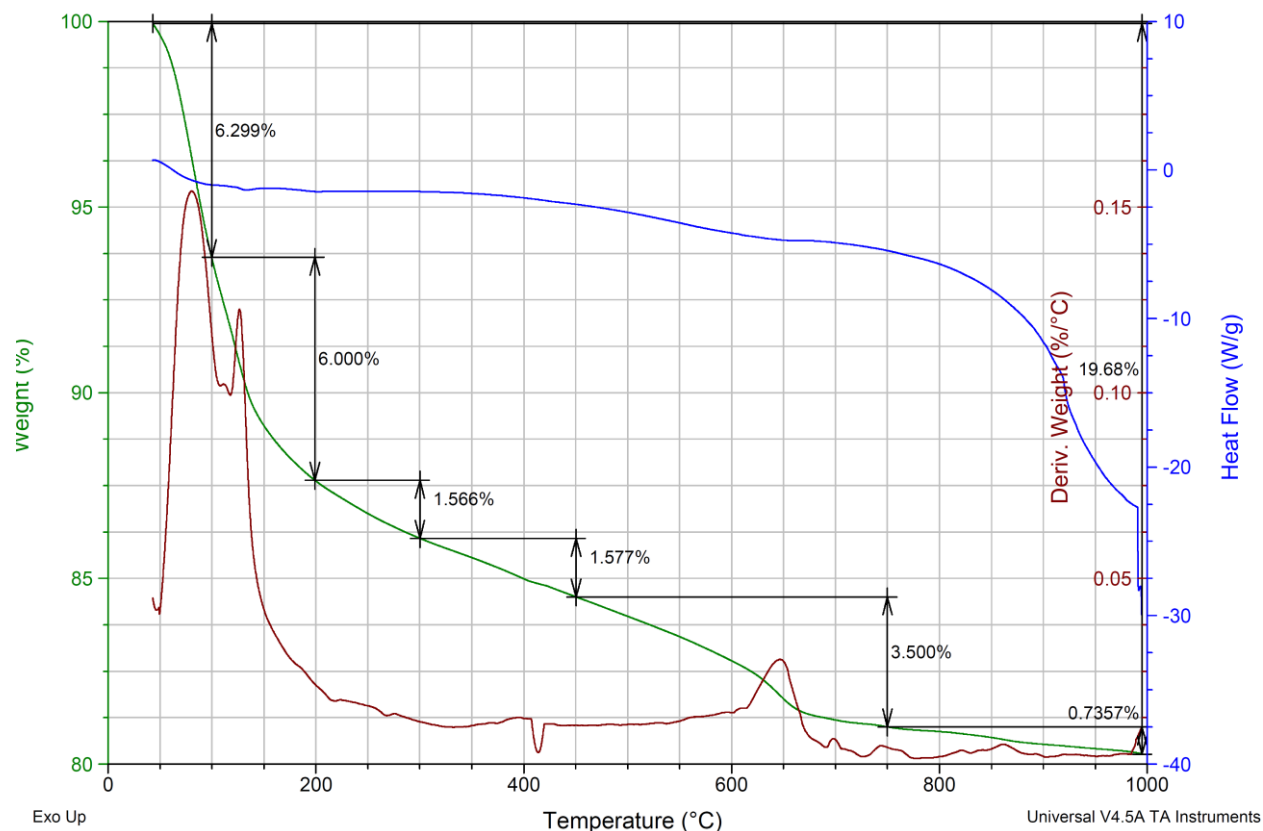


Figura A.37. Análisis DSC-TGA de Geopolímero SH3.

Sample: SH4
Size: 9.5540 mg
Method: RAMPA 10 C/min to 1000 C

DSC-TGA

File: C:\...\Sodium Hydroxide Effect\SH4.002
Operator: RM
Run Date: 02-May-2014 08:40
Instrument: SDT Q600 V20.5 Build 15

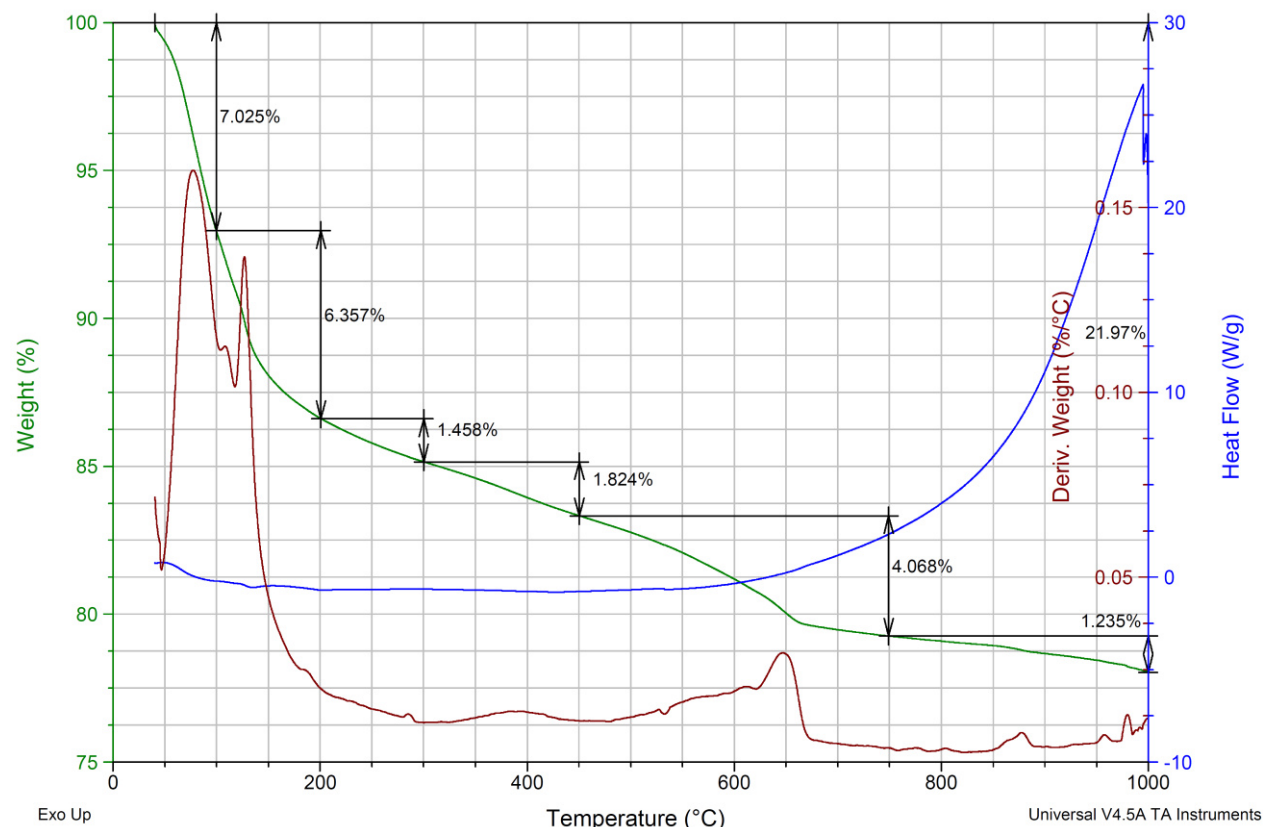


Figura A.38. Análisis DSC-TGA de Geopolímero SH4.

Sample: SH5
Size: 10.3230 mg
Method: RAMPA 10 C/min to 1000 C

DSC-TGA

File: C:\...\Sodium Hydroxide Effect\SH5.001
Operator: RM
Run Date: 02-May-2014 12:30
Instrument: SDT Q600 V20.5 Build 15

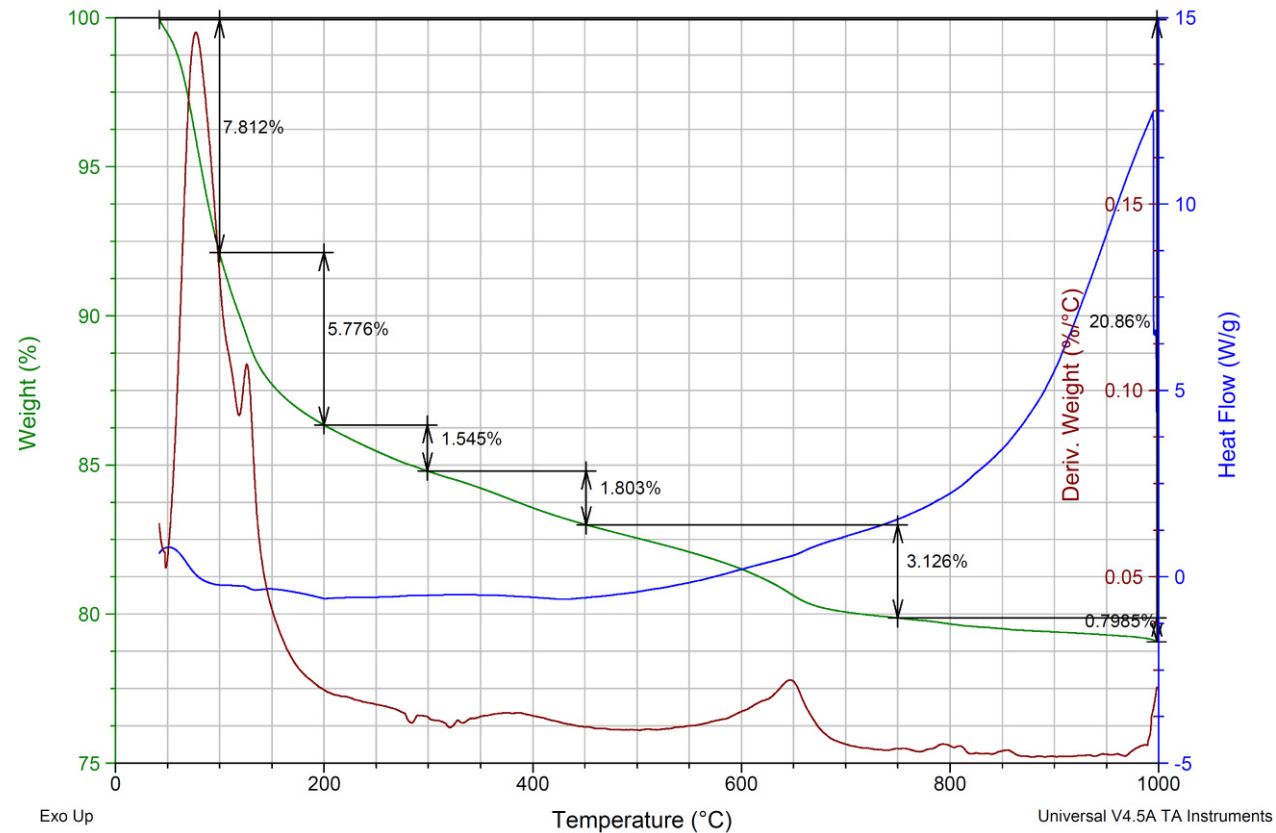


Figura A.39. Análisis DSC-TGA de Geopolímero SH5.

Sample: SH6
Size: 9.2820 mg
Method: RAMPA 10 C/min to 1000 C

DSC-TGA

File: C:\...\Sodium Hydroxide Effect\SH6.001
Operator: RM
Run Date: 02-May-2014 15:56
Instrument: SDT Q600 V20.5 Build 15

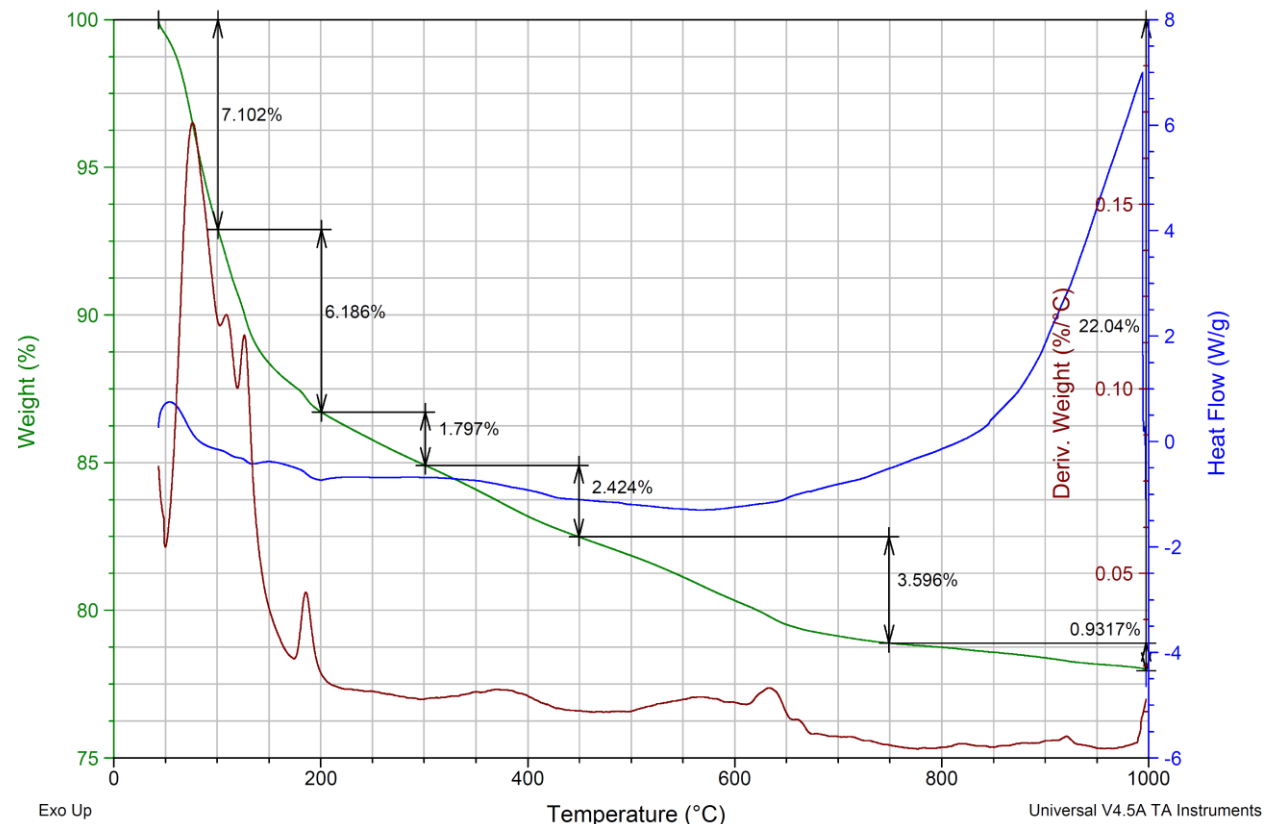


Figura A.40. Análisis DSC-TGA de Geopolímero SH6.

Sample: SS1
Size: 9.5810 mg
Method: RAMPA 10 C/min to 1000 C

DSC-TGA

File: C:\...TGA\Sodium Silicate Effect\SS1.001
Operator: RM
Run Date: 03-May-2014 10:31
Instrument: SDT Q600 V20.5 Build 15

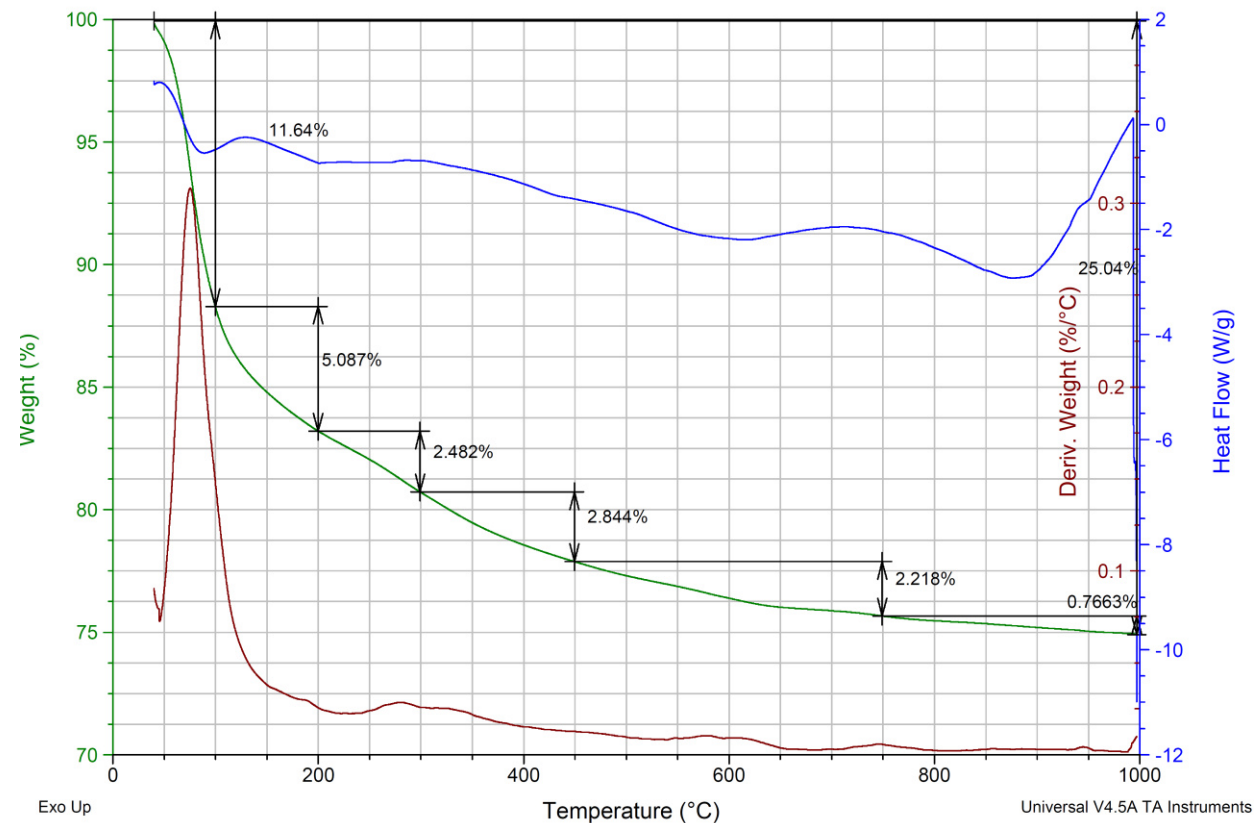


Figura A.41. Análisis DSC-TGA de Geopolímero SS1.

Sample: SS2
Size: 9.2670 mg
Method: RAMPA 10 C/min to 1000 C

DSC-TGA

File: C:\...TGA\Sodium Silicate Effect\SS2.001
Operator: RM
Run Date: 03-May-2014 13:44
Instrument: SDT Q600 V20.5 Build 15

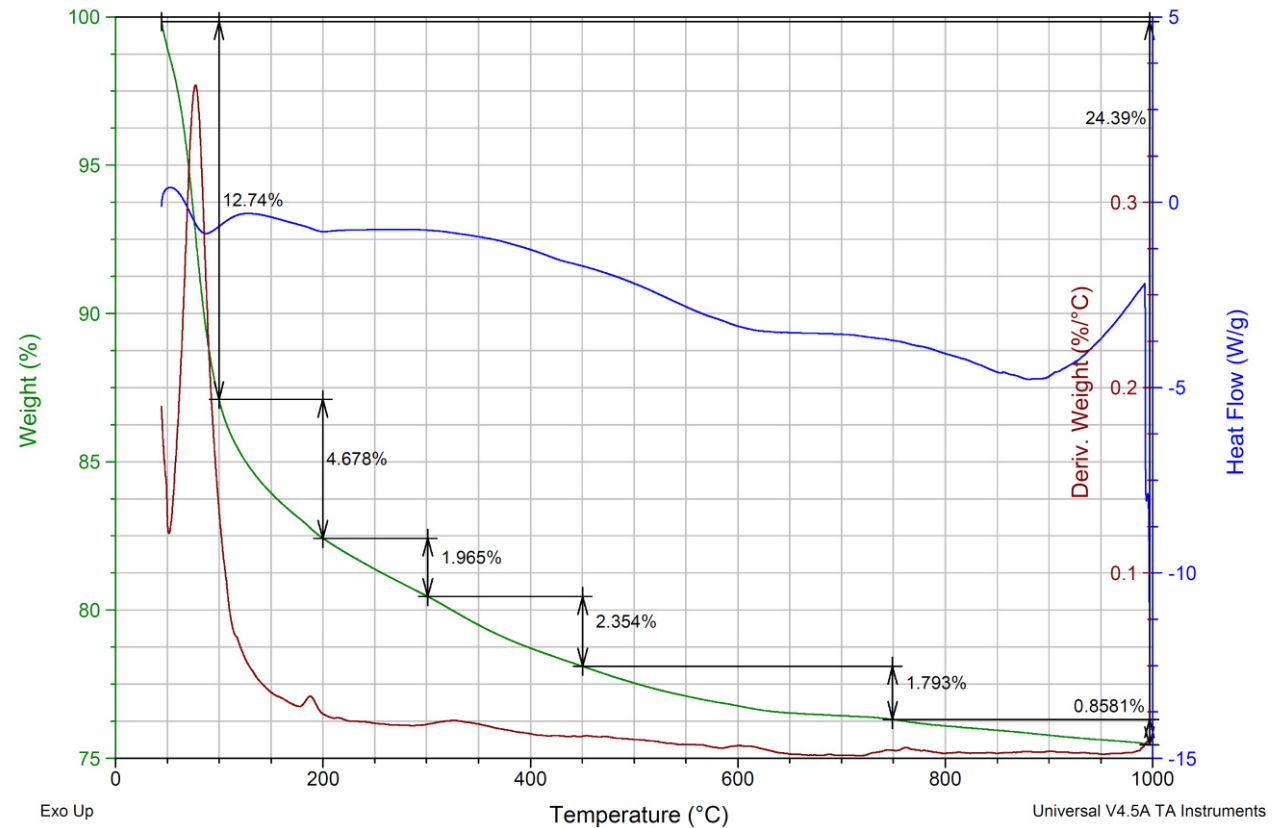


Figura A.42. Análisis DSC-TGA de Geopolímero SS2.

Sample: SS3
Size: 9.9980 mg
Method: RAMPA 10 C/min to 1000 C

DSC-TGA

File: C:\...TGA\Sodium Silicate Effect\SS3.001
Operator: AG
Run Date: 06-May-2014 13:19
Instrument: SDT Q600 V20.5 Build 15

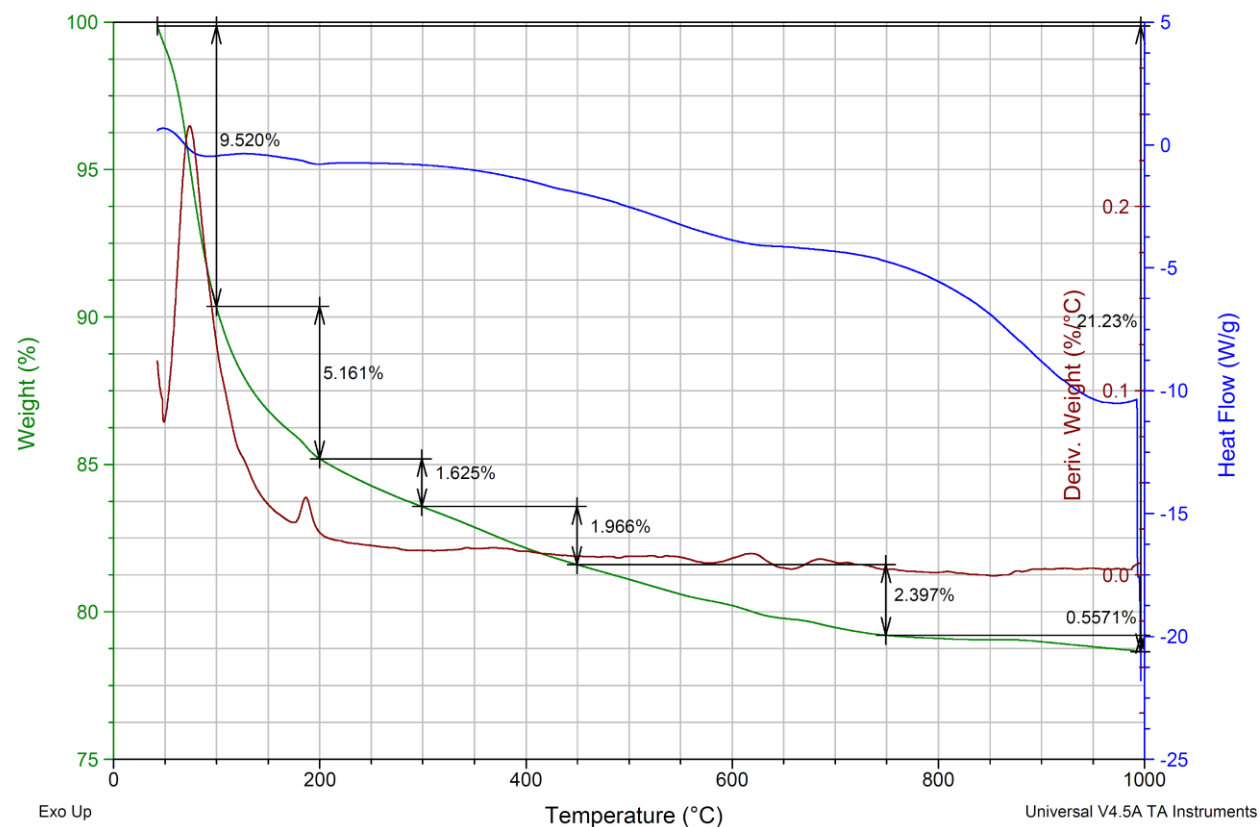


Figura A.43. Análisis DSC-TGA de Geopolímero SS3.

Sample: SS4
Size: 10.0550 mg
Method: RAMPA 10 C/min to 1000 C

DSC-TGA

File: C:\...TGA\Sodium Silicate Effect\SS4.001
Operator: AG
Run Date: 05-May-2014 12:54
Instrument: SDT Q600 V20.5 Build 15

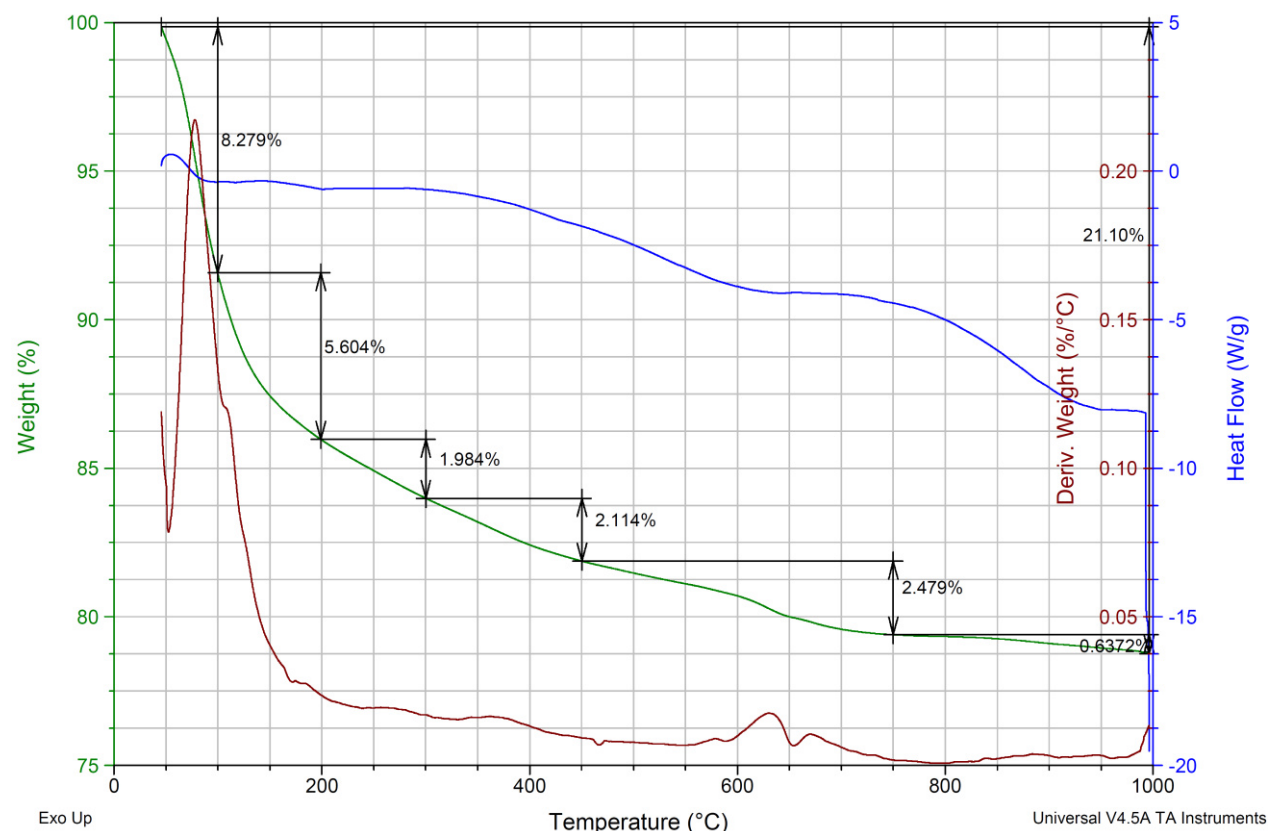


Figura A.44. Análisis DSC-TGA de Geopolímero SS4.

Sample: SS6
Size: 11.4870 mg
Method: RAMPA 10 C/min to 1000 C

DSC-TGA

File: C:\...TGA\Sodium Silicate Effect\SS6.001
Operator: AG
Run Date: 05-May-2014 16:41
Instrument: SDT Q600 V20.5 Build 15

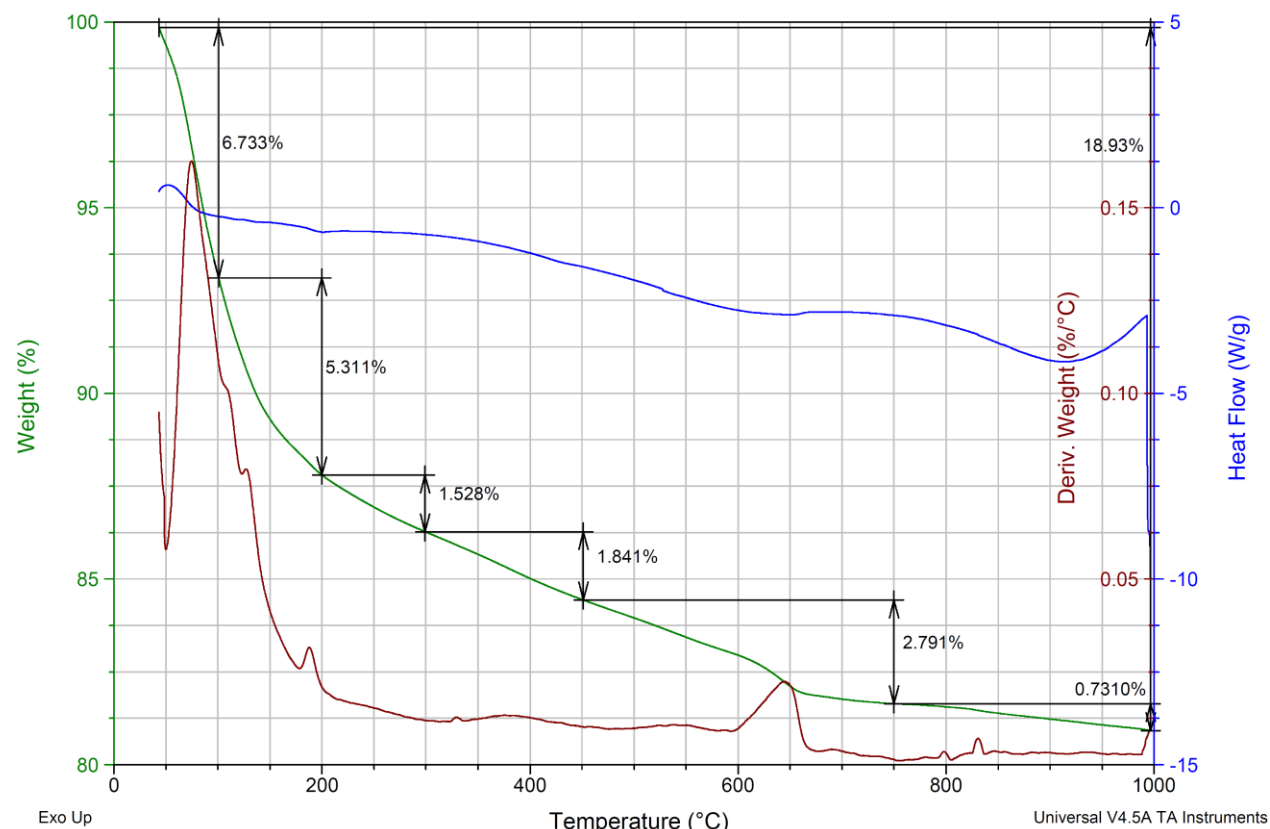


Figura A.45. Análisis DSC-TGA de Geopolímero SS6.

Sample: CH2
Size: 8.8790 mg
Method: RAMPA 10 C/min to 1000 C

DSC-TGA

File: C:\...\Calcium Hydroxide Effect\CH2.001
Operator: AG
Run Date: 06-May-2014 17:09
Instrument: SDT Q600 V20.5 Build 15

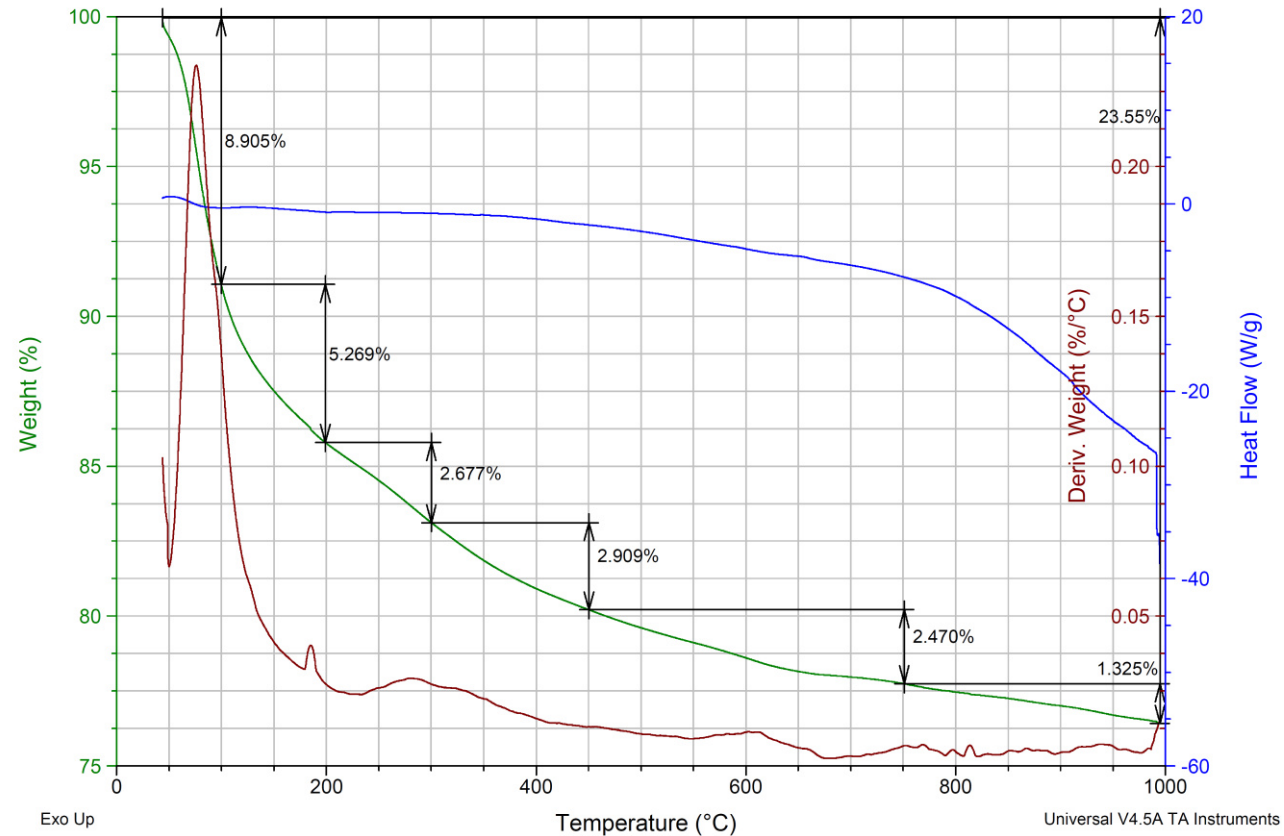


Figura A.46. Análisis DSC-TGA de Geopolímero CH2.

Sample: CH3
Size: 9.1860 mg
Method: RAMPA 10 C/min to 1000 C

DSC-TGA

File: C:\...\Calcium Hydroxide Effect\CH3.001
Operator: AG
Run Date: 07-May-2014 08:43
Instrument: SDT Q600 V20.5 Build 15

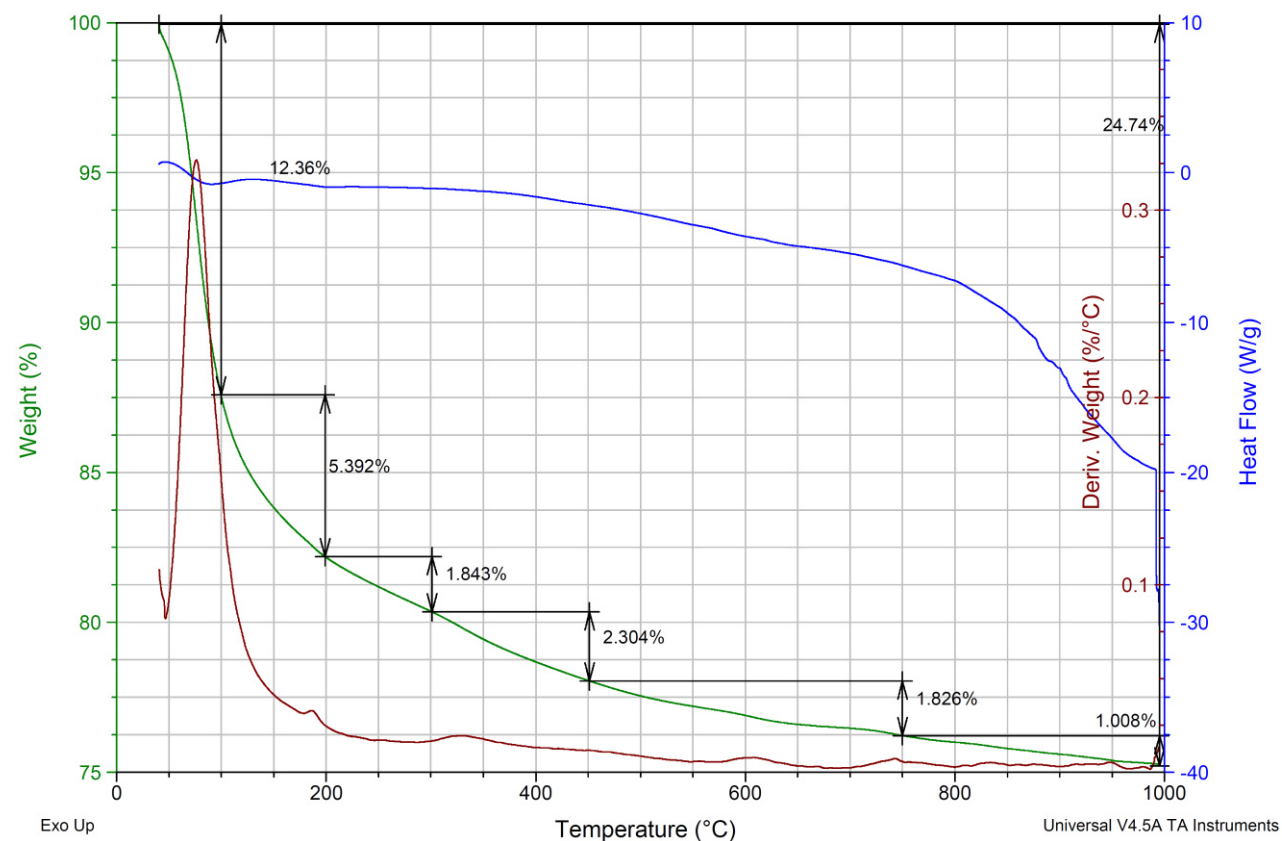


Figura A.47. Análisis DSC-TGA de Geopolímero CH3.

Sample: CH4
Size: 9.0440 mg
Method: RAMPA 10 C/min to 1000 C

DSC-TGA

File: C:\...\Calcium Hydroxide Effect\CH4.001
Operator: AG
Run Date: 07-May-2014 16:28
Instrument: SDT Q600 V20.5 Build 15

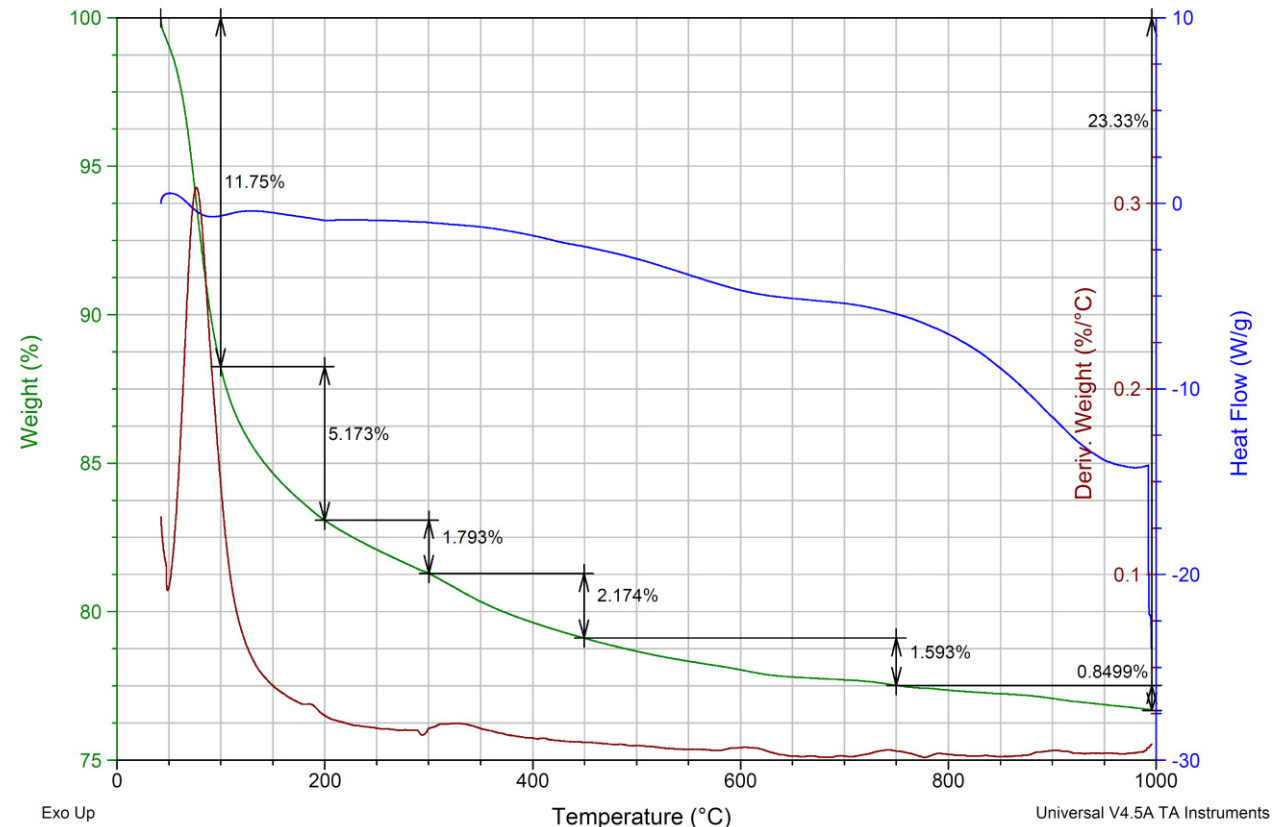


Figura A.48. Análisis DSC-TGA de Geopolímero CH4.

Sample: CH5
Size: 10.0570 mg
Method: RAMPA 10 C/min to 1000 C

DSC-TGA

File: C:\...\Calcium Hydroxide Effect\CH5.002
Operator: RM
Run Date: 08-May-2014 09:07
Instrument: SDT Q600 V20.5 Build 15

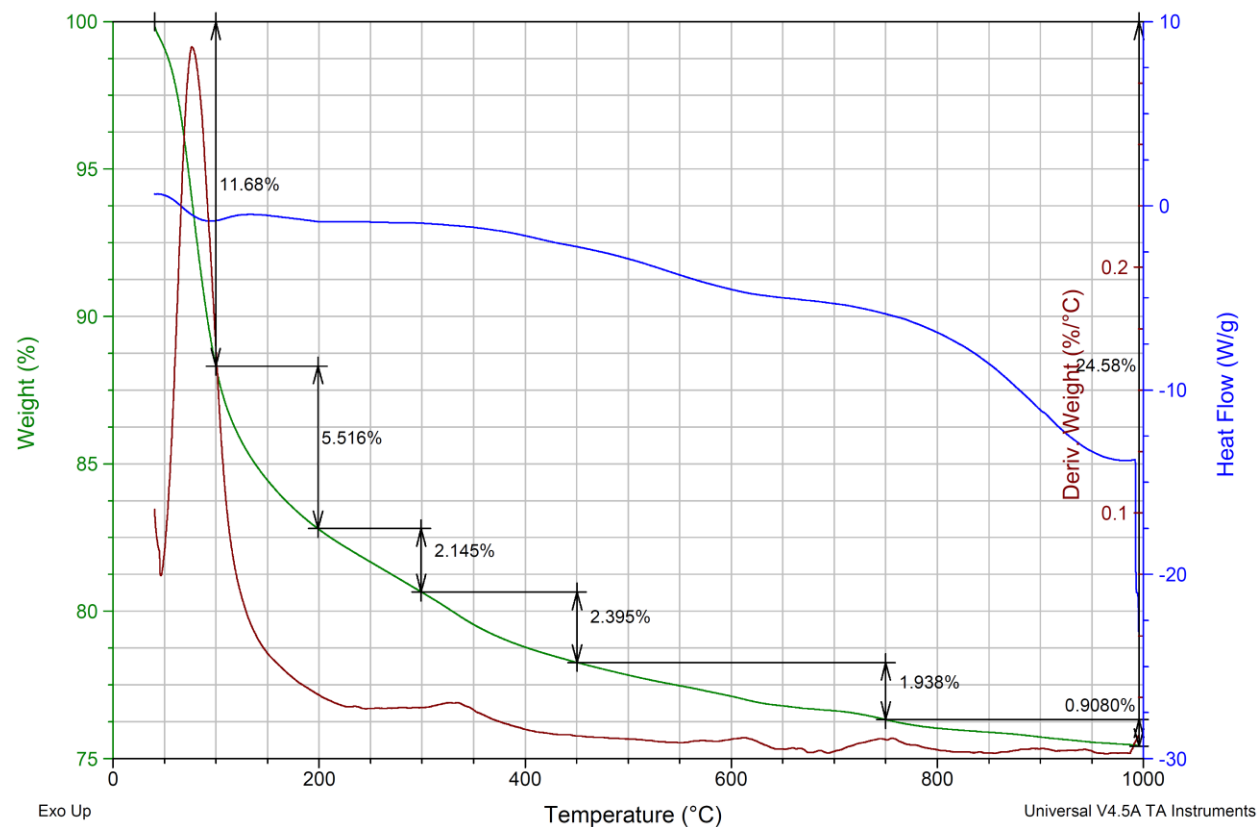


Figura A.49. Análisis DSC-TGA de Geopolímero CH5.

Sample: CH6
Size: 10.4580 mg
Method: RAMPA 10 C/min to 1000 C

DSC-TGA

File: C:\...\Calcium Hydroxide Effect\CH6.001
Operator: AG
Run Date: 08-May-2014 12:46
Instrument: SDT Q600 V20.5 Build 15

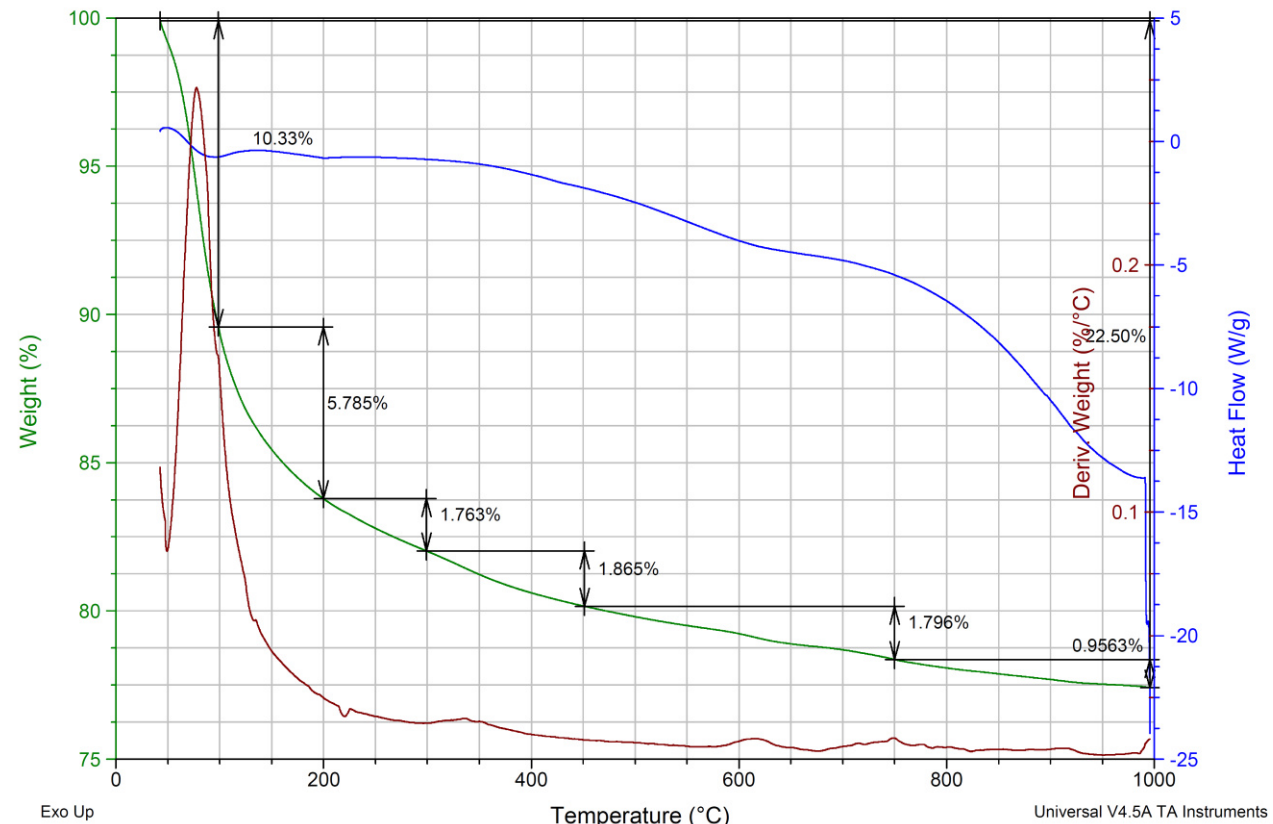


Figura A.50. Análisis DSC-TGA de Geopolímero CH6.

Sample: CH7
Size: 10.3550 mg
Method: RAMPA 10 C/min to 1000 C

DSC-TGA

File: C:\...\Calcium Hydroxide Effect\CH7.001
Operator: RM
Run Date: 08-May-2014 16:25
Instrument: SDT Q600 V20.5 Build 15

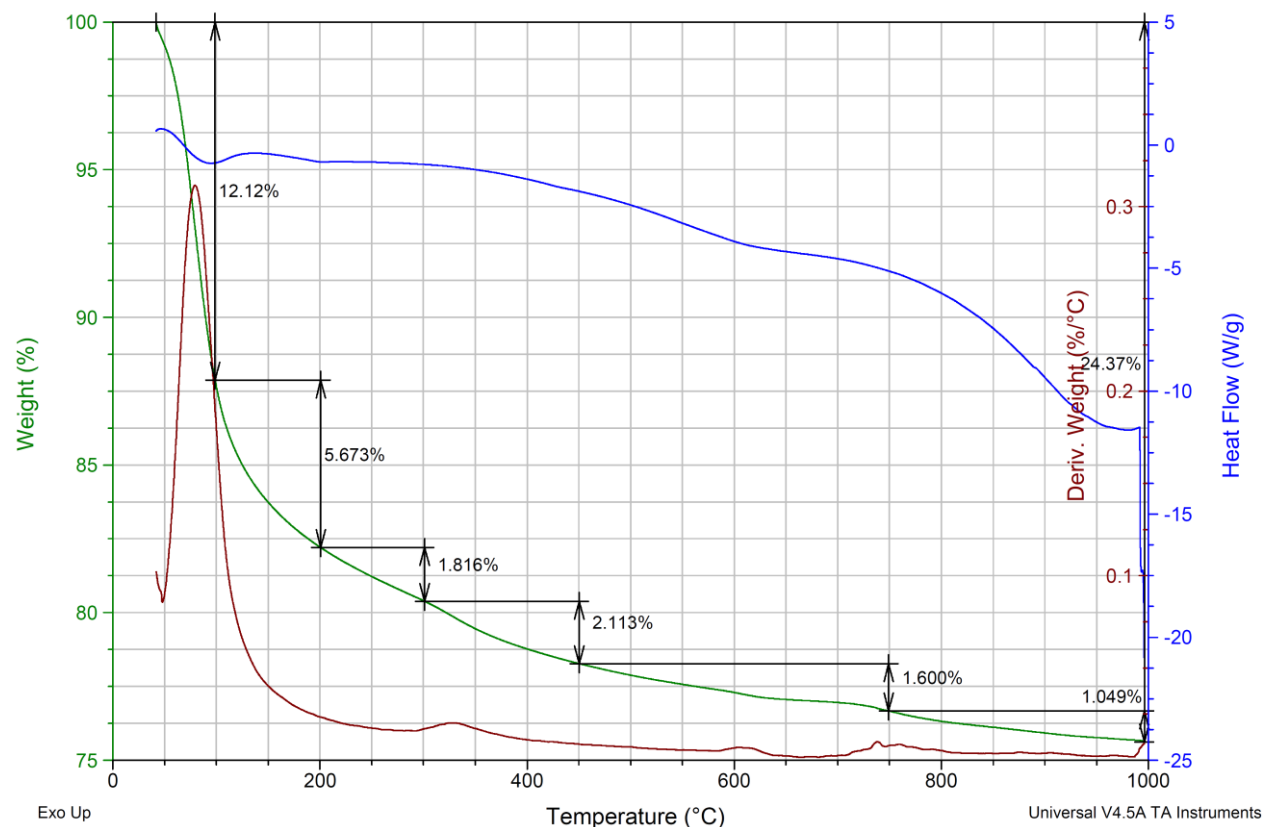


Figura A.51. Análisis DSC-TGA de Geopolímero CH7.

Sample: T23.5_1
Size: 10.0470 mg
Method: RAMPA 10 C/min to 1000 C

DSC-TGA

File: C:\...\Corregidos\T23.5_1
Operator: RM
Run Date: 13-May-2014 15:35
Instrument: SDT Q600 V20.5 Build 15

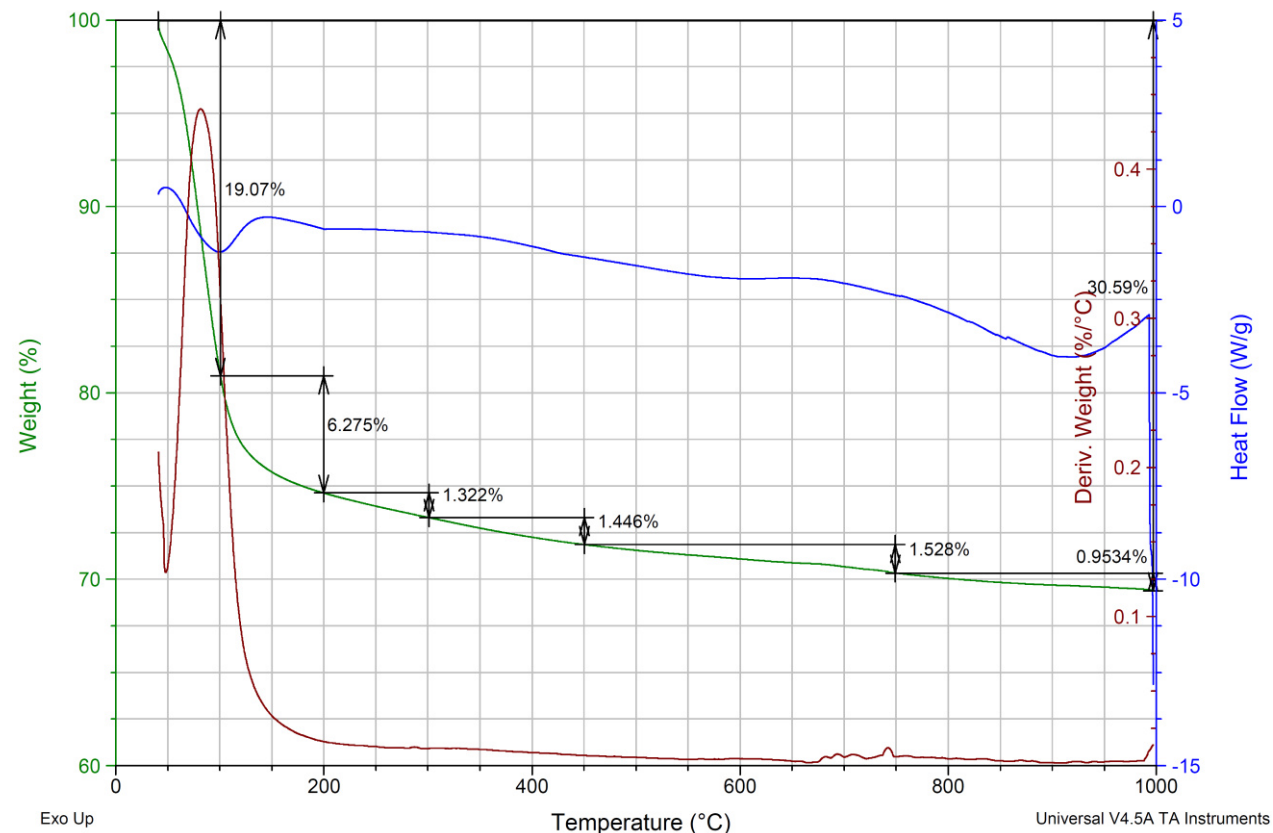


Figura A.52. Análisis DSC-TGA de Geopolímero GEOP T23.5

Sample: T40_1
Size: 9.4070 mg
Method: RAMPA 10 C/min to 1000 C

DSC-TGA

File: C:\...\Corregidos\T40_1.001
Operator: RM
Run Date: 14-May-2014 07:50
Instrument: SDT Q600 V20.5 Build 15

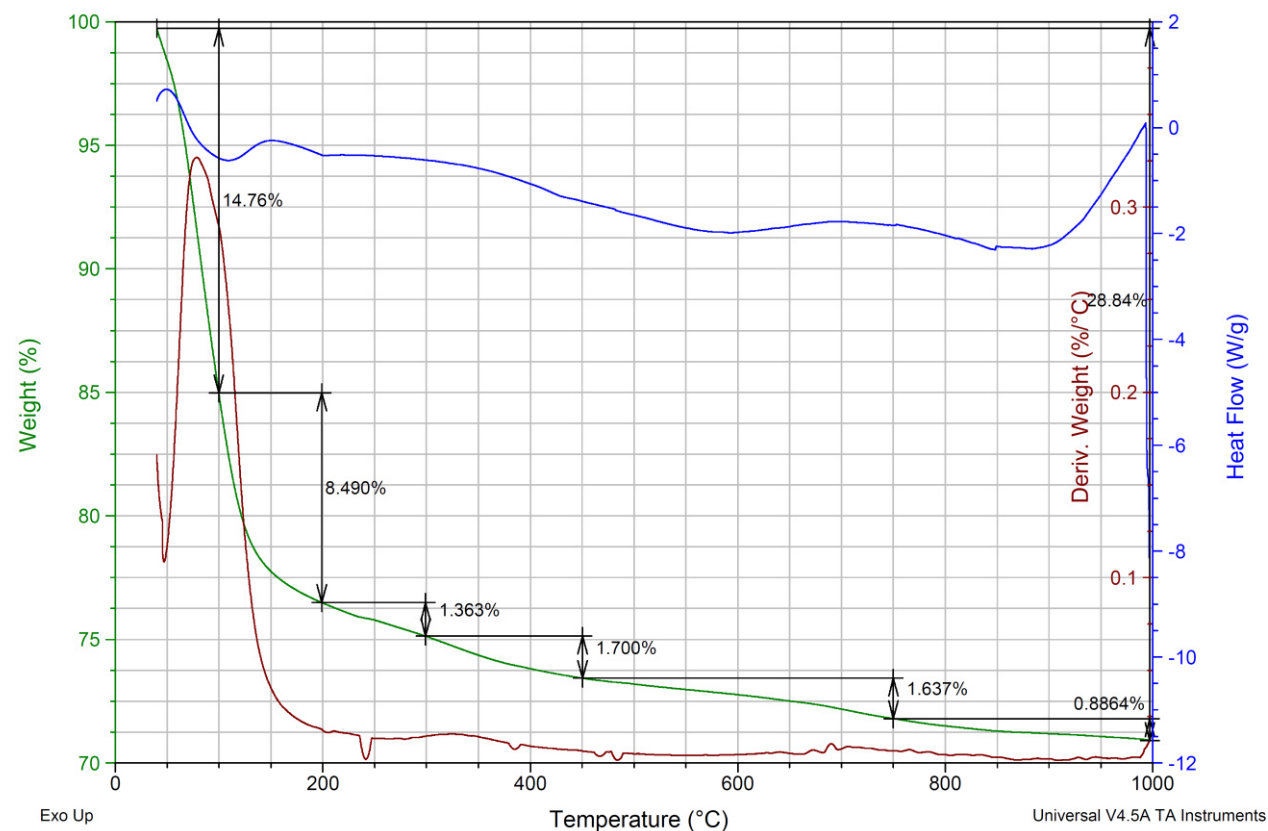


Figura A.53. Análisis DSC-TGA de Geopolímero GEOP T40

Sample: T50_1
Size: 10.0680 mg
Method: RAMPA 10 C/min to 1000 C

DSC-TGA

File: C:\...\Corregidos\T50_1.001
Operator: RM
Run Date: 14-May-2014 15:30
Instrument: SDT Q600 V20.5 Build 15

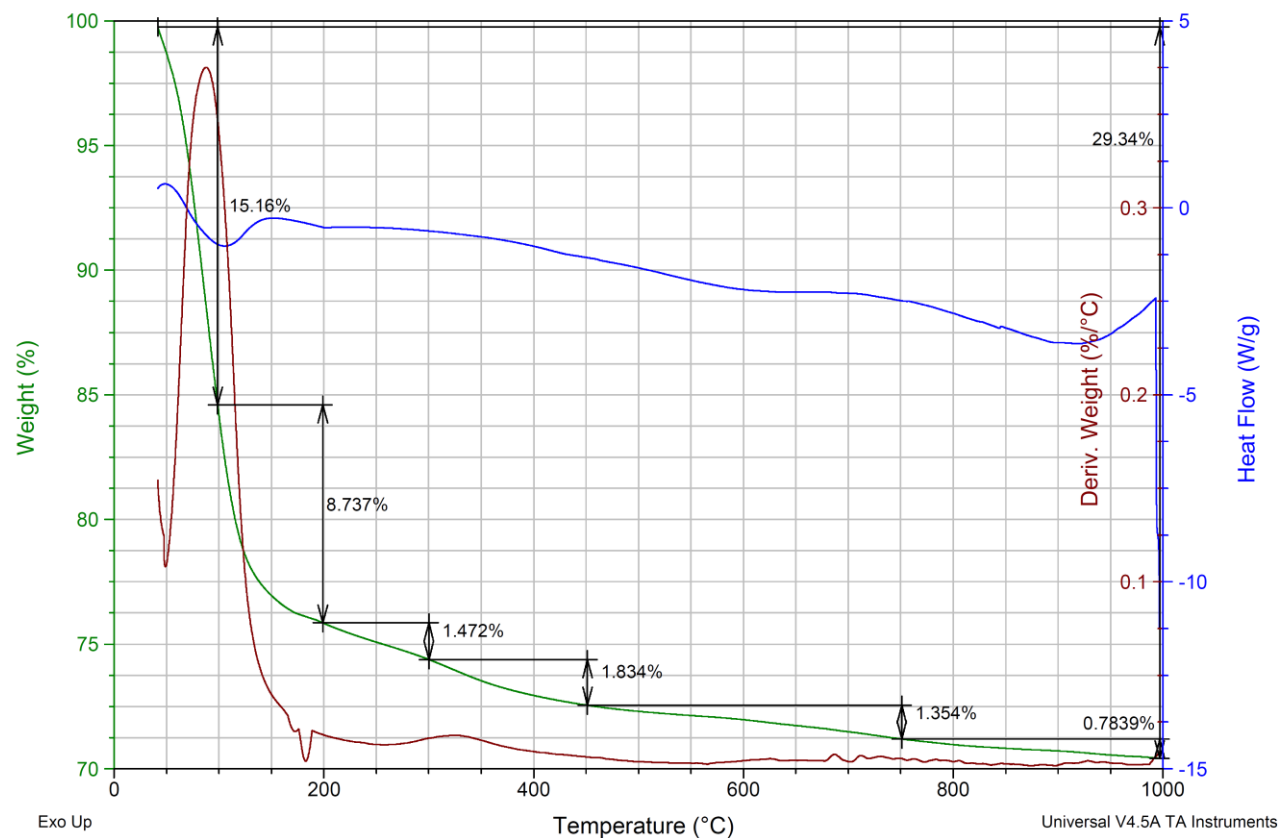


Figura A.54. Análisis DSC-TGA de Geopolímero GEOP T50

Sample: T70_1
Size: 9.2740 mg
Method: RAMPA 10 C/min to 1000 C

DSC-TGA

File: C:\...\Corregidos\T70_1.001
Operator: RM
Run Date: 15-May-2014 08:36
Instrument: SDT Q600 V20.5 Build 15

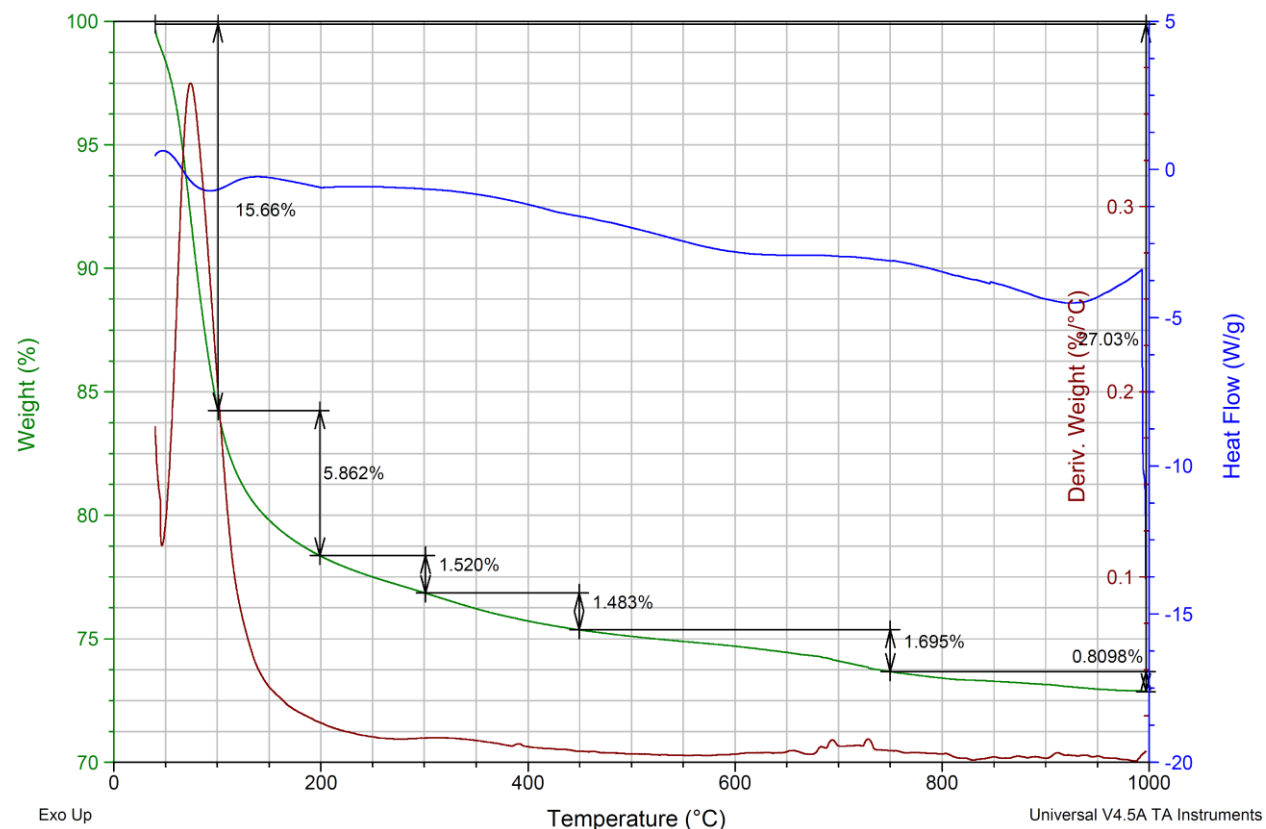


Figura A.55. Análisis DSC-TGA de Geopolímero GEOP T70

Sample: T80_1
Size: 9.5480 mg
Method: RAMPA 10 C/min to 1000 C

DSC-TGA

File: C:\...\Corregidos\T80_1.001
Operator: AG
Run Date: 15-May-2014 12:16
Instrument: SDT Q600 V20.5 Build 15

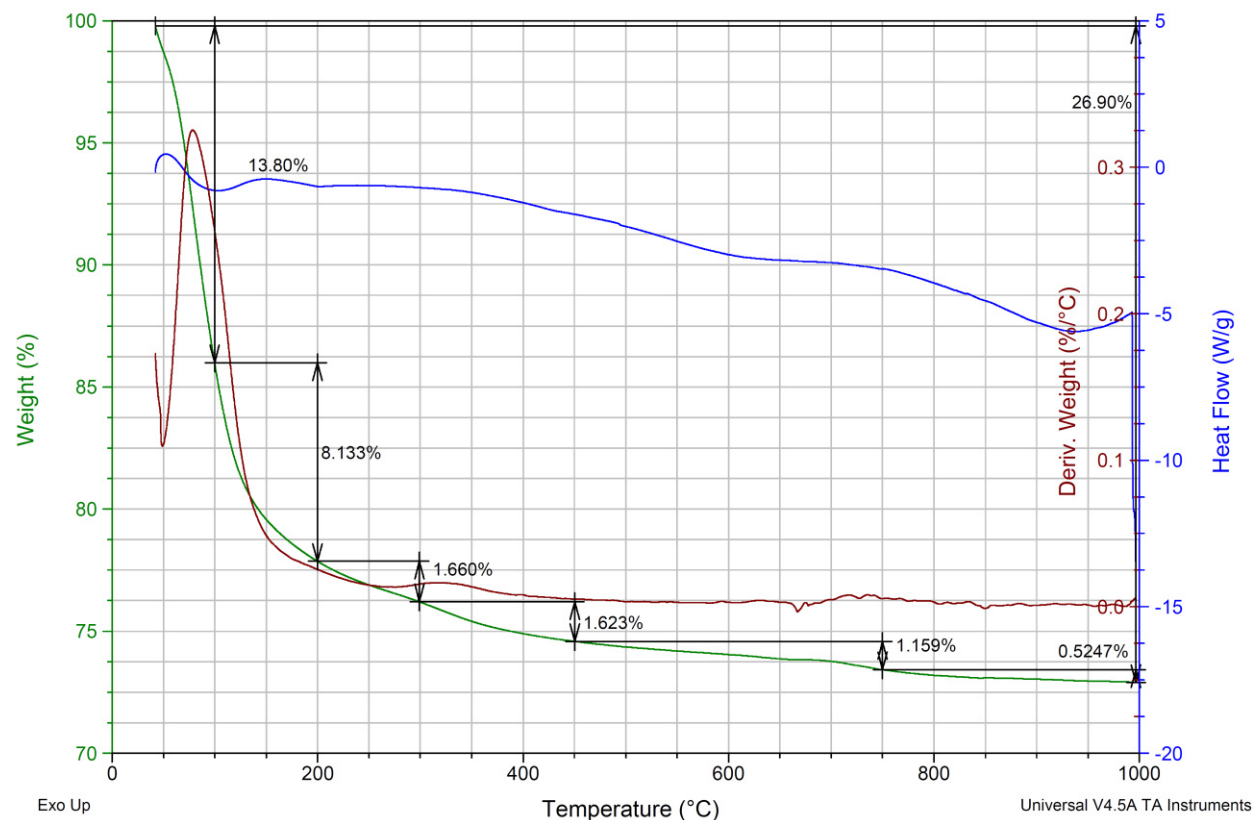


Figura A.56. Análisis DSC-TGA de Geopolímero GEOP T80

Sample: FG
Size: 9.8830 mg
Method: RAMPA 10 C/min to 1000 C

DSC-TGA

File: C:\...TGA\Foam Geopolymer\FG.002
Operator: RM
Run Date: 13-May-2014 09:42
Instrument: SDT Q600 V20.5 Build 15

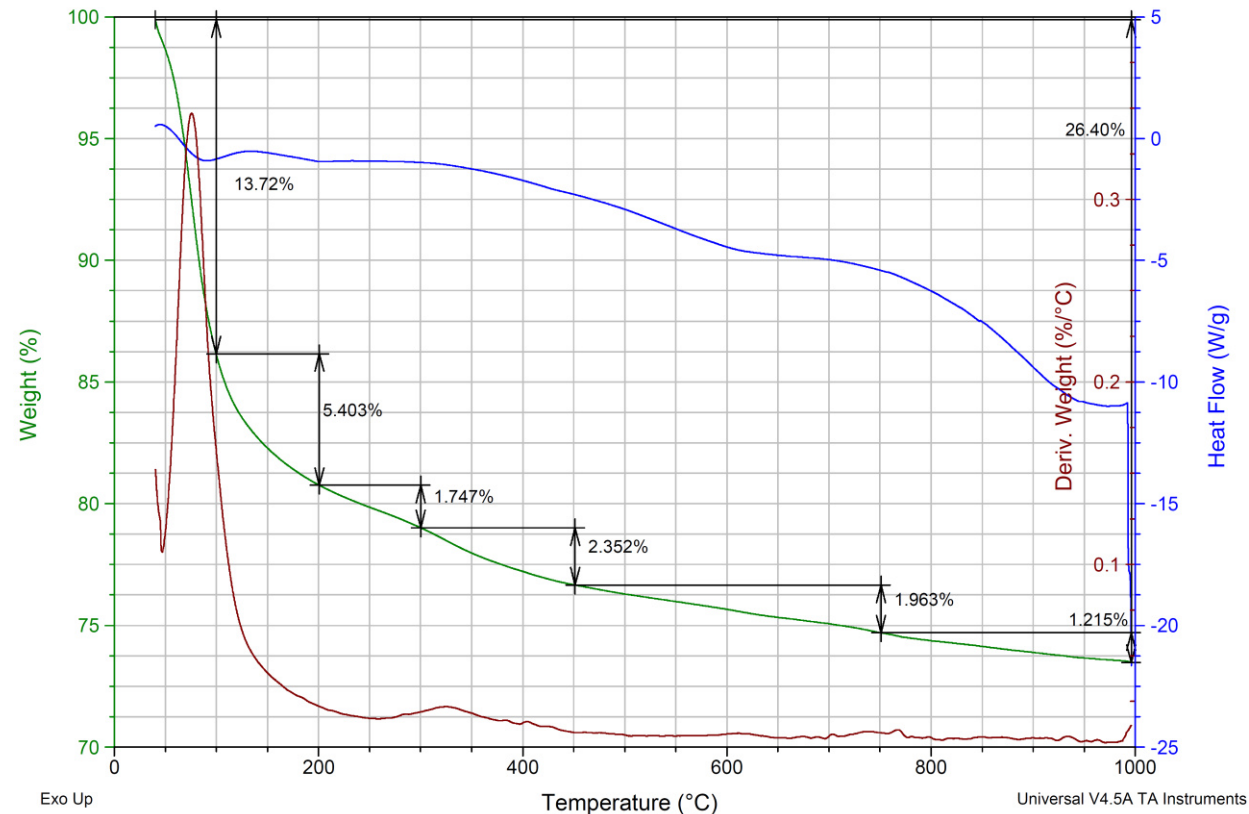
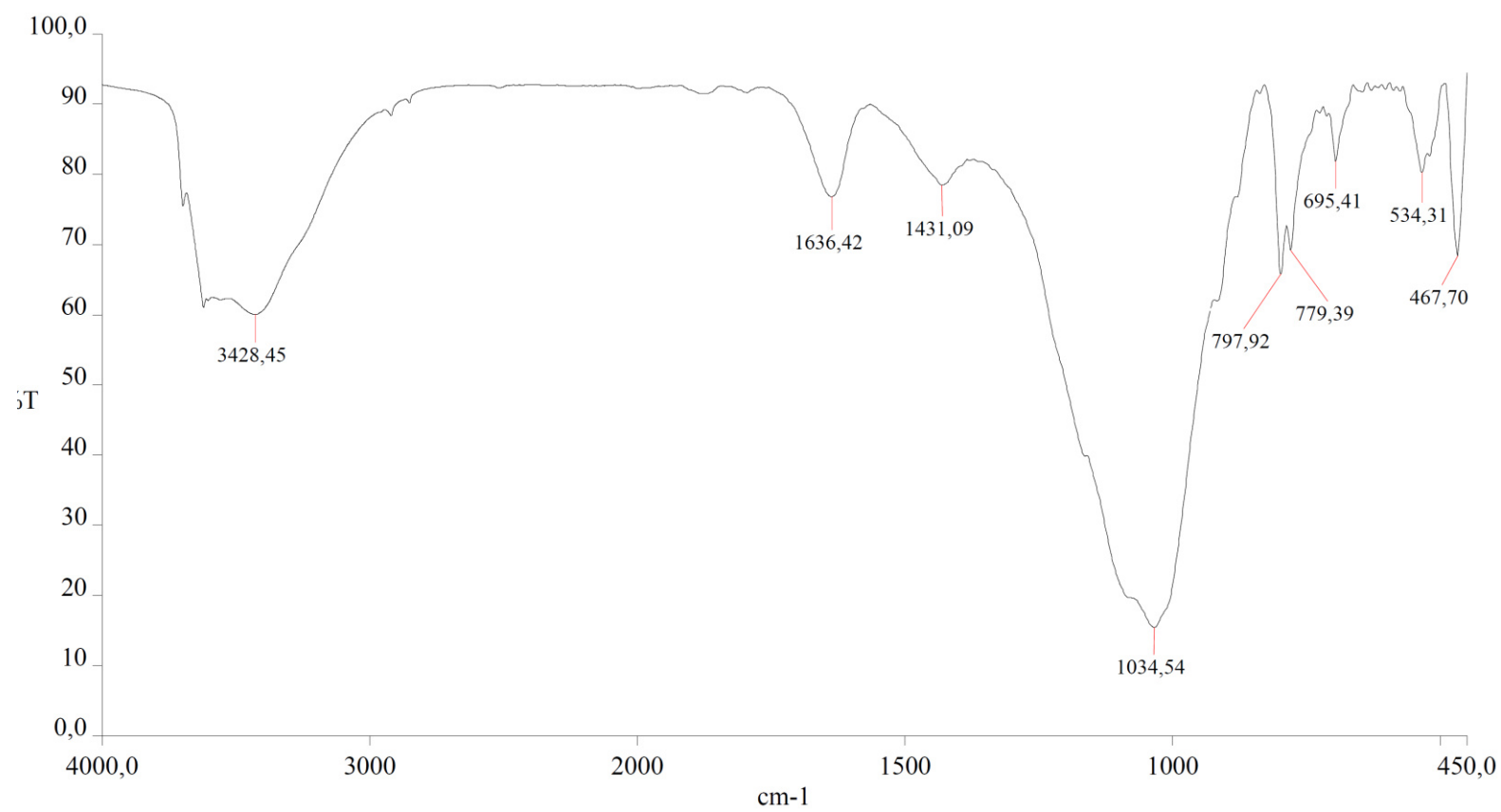
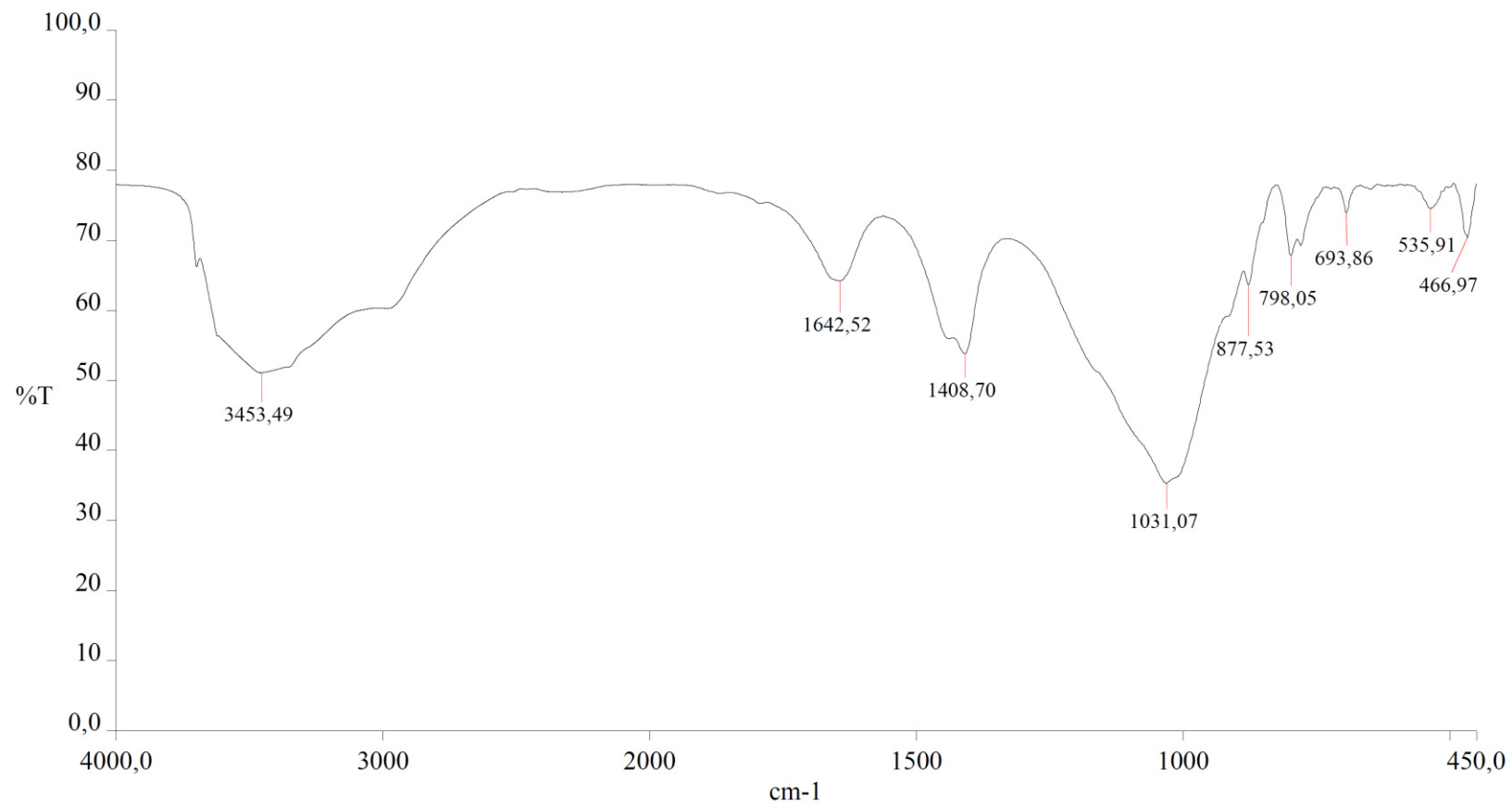


Figura A.57. Análisis DSC-TGA de Geopolímero FG



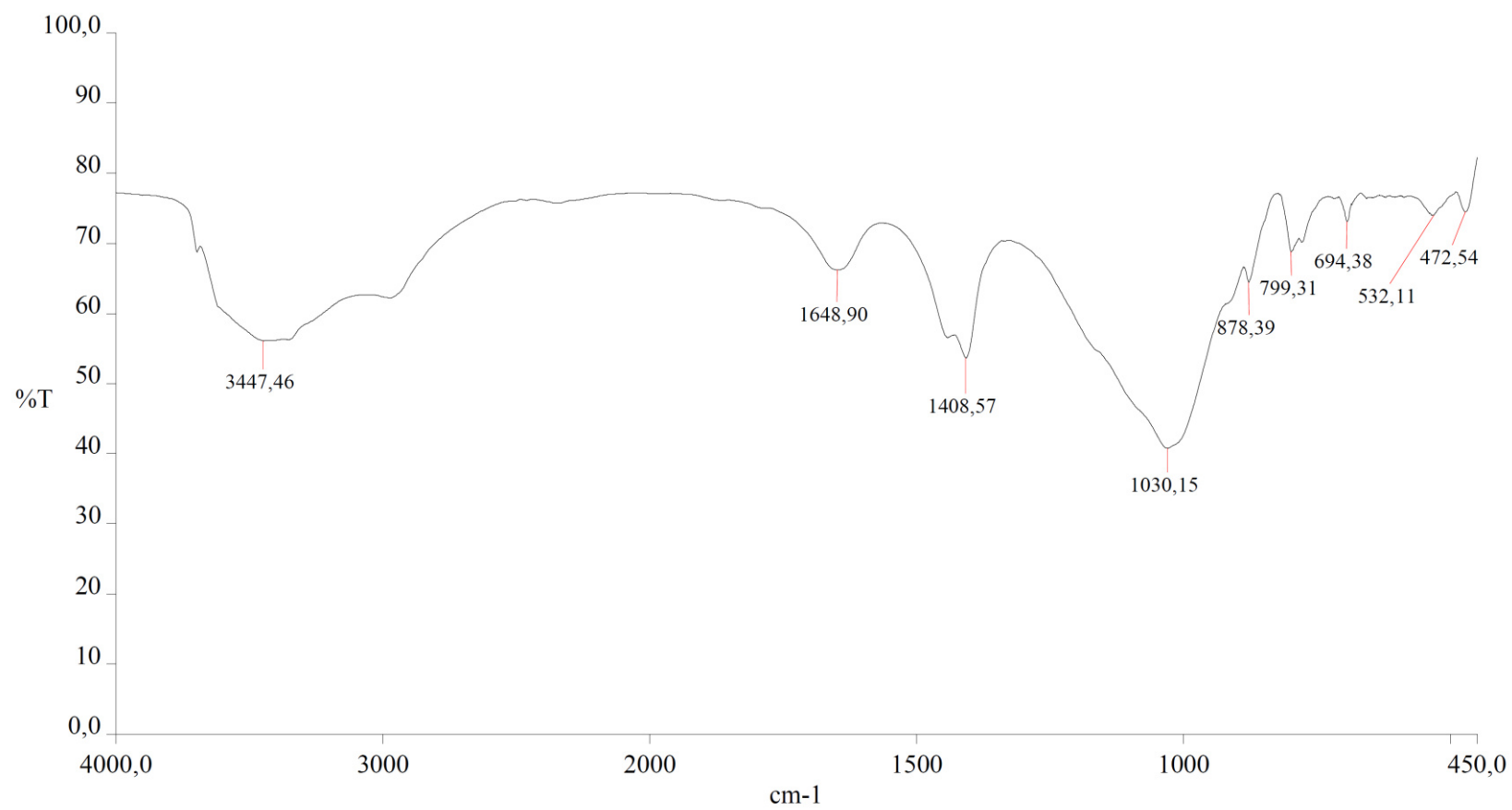
— zeolita RM 450.002 - 21/04/2014

Figura A.58. Análisis de Espectrometría Infrarroja de zeolita natural.



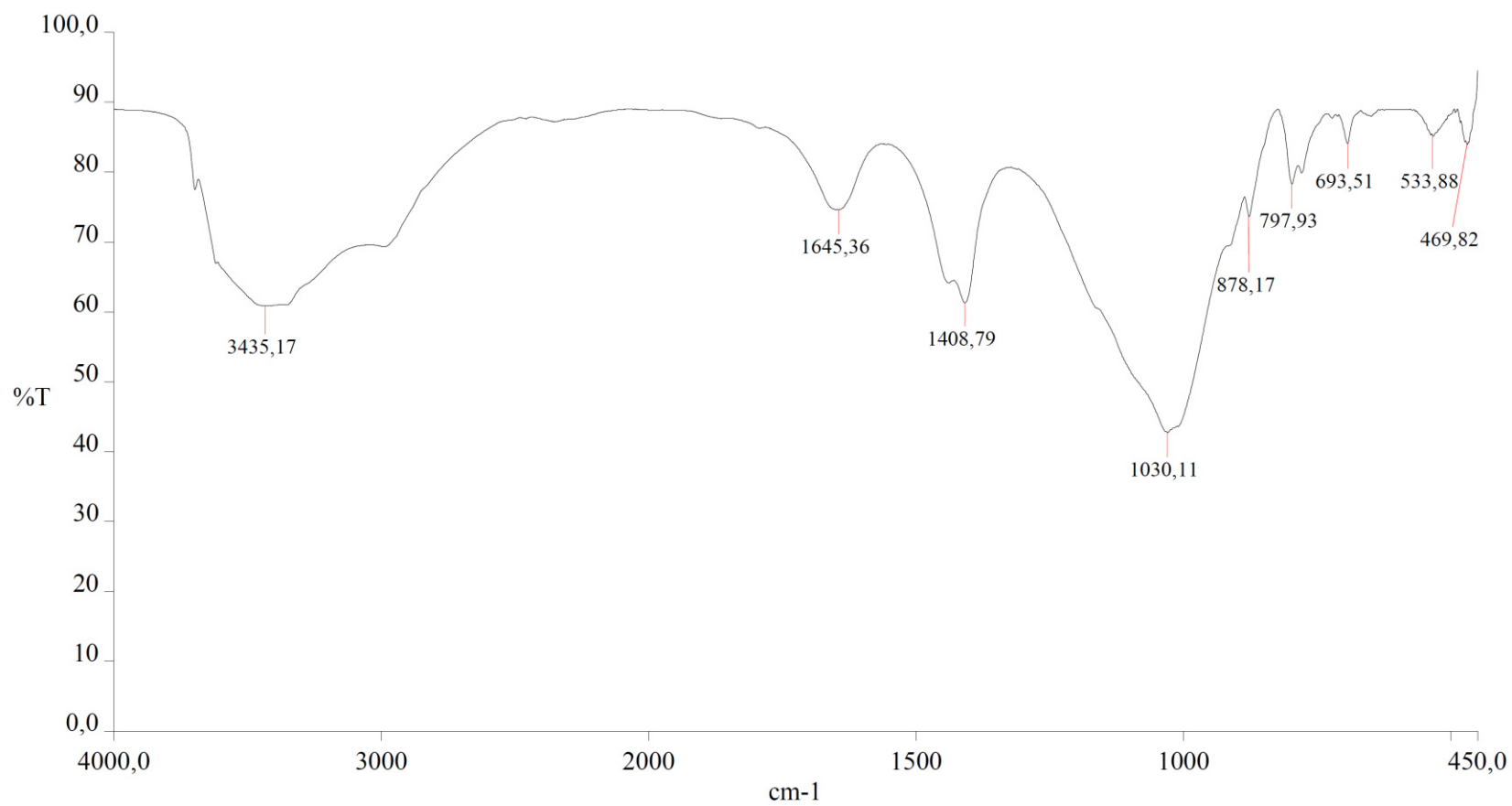
— SH1 RM.002 - 16/04/2014

Figura A.59. Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero SH1.



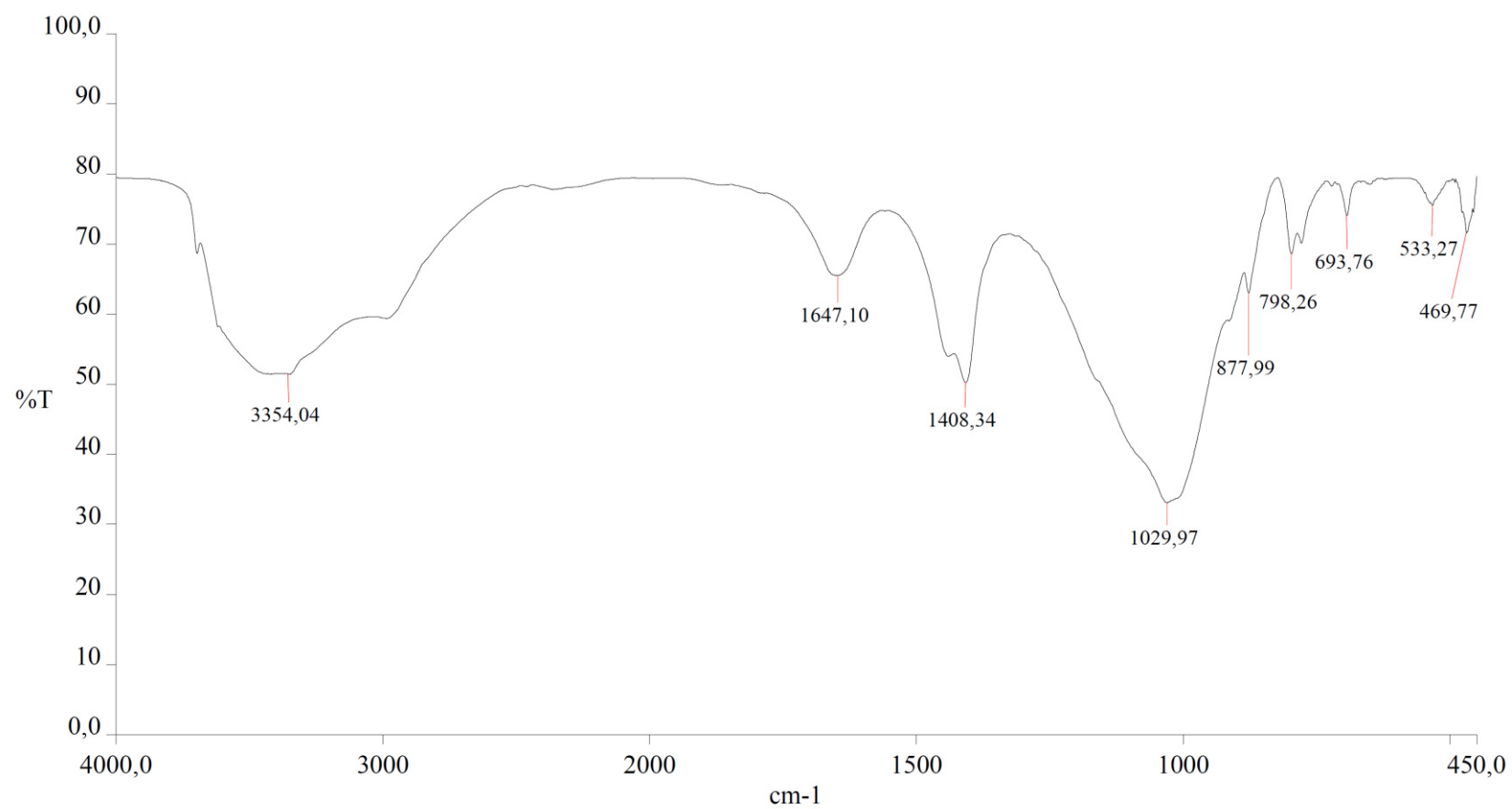
SH2.004 - 16/04/2014

Figura A.60. Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero SH2.



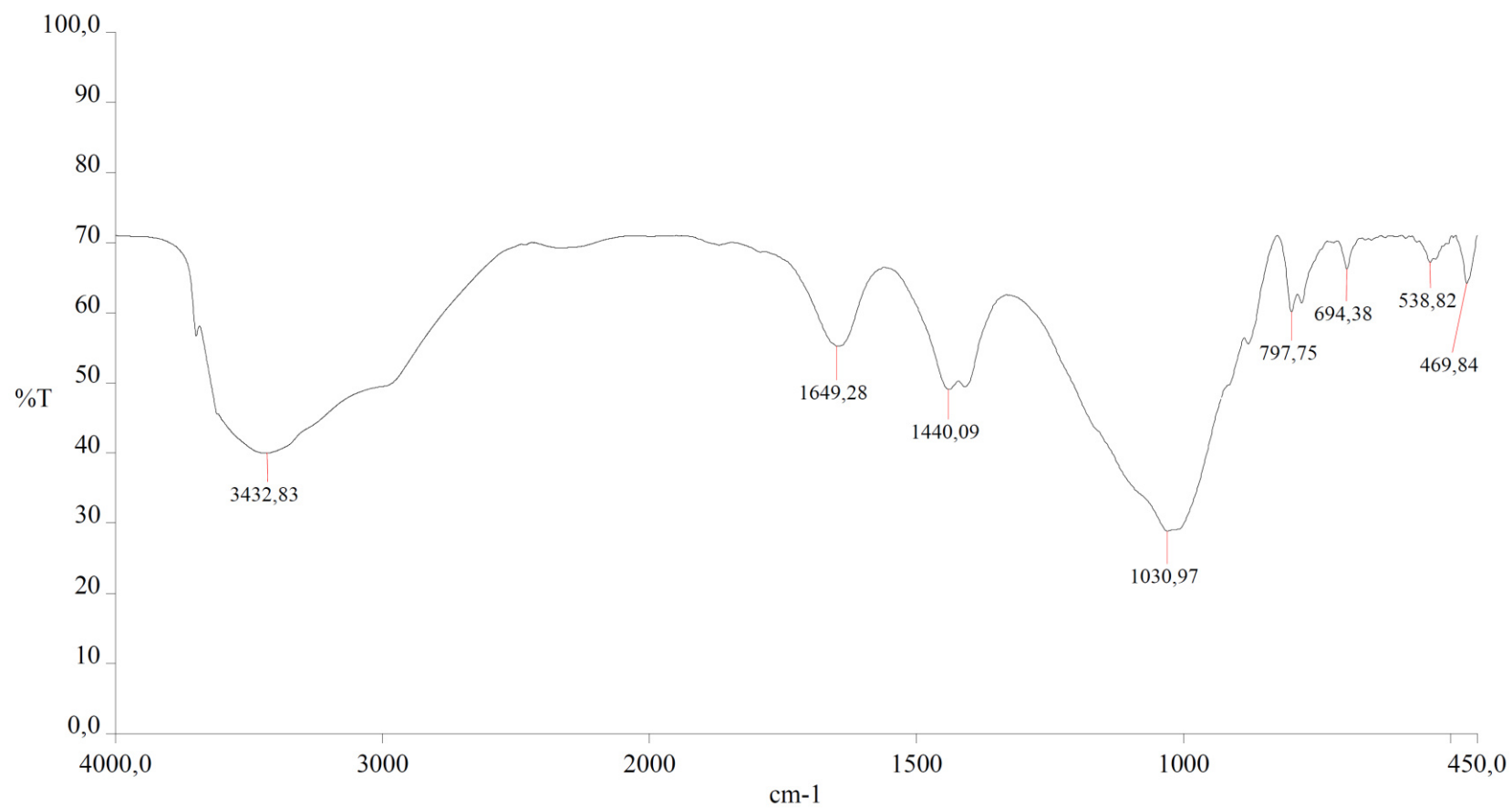
SH3.002 - 16/04/2014

Figura A.61. Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero SH3.



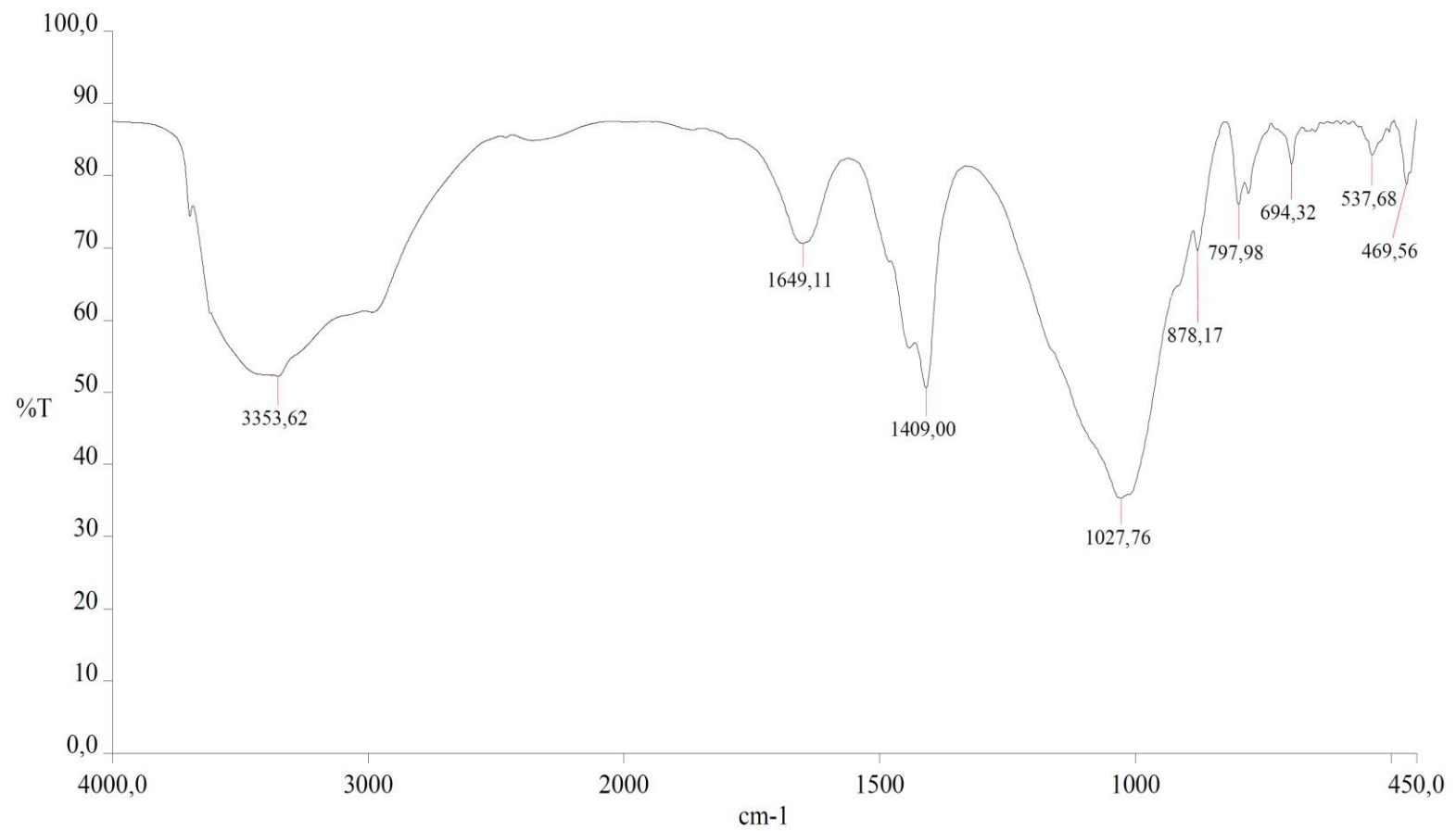
SH4 RM.002 - 16/04/2014

Figura A.62. Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero SH4.



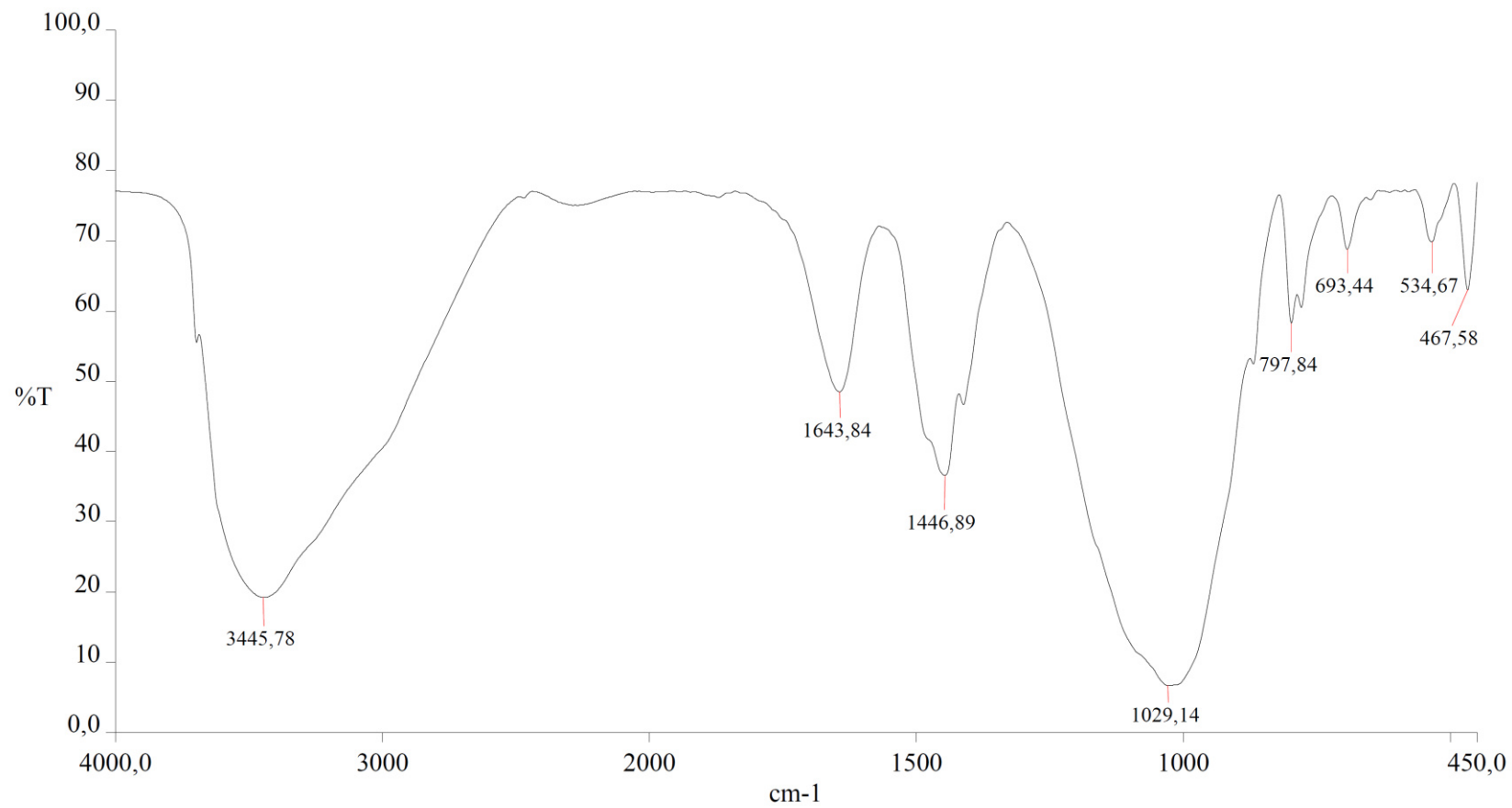
— SH5 RM.002 - 16/04/2014

Figura A.63. Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero SH5.



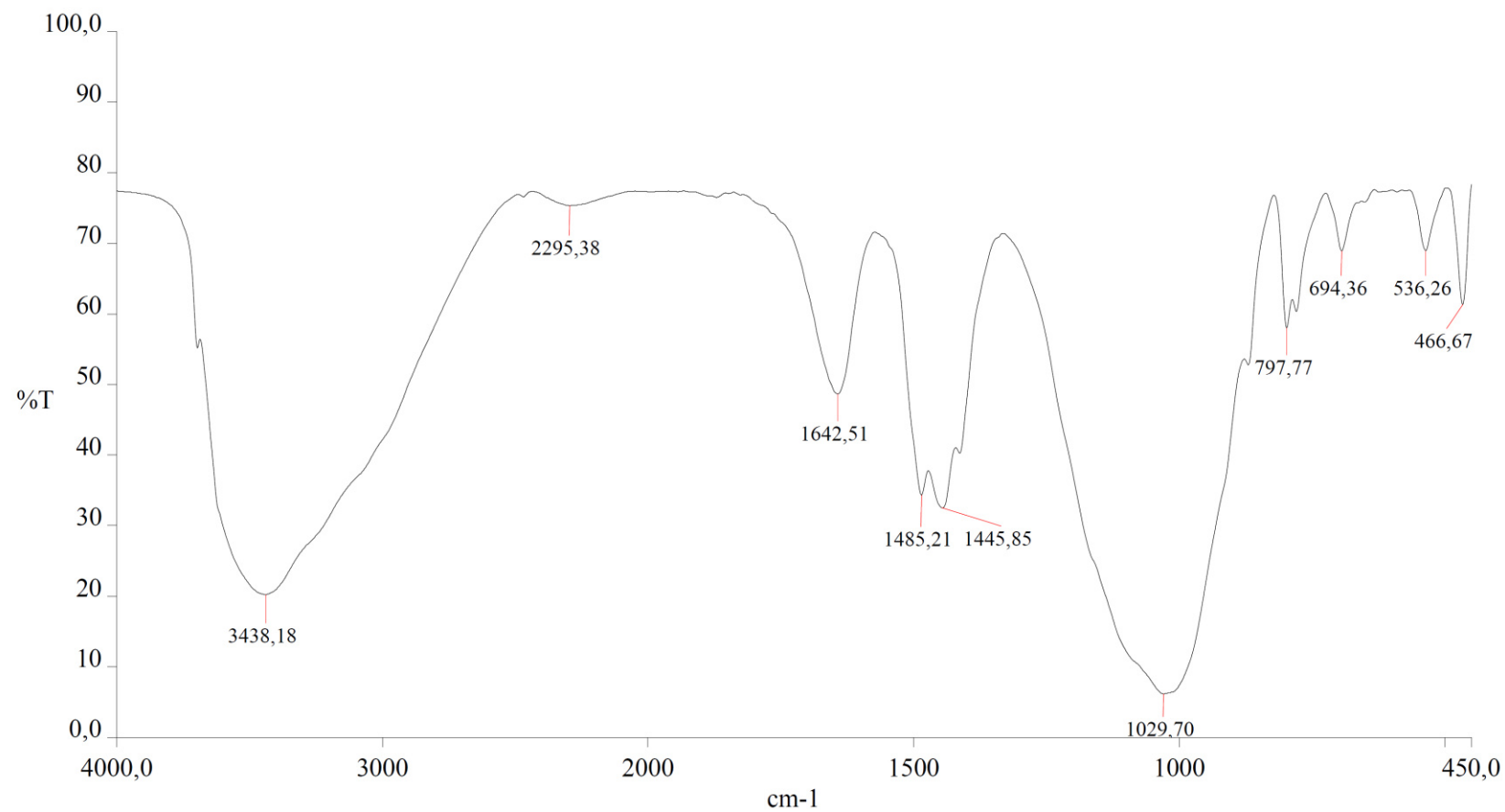
— SH6 RM.002 - 16/04/2014

Figura A.64. Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero SH6.



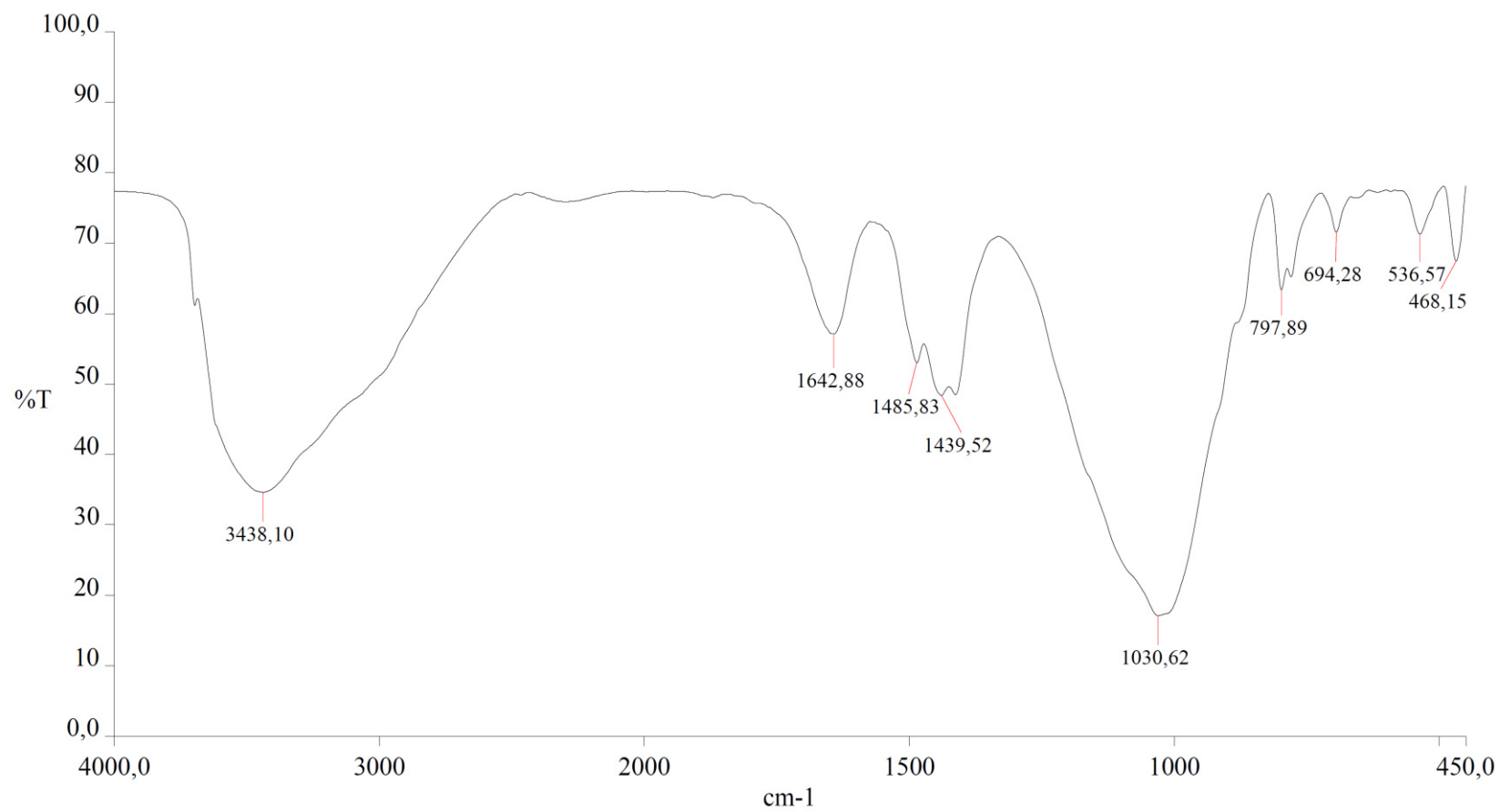
SS1 RM.002 - 17/04/2014

Figura A.65. Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero SS1.



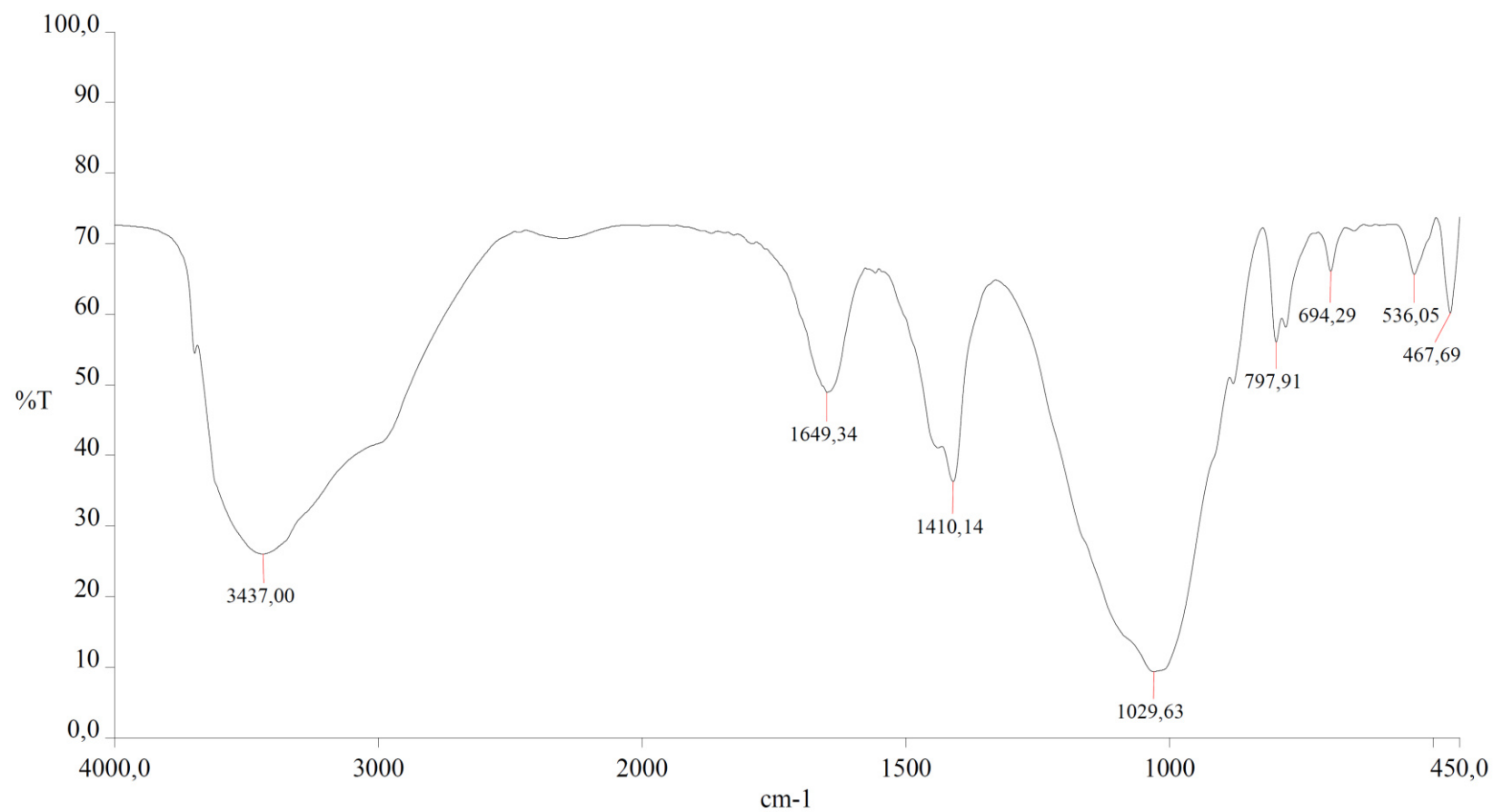
SS2 RM.002 - 17/04/2014

Figura A.66. Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero SS2.



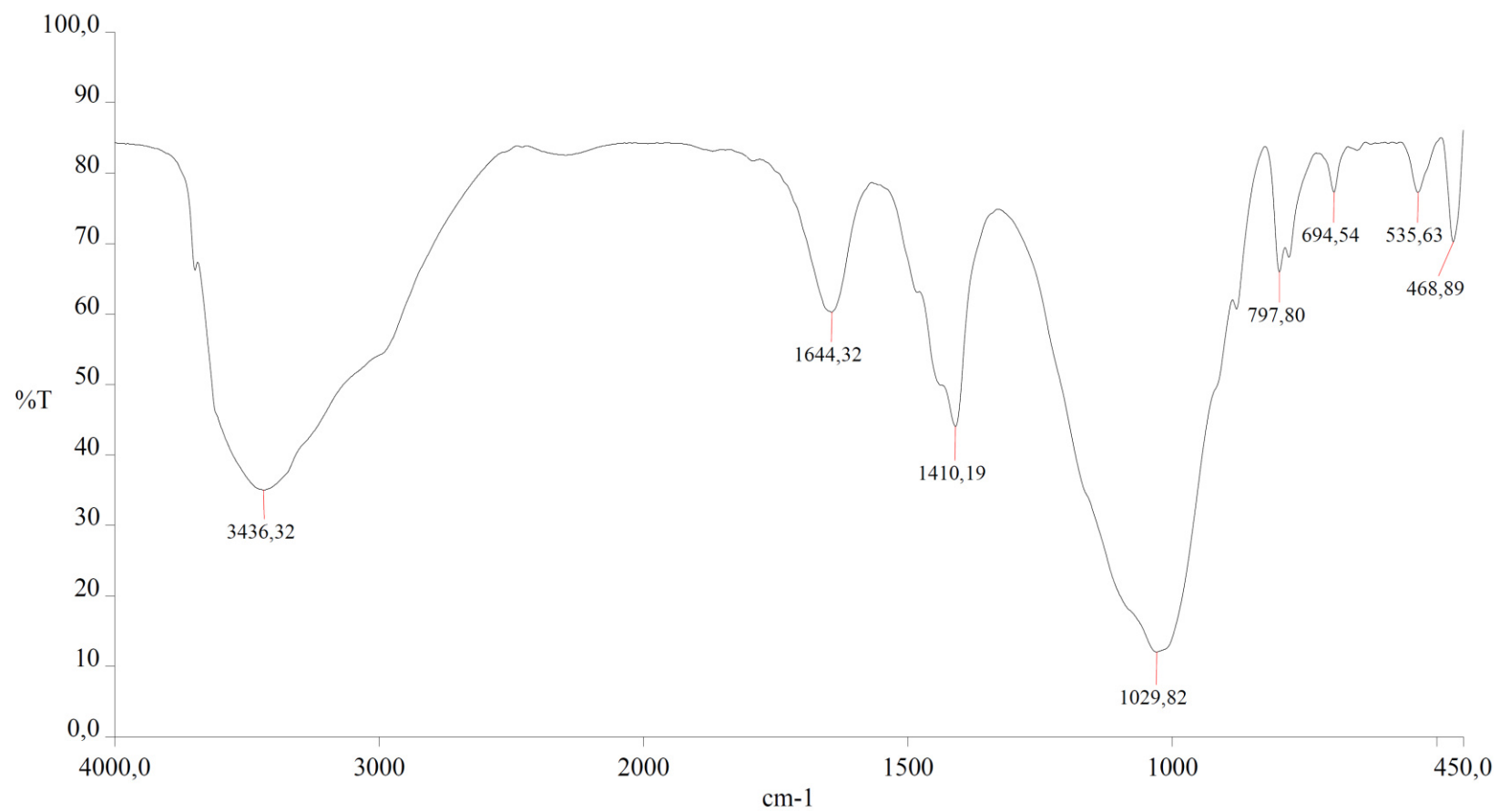
SS3 RM.002 - 17/04/2014

Figura A.67. Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero SS3.



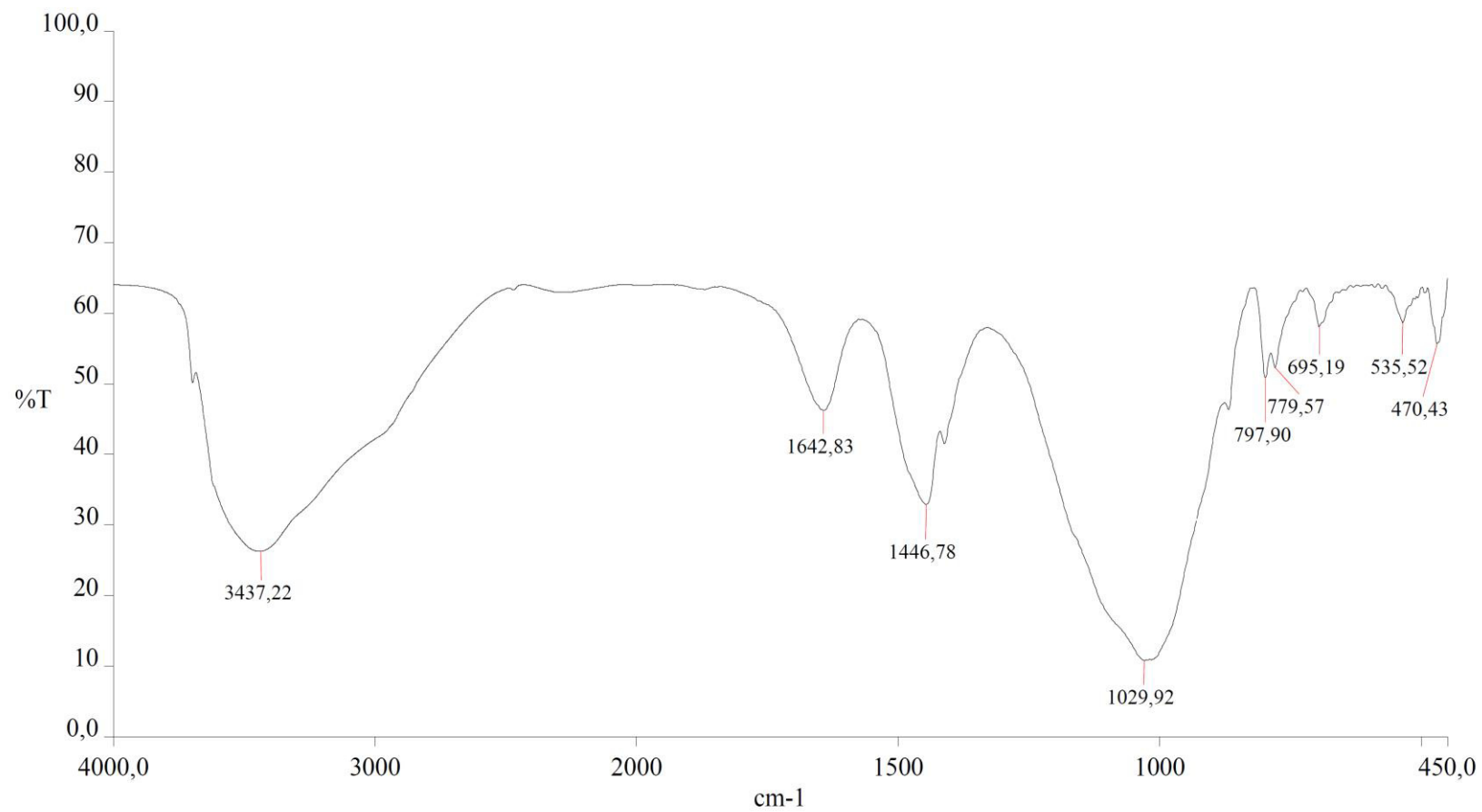
SS4 2RM.002 - 17/04/2014

Figura A.68. Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero SS4.



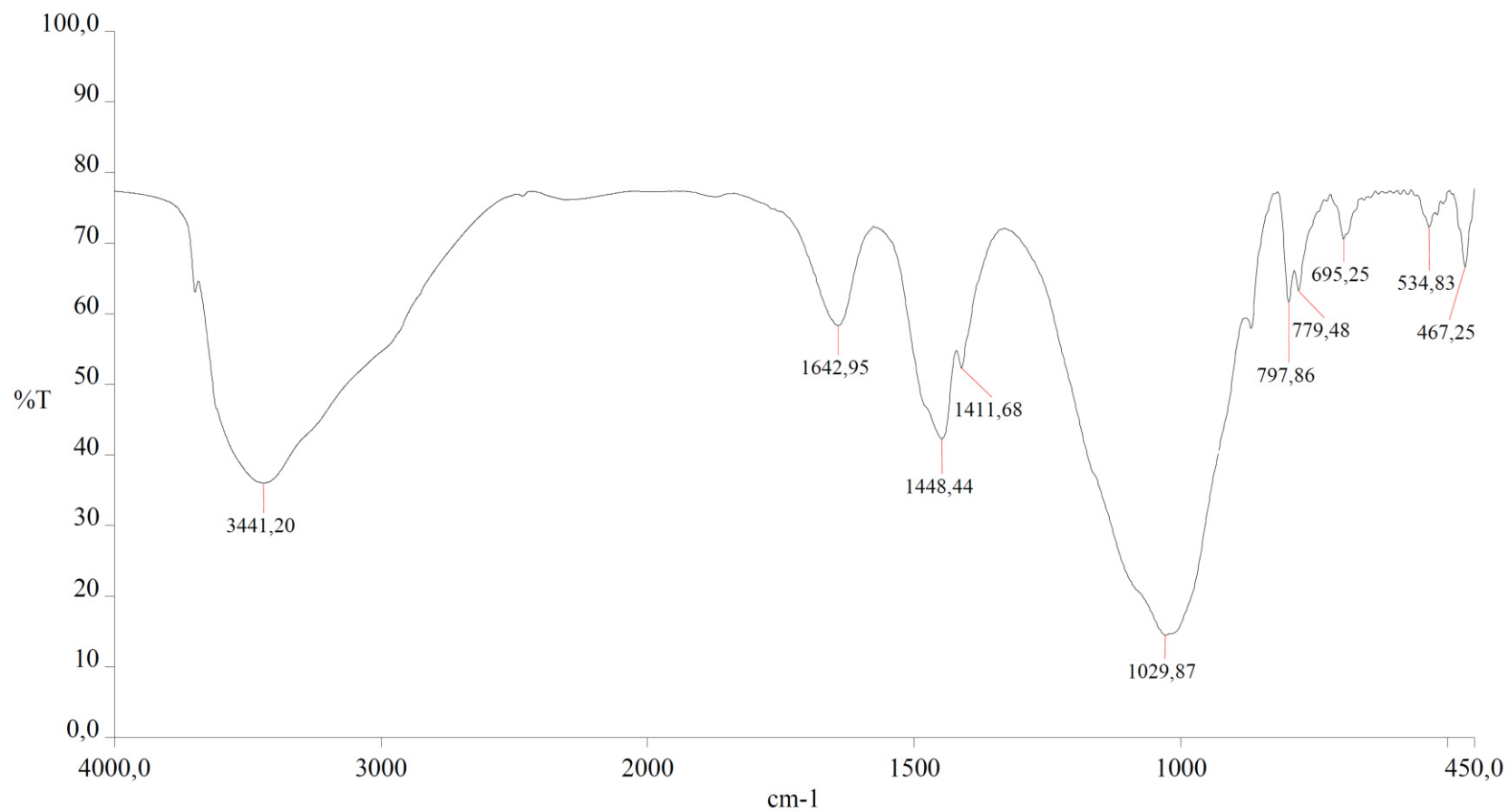
SS6 RM.002 - 17/04/2014

Figura A.69. Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero SS6.



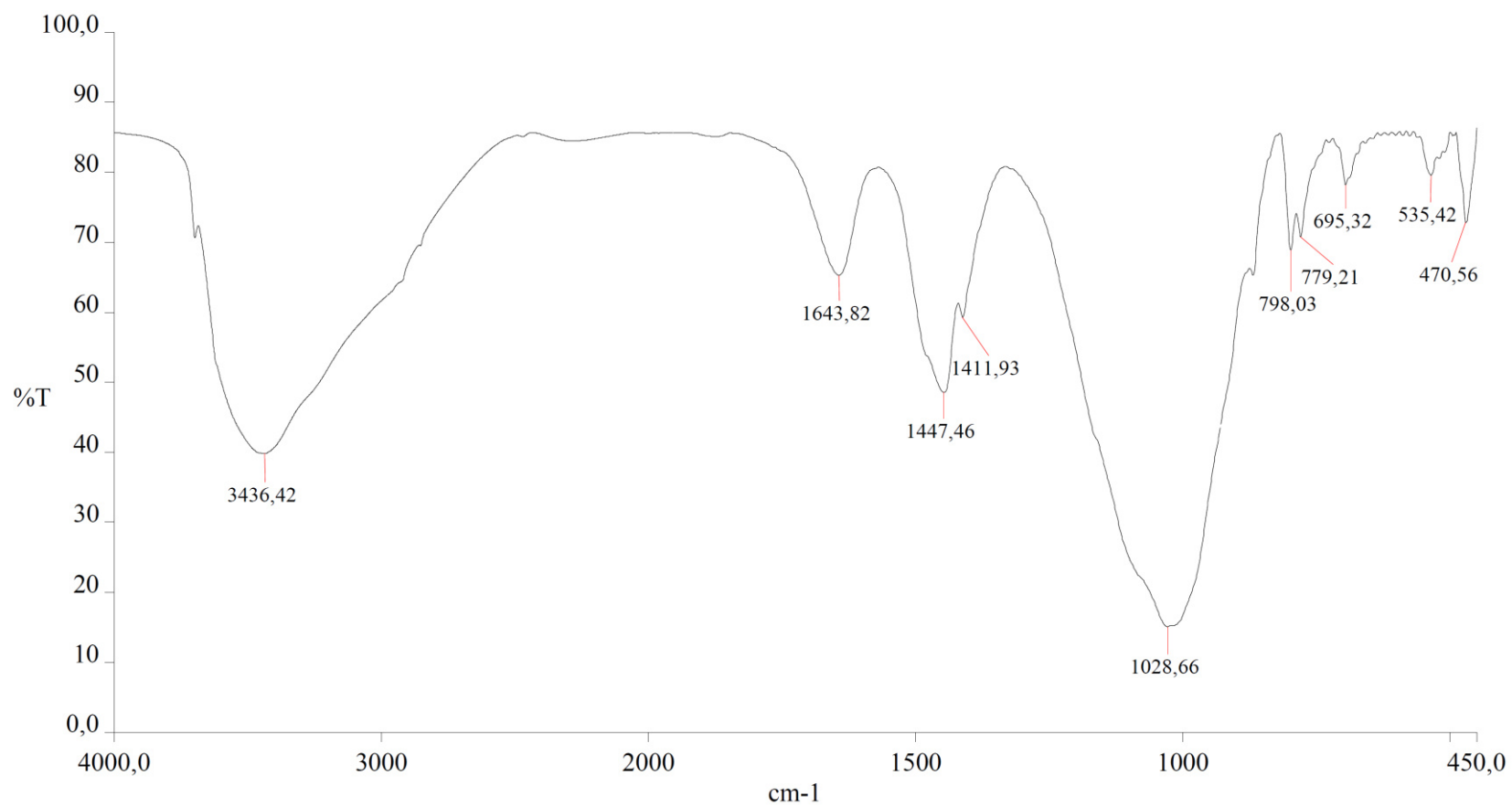
CH2 RM.003 - 21/04/2014

Figura A.70. Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero CH2.



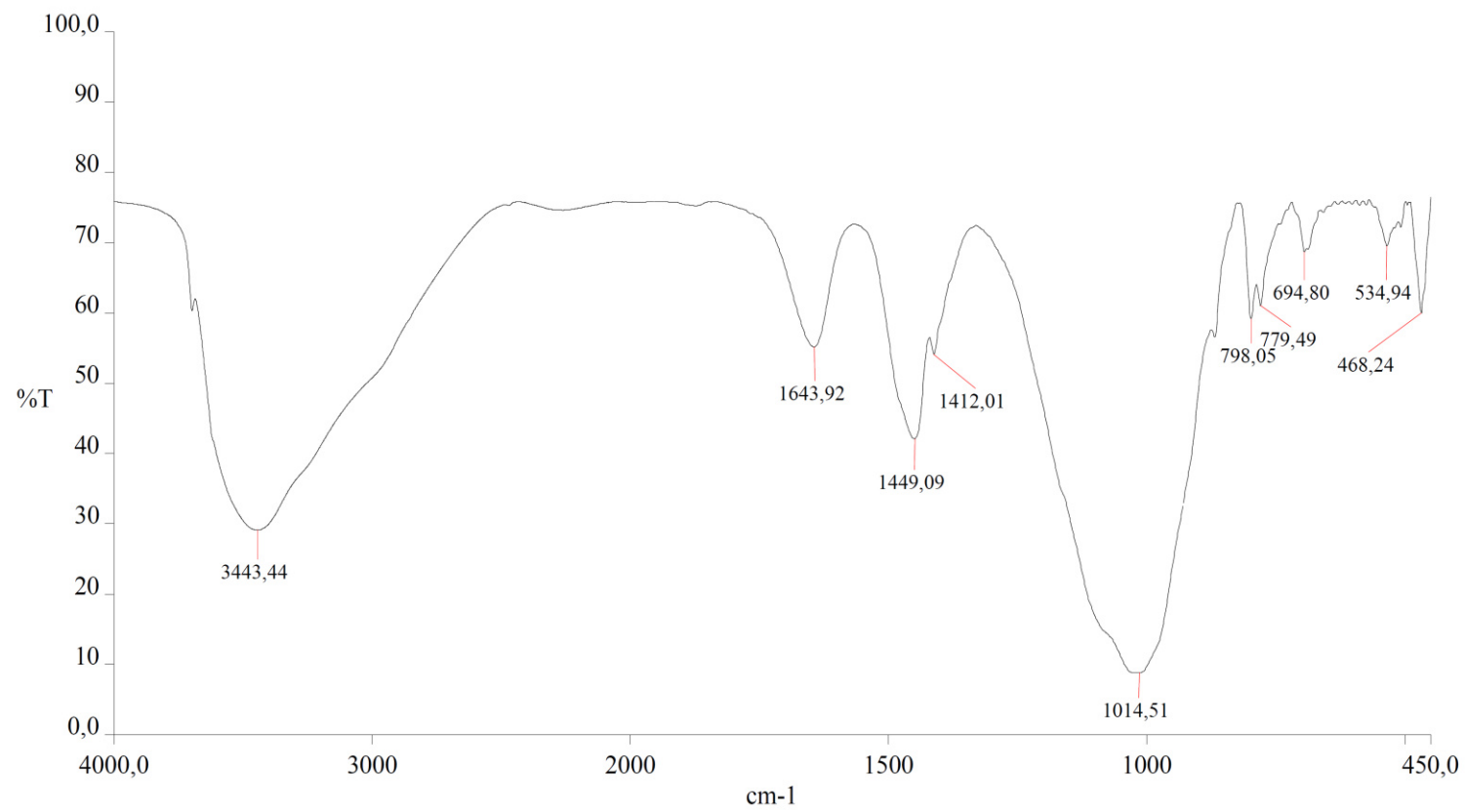
CH3 RM.002 - 21/04/2014

Figura A.71. Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero CH3.



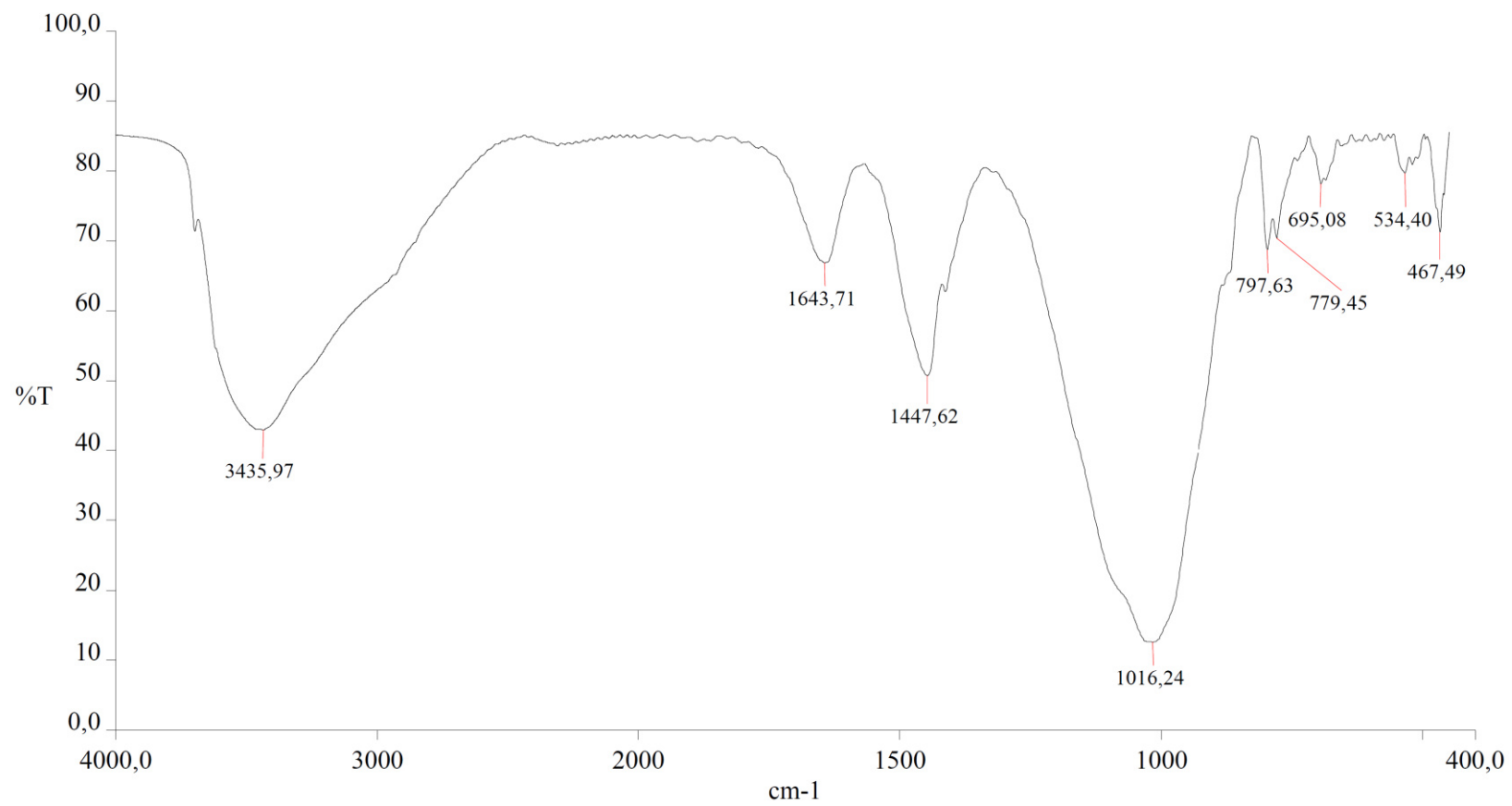
CH4 RM.002 - 21/04/2014

Figura A.72. Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero CH4.



CH5 RM.002 - 21/04/2014

Figura A.73. Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero CH5.



CH6 RM 450.002 - 21/04/2014

Figura A.74. Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero CH6.

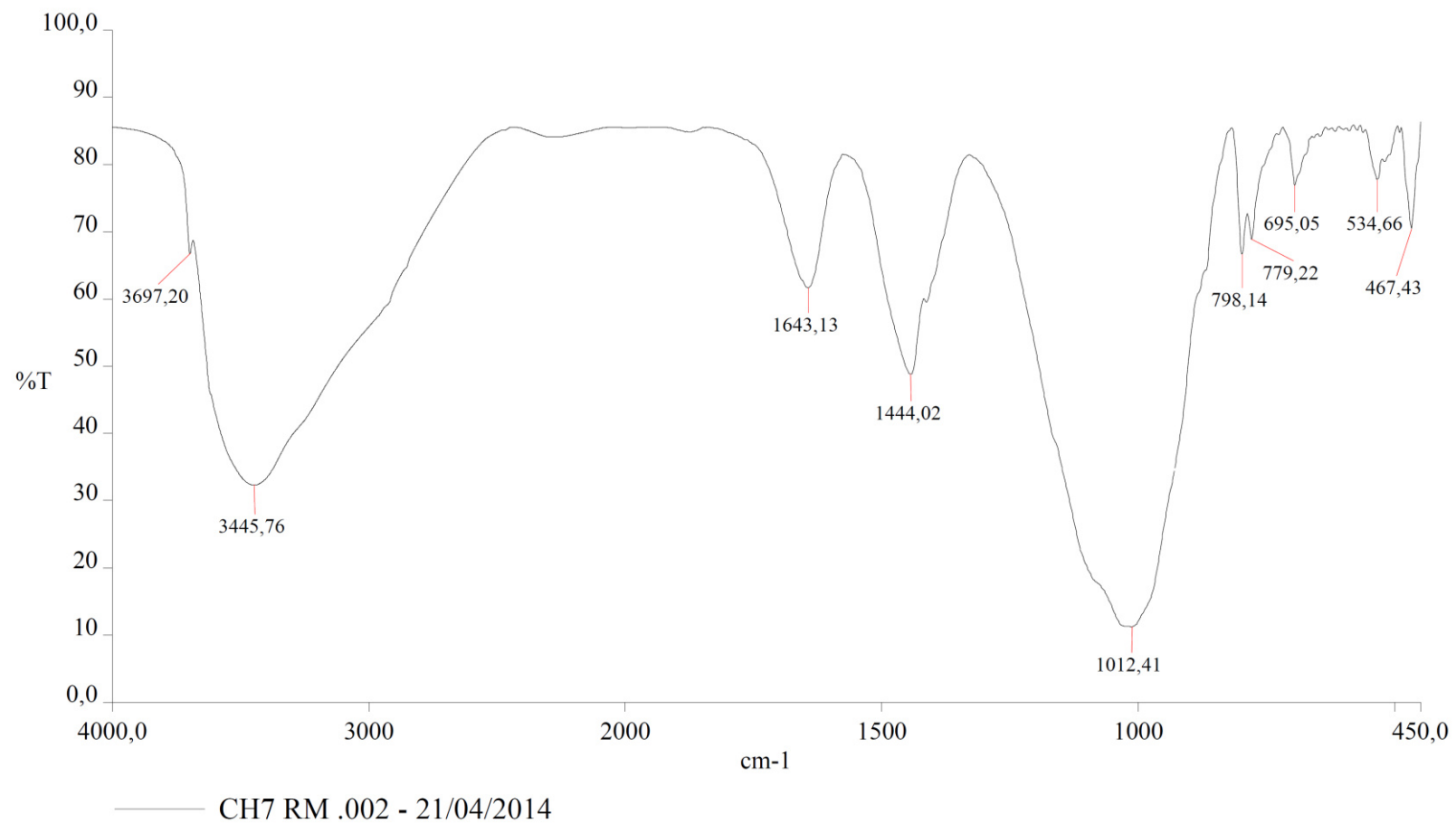


Figura A.75. Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero CH7.

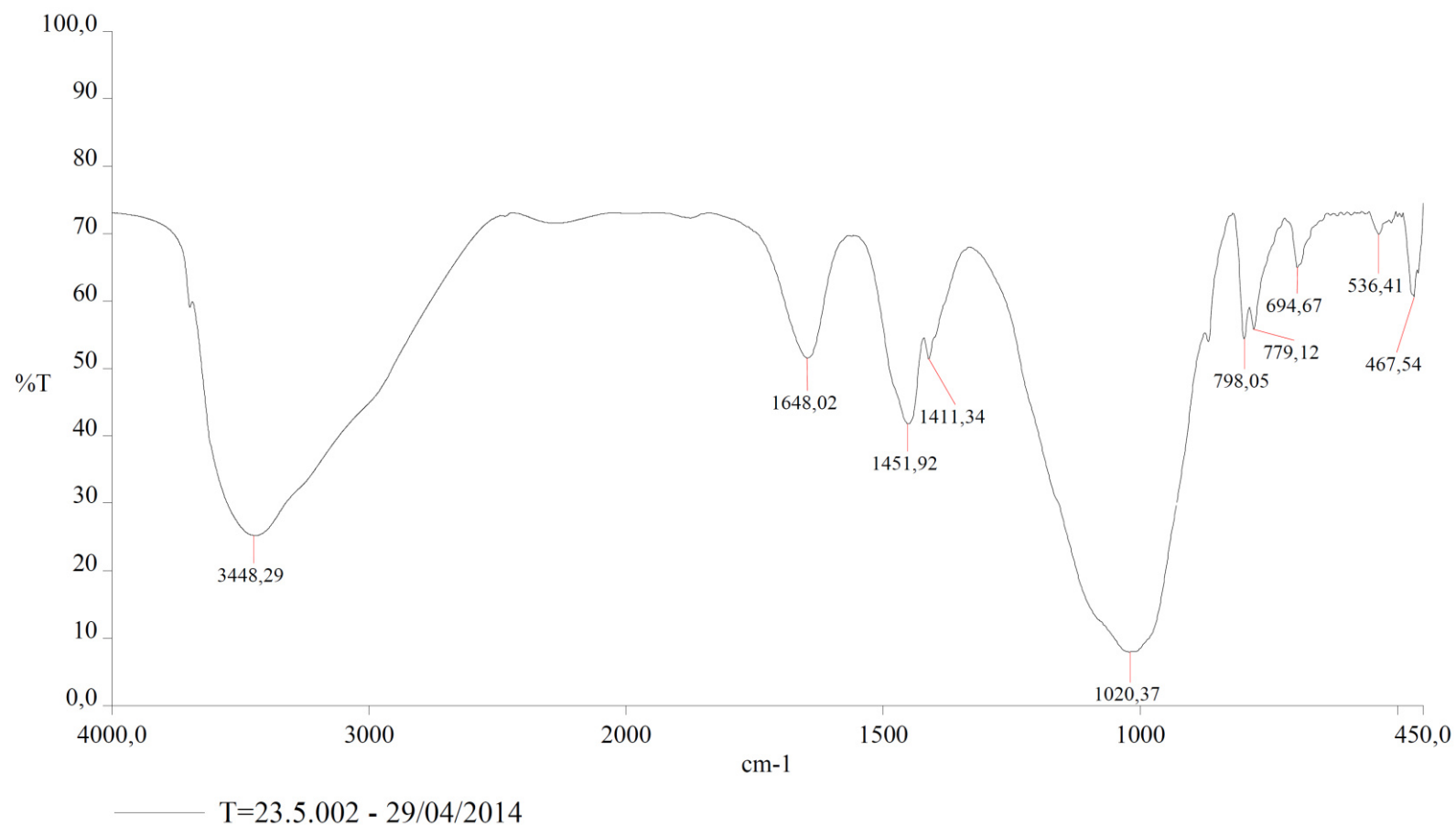
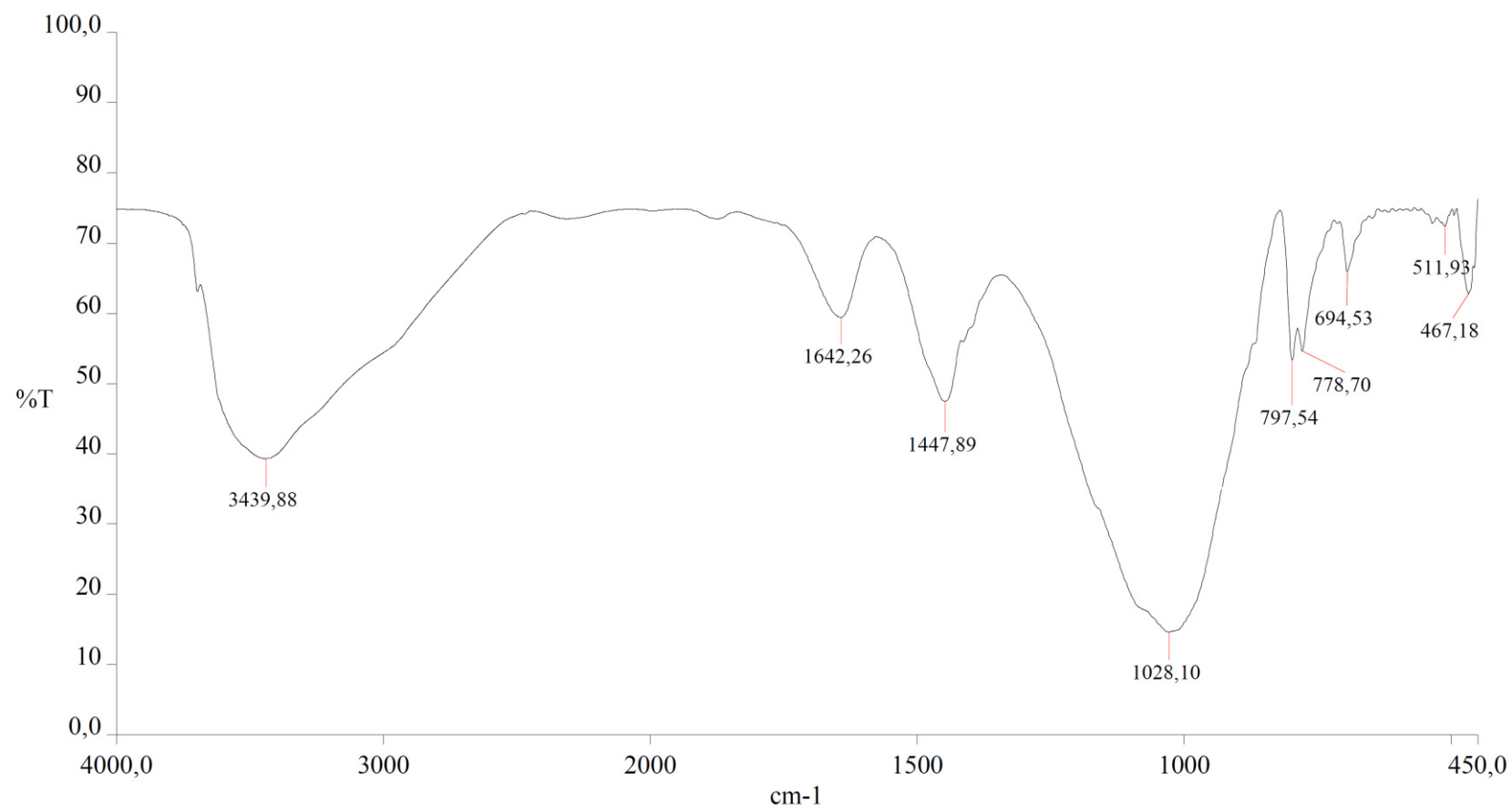
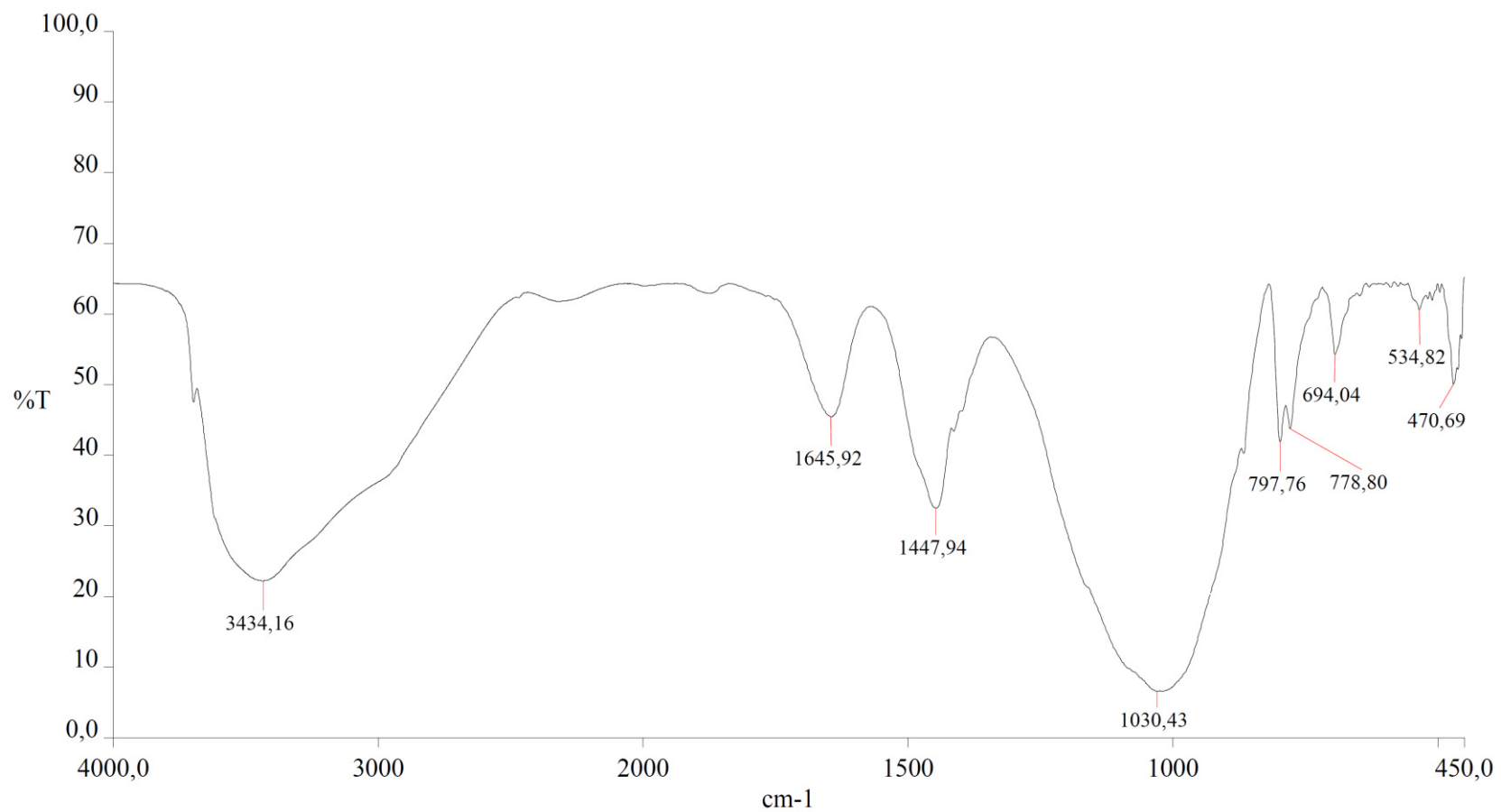


Figura A.76. Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero GEOP T23.5.



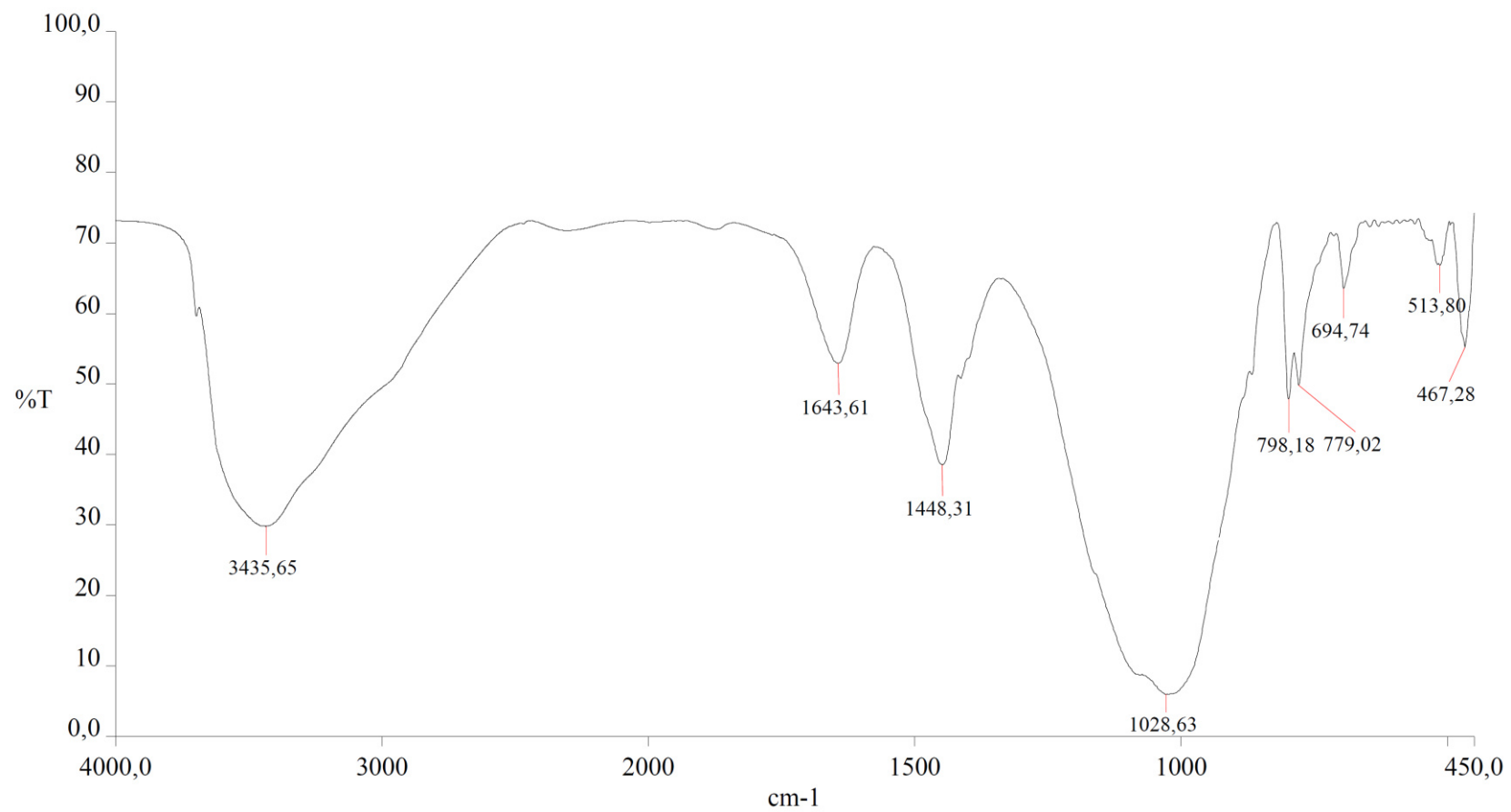
T=40.002 - 29/04/2014

Figura A.77. Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero GEOP T40.



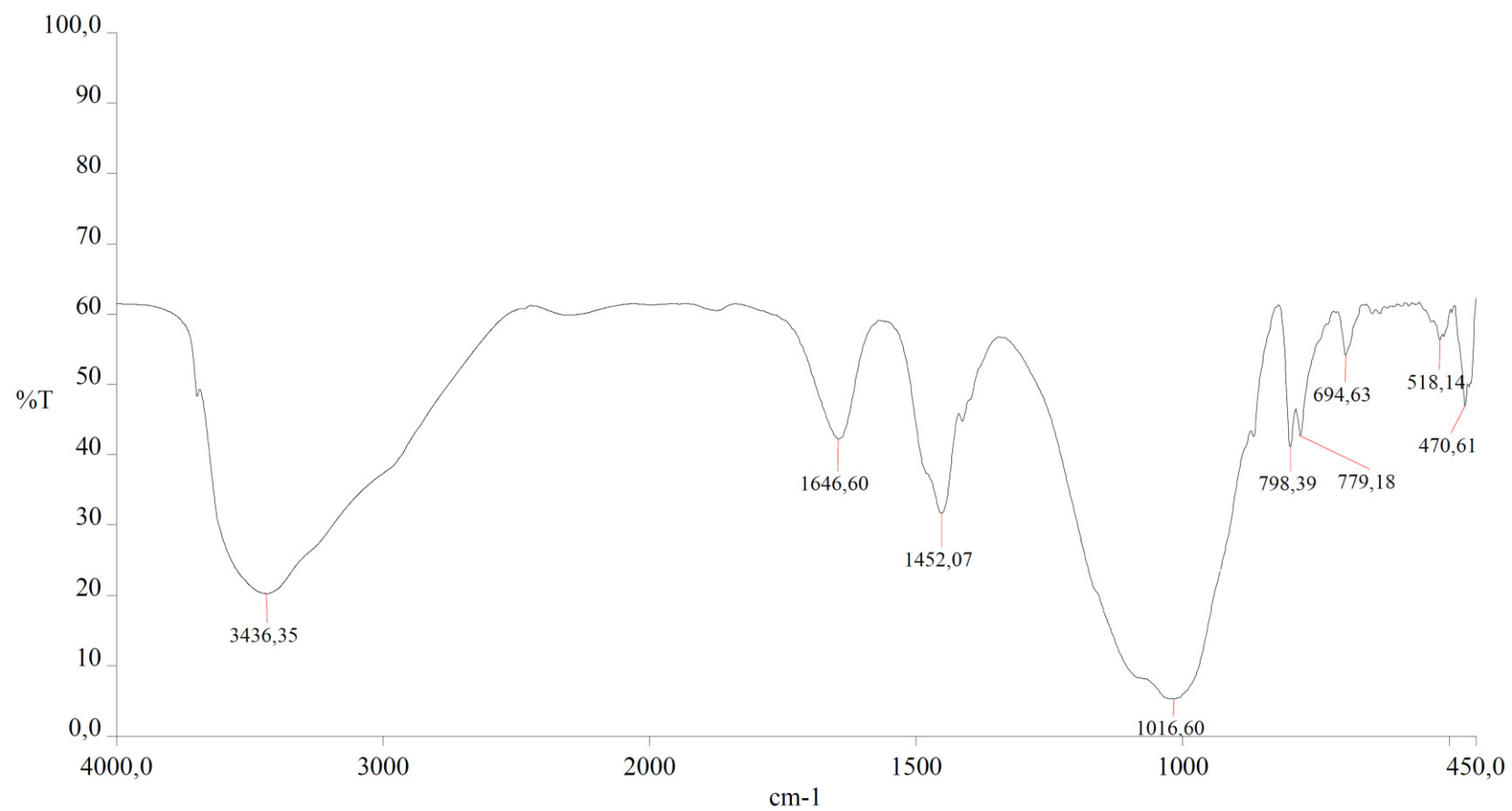
— T=50.002 - 29/04/2014

Figura A.78. Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero GEOP T50.



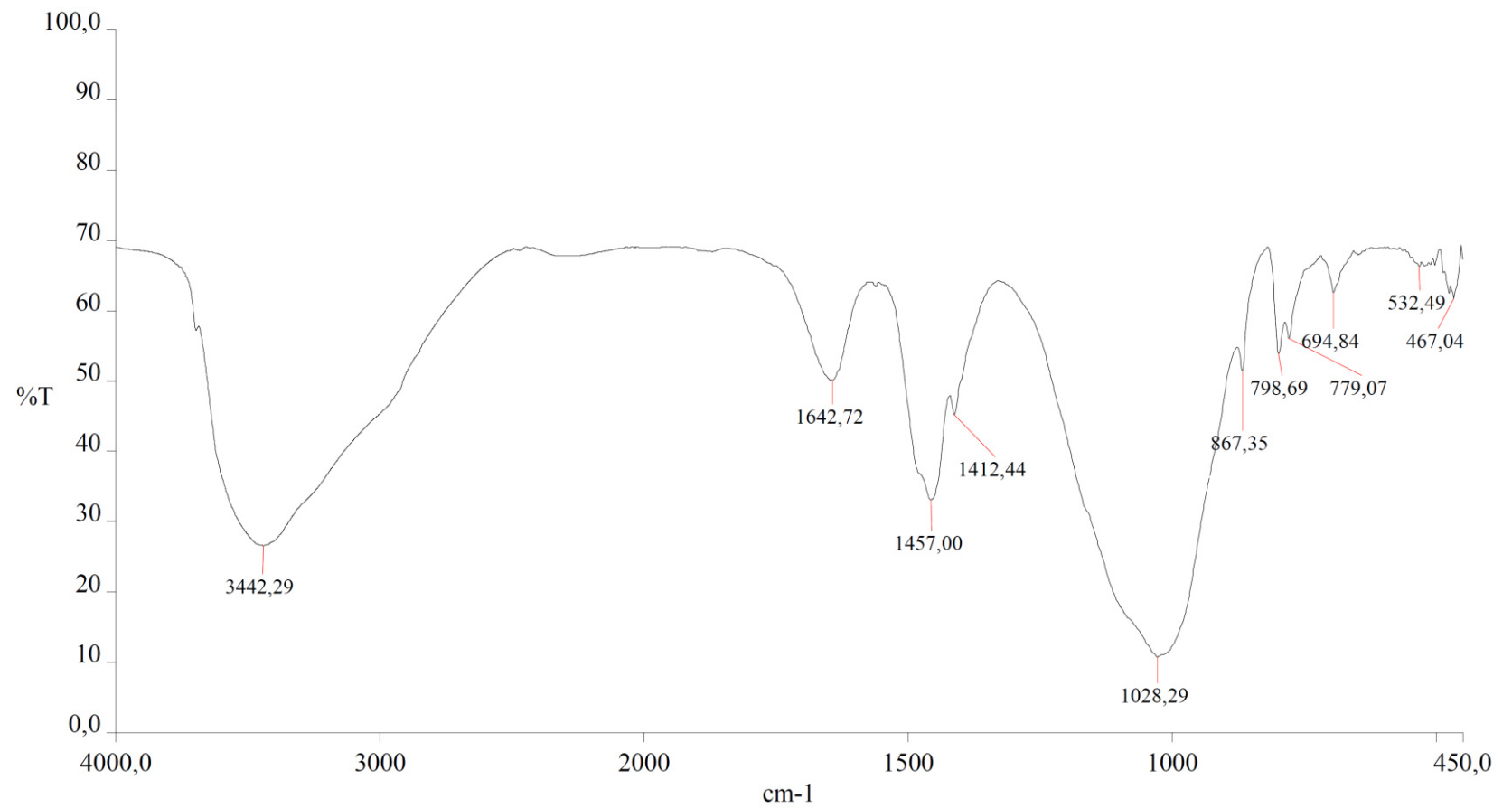
— T=70.002 - 29/04/2014

Figura A.79. Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero GEOP T70.



— T= 80.002 - 29/04/2014

Figura A.80. Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero GEOP T80.



— Fomizado.002 - 30/04/2014

Figura A.81. Análisis de Espectrometría Infrarroja de Geopolímero Fomizado.

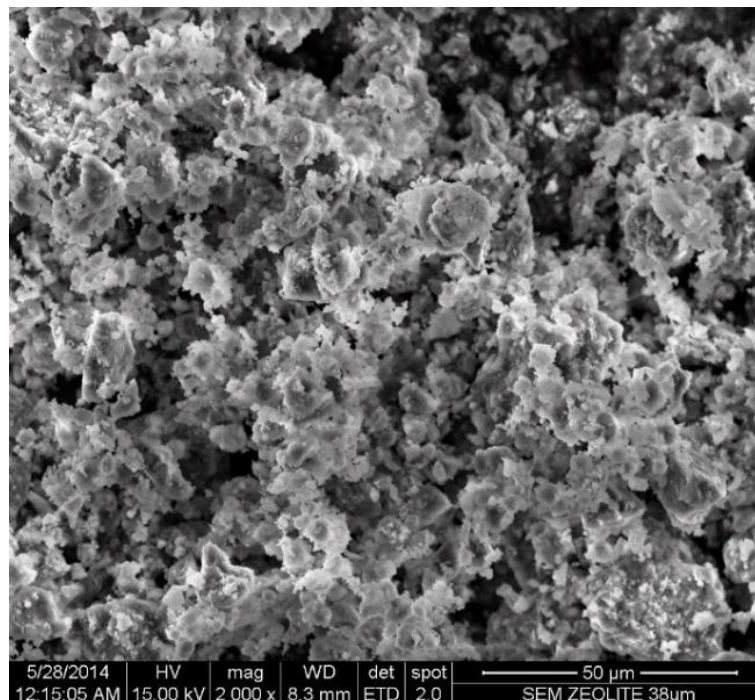


Figura A.82. SEM: Zeolita natural 38um

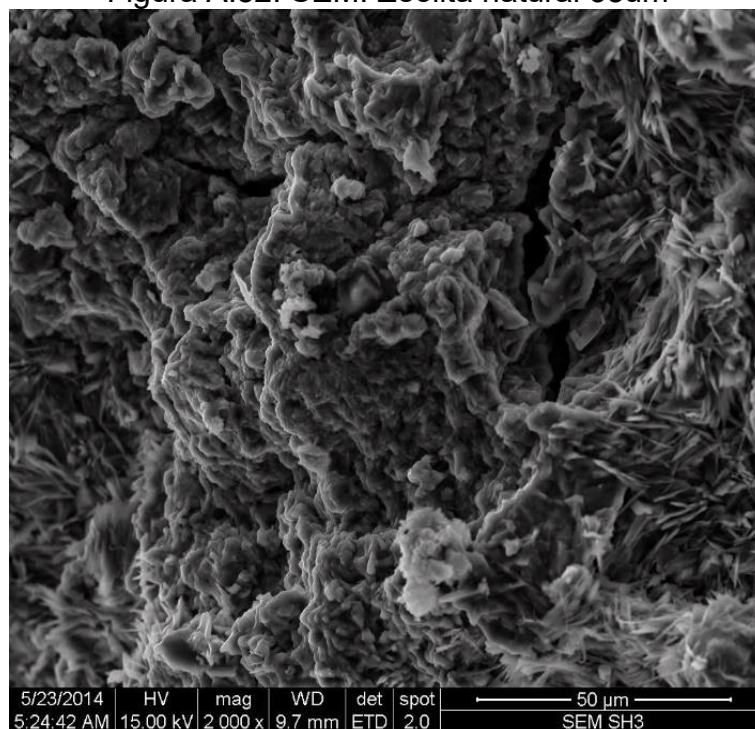


Figura A.83. SEM: SH3

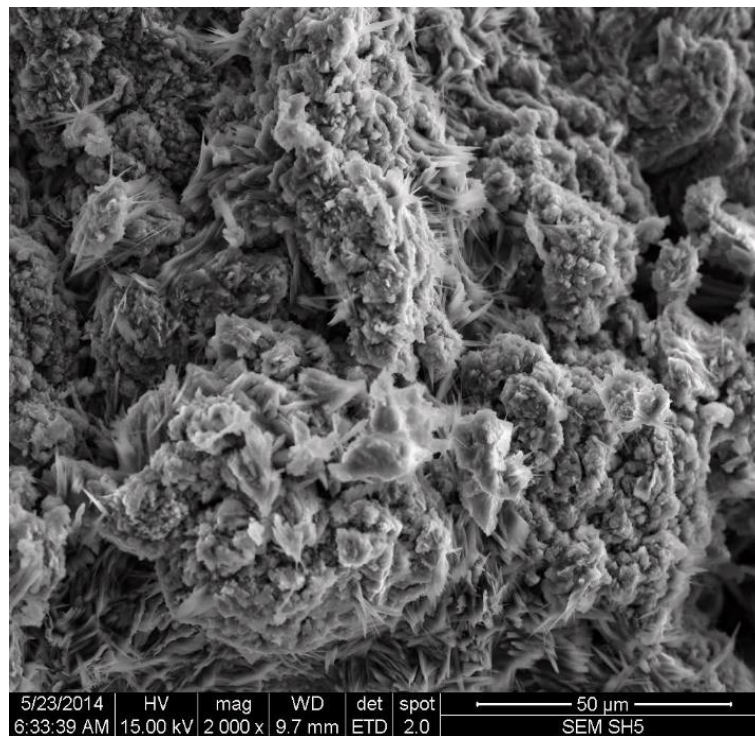


Figura A.84. SEM: SH5

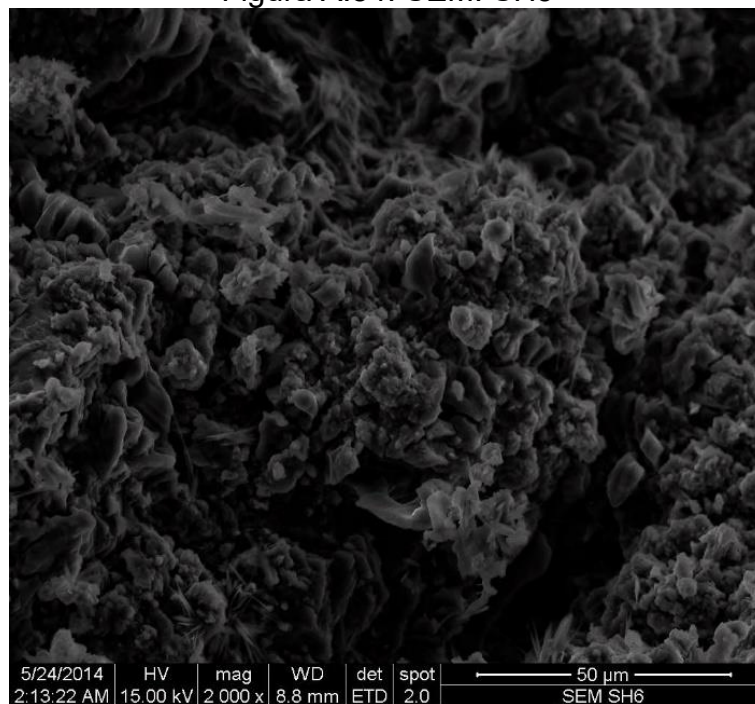


Figura A.85. SEM: SH6

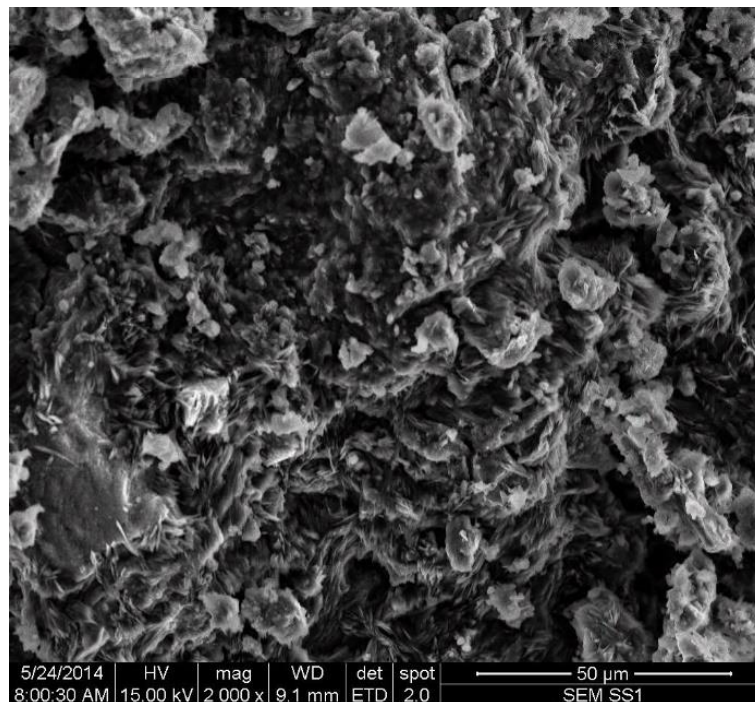


Figura A.86. SEM: SS1

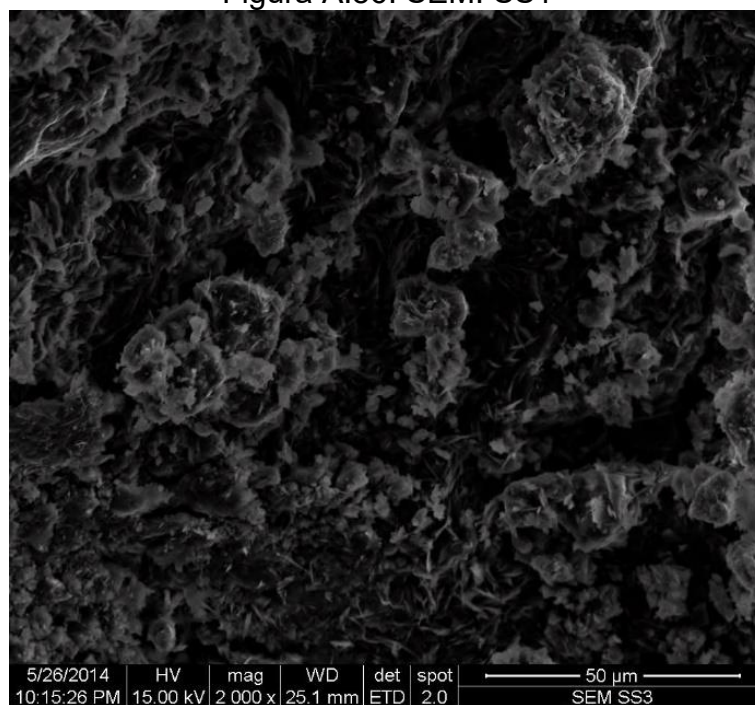


Figura A.87. SEM: SS3

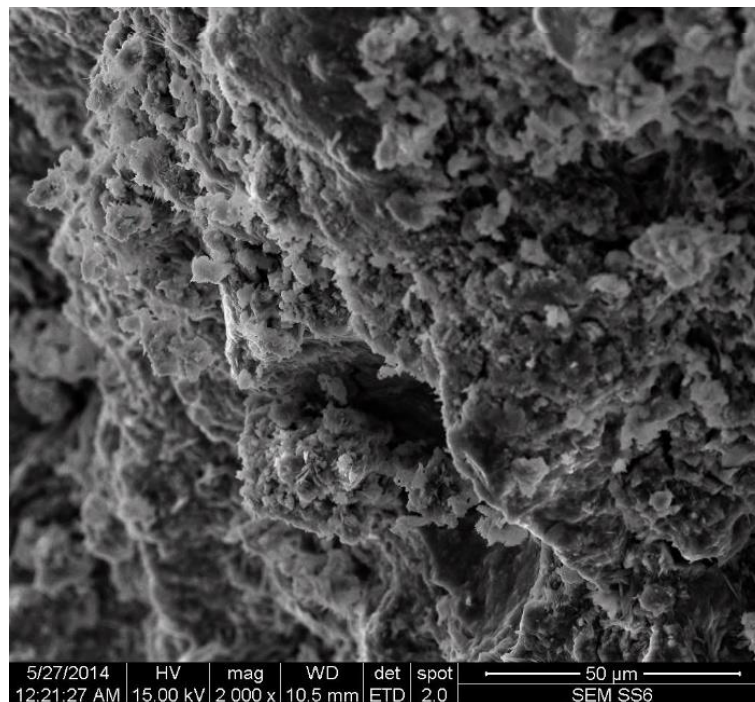


Figura A.88. SEM: SS6

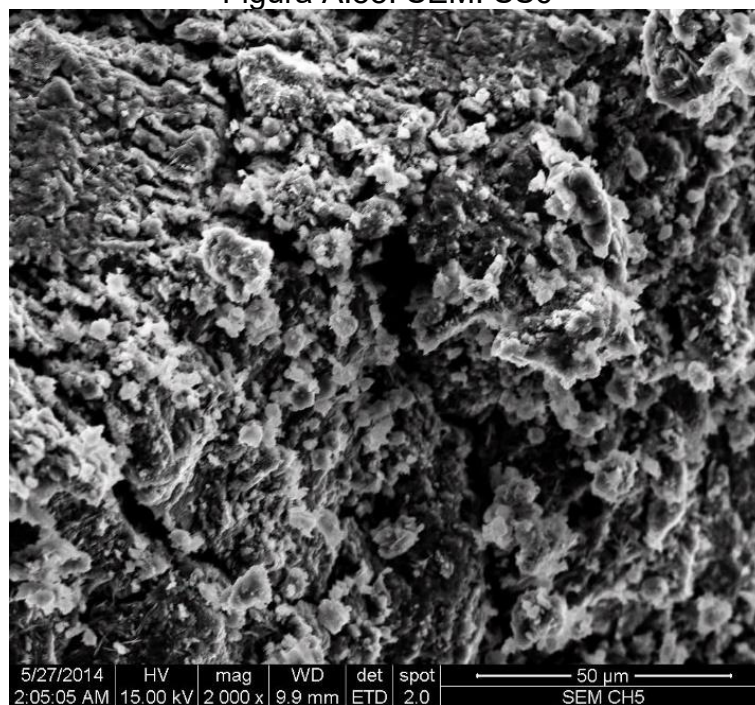


Figura A.89. SEM: CH5

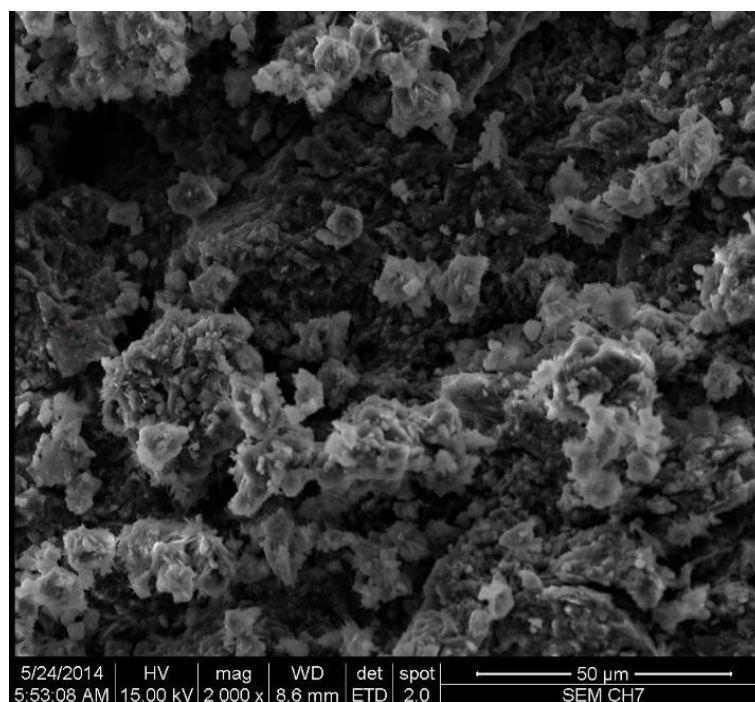


Figura A.90. SEM: CH7

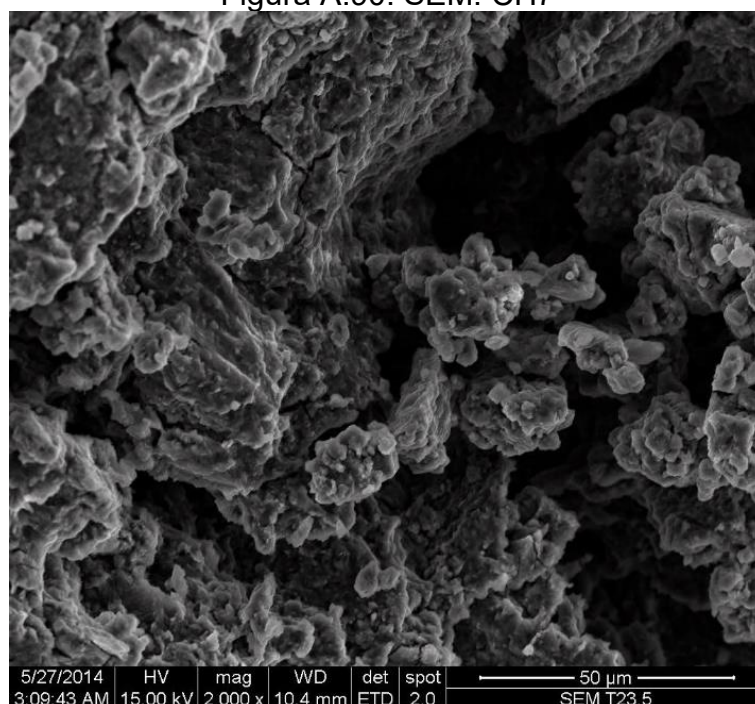


Figura A.91. SEM: T23.5

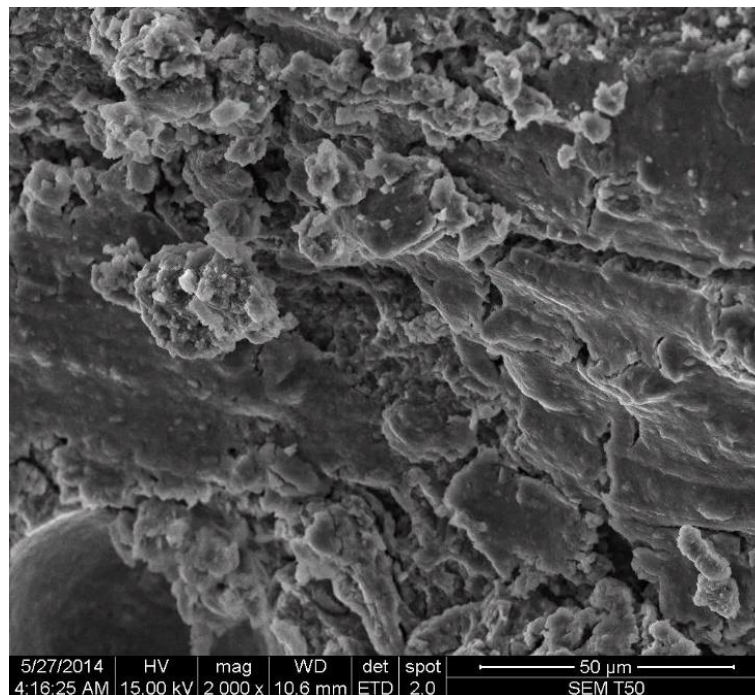


Figura A.92. SEM: T50

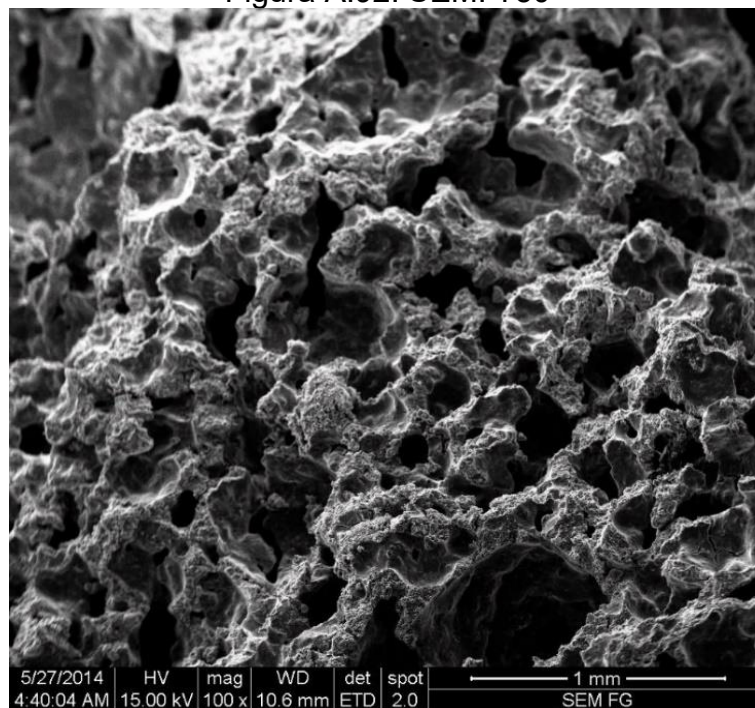


Figura A.93. SEM: Geopolímero Fomizado

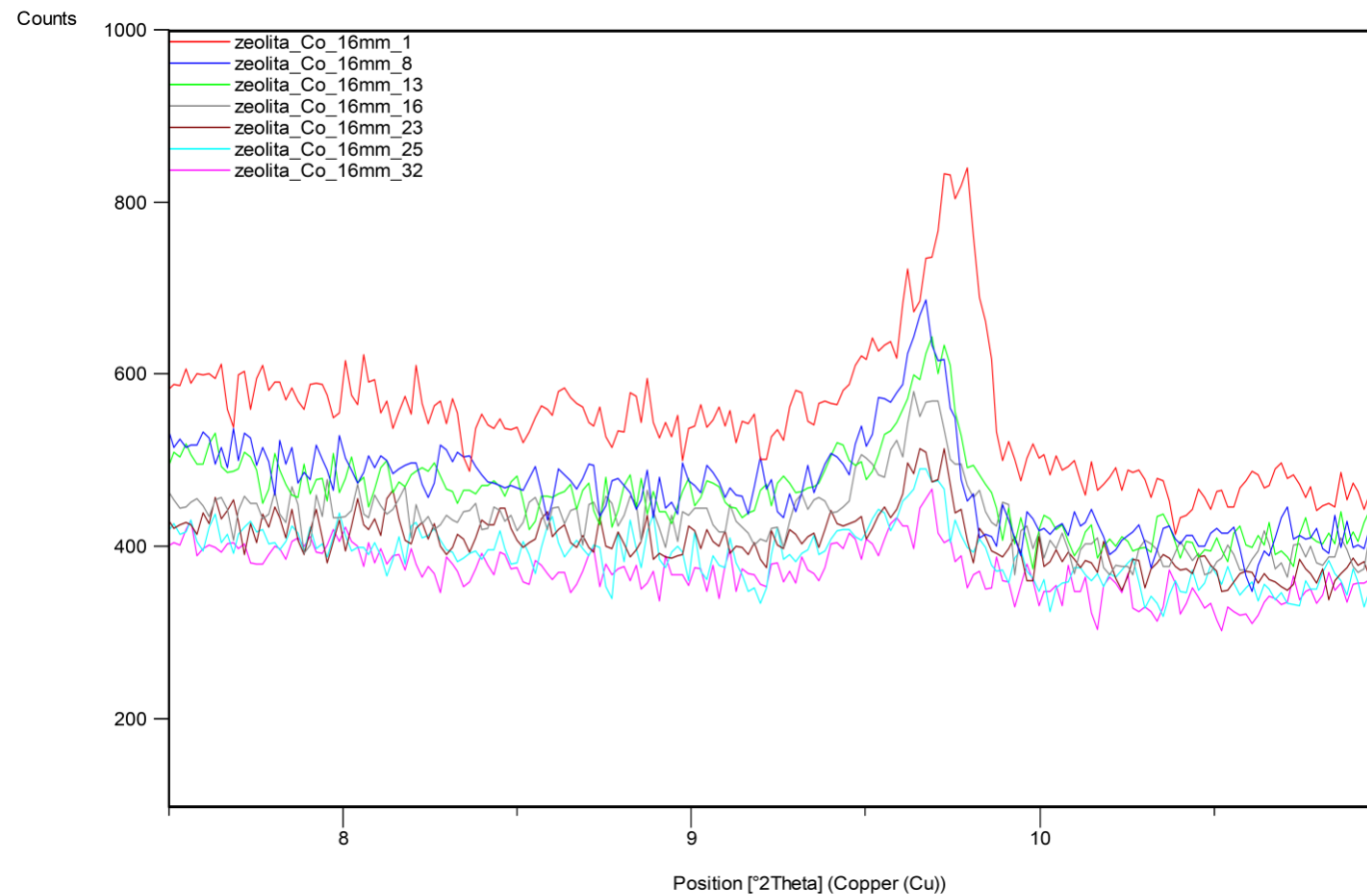


Figura A.94. Análisis DRX In Situ Difractogramas 1, 8, 13, 16, 23, 25 y 32.

ANEXO B



FICHA TECNICA GENERAL Zeolita-100

Código: CALMOSA-DCC-012

Emisión: 16/01/2013

Revisión: 01

Versión: 4.0

I. Nombre del Producto:

Zeolita

II. Nombre Comercial:

Max Catcher 100.

III. Descripción General del producto:

Polvo fino de color verde, mineral natural único de origen volcánico, es un aluminosilicato hidratado cristalino que pertenece al grupo de los tecno-silicatos.

IV. Materia Prima:

Zeolita (Mineral Natural)

Tipo: Clinoptilolita-Heulandita

V. Origen de la Materia Prima:

Provincia del Guayas

Riqueza Garantizada: Zeolitización en las rocas 75%

VI. Métodos de Producción

- Explotación de la cantera
- Transporte
- Trituración Primaria
- Trituración Secundaria
- Molienda
- Separación
- Envasado y Pesado
- Despacho

VII. Usos

Agricultura:

- Control del olor
- Control del ambiente de animales confinados
- Aditivos de alimentación para ganados.

Horticultura:

- Viveros, invernaderos
- Floricultura
- Vegetales/hierbas/Follaje

- Pre-plantación de arbustos y árboles
- Añadido para la hierba de césped
- Reposición, re-vegetación ordenación paisajística
- Selvicultura (bosques, plantaciones de árboles)
- Medio para crecimiento hidropónico

Acuacultura:

- Filtración de amonio e incubadoras de pescado
- Medio biofiltro

Productos domésticos:

- El uso doméstico se relacionan principalmente con el olor y absorción de líquidos. Una gran variedad de gases incluido formaldehído, sulfuro de hidrogeno se ha demostrado que pueden ser adsorbidos por la zeolita.
- Se puede utilizar para el secado de zapatillas de deporte, reducir la humedad en los armarios y adsorber olor de cigarrillos. Limpiadores de alfombras tienen zeolita como material de base.
- También utilizado como cama para gatos y adsorción de grasa en barbacoas. Se utiliza en acuarios para la absorción de amonio. Cuando ha sido completamente utilizado el producto residual usado se utiliza como compost para el acondicionamiento y contribución a la textura del suelo y su capacidad de retención de nutrientes.

Productos industriales:

- Absorbentes para aceites y derrames
- Separaciones de gases
- Usos industriales se basan en las propiedades de adsorción de líquidos y vapores por las zeolitas. Puede ser un limpiador ideal de estructura granular para la limpieza de derrames de aceites y químicos; es inocuo y seguro para su uso.

Residuos radioactivos:

- Remediación/ recontaminación

Tratamiento del agua:

- Filtración
- Extracción de metales pesados
- Piscinas

Tratamiento de aguas residuales:

- Extracción de amonio en lodos y aguas residuales municipales
- Extracción de metales pesados
- Campos de lixiviados sépticos (pozos negros)

ESPECIFICACIONES TECNICAS

VIII. **Formula Química aproximada:** $\text{Na}_2 \text{Ca}_{1,6} (\text{Al}_6 \text{Si}_{29} \text{O}_{72}) 20\text{H}_2\text{O}$

IX. **Composición:** Zeolita - Mineral Natural

X. **Características Físico-químicas del producto**

PARÁMETROS DE GRANULOMETRIA	
# de Malla	Retenido
14	10.0 % máx.
20	20.0 %máx.
40	25.0 %máx.

Humedad	2.0 % máx.
Densidad	2.10 gr/cm ³

CIC	>104 – 115 meq/100 gr
Cationes Intercambiables	
K	20.74 meq/100 gr.
Ca	49.76 meq/100 gr.
Mg	4.81 meq/100 gr.
Na	28.53 meq/100 gr.

AMBITO DE APLICACIÓN: Suelos agrícolas de baja CIC

COMPROBACION DE SU EFICACIA

CULTIVO	FORMULA	RESULTADOS
Arroz	NPK + 25% ZMC	Incremento del 18 %
Maíz	NPK + 15% ZMC	Incremento del 1.5 %
Maíz	SO4 NH4 + 25% ZMC	Incremento del 25%
Papa	NPK + 25% ZMC	Incremento del 20%
Tomate	NPK + 15% ZMC	Incremento del 10 %
Caña	UREA + 15% ZMC	Incremento del 6%
Banano	NPK + 25% ZMC	Incremento del 15 – 25%

ALMACENAMIENTO, SEGURIDAD Y MANEJO

XI. Almacenamiento

- Protéjase el saco contra daños físicos.
- Almacénese en lugar seco, alejado del agua y la humedad.

XII. Seguridad y Manejo

- Para la manipulación del producto se requiere el uso de mascarilla con capacidad de filtrado para polvo y gafas protectoras.
- Evitar el contacto con los ojos, de ser así lavarse con abundante agua y jabón, si las dolencias persisten o ha sido ingerido consulte con un médico.

XIII. Restricción de Uso

Ninguna

XIV. Clasificación de Toxicidad

No es toxico.

Ing. Qca. Wendy Pico A.
Jefe Control de Calidad

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Vaou, V., Panias, D., “Thermal insulating foamy geopolymers from perlite”, Minerals Engineering, 23, 2010, 1146 – 1151.
- [2] Sakulich, A.R., Anderson, E., Schauer C., Barsoum M.W., “Mechanical and microstructural characterization of an alkali-activated slag/limestone fine aggregate concrete”, Construction and Building Materials, 23, 2009, 2951–2957.
- [3] International Agency for Research on Cancer 1, USA. “Asbestos (chrysotile, amosite, crocidolite, tremolite, actinolite, and anthophyllite)”. <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100C/mono100C-11.pdf>>
- [4] International Agency for Research on Cancer 2, USA. “Asbestos Summary of Data Reported and Evaluation”. <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol14/volume14.pdf>>
- [5] World Business Council for Sustainable Development. “GNR Project”. <http://www.wbcsdcement.org/GNR-2011/world/GNR-Indicator_312b-world.html>
- [6] Environmental Protection Agency, USA. “Global Greenhouse Gas Emissions Data”. Global Greenhouse Gas Emissions Data <<http://www.epa.gov/climatechange/ghgemissions/global.html>>
- [7] Rickard, W.D.A., Vickers, L., Van Riessen, A., “Performance of fibre reinforced, low density metakaolin geopolymers under simulated fire conditions”, Applied Clay Science, 73, 2013, 71 – 77.
- [8] Consejo Nacional de Electricidad, Ecuador. “Demanda Anual de Energía Eléctrica a Nivel Nacional por Grupo de Consumo (GWh)”. <http://www.conelec.gob.ec/enlaces_externos.php?l=1&cd_menu=4227>
- [9] Department of Health and Human Services, USA. “Examination of the Health Effects of Asbestos and Methods of Mitigating Such Impacts”. <<http://www.hhs.gov/asl/testify/2007/06/t20070612c.html>>
- [10] Environmental Protection Agency, USA. “Asbestos” <<http://www.epa.gov/>>

- [11] World Business Council for Sustainable Development. "About the Cement Industry". <<http://www.wbcsdcement.org/index.php/about-cement>>
- [12] Naciones Unidas. "Indicadores de los Objetivos de Desarrollo del Milenio". <<http://mdgs.un.org/unsd/mdg/SeriesDetail.aspx?srid=749&crd=>>>
- [13] Mongabay."El tiempo se Acaba". <http://es.mongabay.com/news/2011/es1024-hance_twodegrees_time.html>
- [14] Weizsäcker E. V., Hargroves Karlson, Smith M. H., Desha C., Stasinopoulos P., "Factor Five: Transforming the Global Economy through 80% Improvements in Resource Productivity". United Kingdom: The Natural Edge Project, 2009. 448 p. ISBN 978-1-84407-591-1.
- [15] Ministerio del Ambiente – República del Ecuador, "Plan Nacional de la Calidad de Aire (PNCA)". <<http://www.ambiente.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2012/10/libro-calidad-aire-1-final.pdf>>
- [16] Smart L.E., Moore E.A., "Solid State Chemistry: An Introduction", 3ra edición. Florida: Taylor & Francis, 2005. 507 p. ISBN 0-203-49635-3.
- [17] Shi C., Krivenko P.V., Roy D., "Alkali-Activated Cements and Concretes". Estados Unidos: Taylor & Francis, 2006. 370 p. ISBN I 0: 0-415-70004-3. ISBN I 3: 978-0-415-70004-7.
- [18] Dana J.D., "Minerals and how to study them". Estados Unidos: John Wiley & Sons Inc., año. 328p. ISBN 047-19195-7.
- [19] Klein C., Hurlbut C. S. Jr., "Manual de Mineralogía", 4ta edición. España: Reverté, 1997. 679 p. ISBN 84-291-4608.
- [20] Komnitsas K., Zaharaki D., "Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry", Minerals Engineering, 20, 2007, 1261-1277.
- [21] Davidovits J., "Geopolymer Chemistry and Applications", 3ra edición. Francia: Ediciones Joseph Davidovits, 2011. 608 p. ISBN 9782951482050.
- [22] Bakharev T., "Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing", Cement and Concrete Research, 35, 2005, 1224– 1232.

- [23] Papias D., Giannopoulou, P., Perraki, T., "Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 301, 2007, 246–254.
- [24] Nugteren H.W., Butselaar-Orthlieb V.C.L., Izquierdo M., Jan Witkamp G., Kreutzer M.T., "High Strength Geopolymers from Fractionated and Pulverized Fly Ash", 2009 World of Coal Ash (WOCA) Conference - May 4-7, 2009 in Lexington, KY, USA
- [25] Provis J. L., van Deventer J.S.J., "Geopolymerisation kinetics. 1. In situ energy-dispersive X-ray diffractometry" *Chemical Engineering Science*, 62, 2007, 2309 – 2317.
- [26] MustafaAl Bakri A.M., Kamarudin H., Bnhussain M., Khairul Nizar I., R.Rafiza A., Zarina Y., "The Processing, Characterization, and Properties of Fly Ash Based Geopolymer concrete", *Rev.Adv.Mater. Sci.*, 30, 2012, 90-97.
- [27] Silva de Vargas, A., Dal Molin, D.C.C., Vilela, A.C.F., Da Silva, F.J., Pavão, B., Veit, H., "The effects of Na₂O/SiO₂ molar ratio, curing temperature and age on compressive strength, morphology and microstructure of alkali-activated fly ash-based geopolymers" *Cement & Concrete Composites*, 33, 2011, 653–660.
- [28] Scrivener K.L., Young J.F., "Mechanisms of Chemical Degradation of Cement Based Systems", Inglaterra: E & FN Spon, 1997. 453 p. ISBN 0-419-21570-0.
- [29] Scrivener K.L., Young J.F., "Some chemical and microstructural aspects of concrete durability", Inglaterra: E & FN Spon, 1997. 453 p. ISBN 0-419-21570-0.
- [30] Taylor H.F.W., "Sulfate Reactions in Concrete – Microstructural and Chemical Aspects", *American Society of Civil Engineers*, 40, 1994, 1637 – 1646.
- [31] Rees C., "Mechanisms and kinetics of gel formation in geopolymers", 2007. Submitted to the Department of Chemical and Biomolecular Engineering of the University of Melbourne to obtain the degree of Doctor of Philosophy.

- [32] M.I. Abdul Aleem, P.D. Arumairaj, "Geopolymer Concrete – A Review", International Journal of Engineering Sciences & Emerging Technologies, 1, 2012, 118-122.
- [33] Davidovits J., "Structural Characterization of Geopolymeric Material with X-Ray Diffractometry and MAS-NMR Spectroscopy", Geopolymer '88 Proceedings, 2, 1988, 149 – 166.
- [34] Duxson P., Fernández-Jiménez A., Provis J. L., Lukey G. C., Palomo A., Van Deventer J. S. J., "Geopolymer technology: the current state of the art", Advances in Geopolymer Science & Technology, 42, 2006, 2917 - 2933.
- [35] Brown, Química: La Ciencia Central, onceava edición, México: Pearson Education, 2009. 1240 p. ISBN 978-607-442-021-0
- [36] Fogler S., Elements of Chemical Reaction Engineering, cuarta edición, Massachusetts: Pearson Education, 2005. 1088 p. ISBN 0-13-047394-4
- [37] Levenspiel O., "Chemical Reaction Engineering", tercera edición, Estados Unidos: John Wiley & Sons, 1999. 665 p. ISBN 0-471-25424-X
- [38] Upadhyay S., "Chemical Kinetics and Dynamics", India: Anamaya, 2006. 251 p. ISBN 1-4020-4546-8
- [39] Logan S.R., Fundamentos de Cinética Química, España: Addison-Wesley Iberoamericana España, 1999. 272 p. ISBN 84-7829-030-3
- [40] Zhang Z, Wang H, Provis J., Bullen F., Reid A., Yingcan Z., "Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide" Thermochimica Acta, 539, 2012, 23-33
- [41] Cullity B.D., Elements of X Ray Diffraction, Massachusetts: Addison-Wesley, 1956. 514 p. Library of Congress Catalog No 56-10137.
- [42] Provis L., Van Deventer J.S.J., "Geopolymers: Structure, processing, properties and industrial applications", Norte América: Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, 2009. 454p. ISBN 978-1.84569-638-2.
- [43] Temuujin, J., Rickard, W., Van Riessen, A., "Characterization of various fly ashes for preparation of geopolymers with advanced applications" Advanced Powder Technology, 24, 2013, 495 – 498.

- [44] Kern D., "Procesos de Transferencia de Calor", trigésima primera reimpresión, México: Continental, 1999. 980p. ISBN 968-26-1040-0
- [45] Geankoplis C. J., "Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias", tercera edición, México: Continental, 1998. 1022p. ISBN 9789682613166
- [46] Ocon J., Tojo G., "Problemas de Ingeniería Química", Madrid: Aguilar, 1980. 416p. ISBN 8403201052
- [47] Callister W., "Fundamentals of Materials Science and Engineering", Estados Unidos: Wayne Anderson, 2001. 900 p. ISBN 0-471-39551-X.
- [48] Mc Bee W., Smith J., Harriot P., "Operaciones Unitarias en Ingeniería Química", cuarta edición, España: McGraw-Hil, 1998. 1112p. ISBN 84-481-1918-5
- [49] Smith W., Hashemi J., "Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de los Materiales", cuarta edición, España: McGrawHill, 2004. 1032p. ISBN 970-10-5638-8
- [50] "Guía de Prácticas". Escuela Politécnica Nacional, Ecuador, 2008.
- [51] Murillo R., Gavilanes A., "Synthesis and Characterization of Geopolymers by the Alkali Activation of Natural Ecuadorian Zeolites: The Use of Geopolymers as Potential Thermal Insulating Materials and Reaction Kinetics of the Geopolymerization' Reaction". En: Eleventh LACCEI Latin American and Caribbean Conference for Engineering and Technology. Cancún. México, 2013. <<http://www.laccei.org/LACCEI2013-Cancun/StudentPapers/SP043.pdf> >
- [52] Yip C., "The Role of Calcium in Geopolymerisation", 2004. Submitted to the Department of Chemical and Biomolecular Engineering of the University of Melbourne to obtain the degree of Doctor of Philosophy.
- [53] Alonso A., Palomo A., "Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio". Materials Letters, 47, 2001, 55-62
- [54] Heah C.Y., Kamarudin H., Mustafa Al Bakri A.M., Bnhussain M., Luqman M., Khairul Nizar I., Ruzaidi C.M., Liew Y.M., "Study on solids-to-liquid and alkaline activator ratios on kaolin-based". Construction and Building Materials, 35, 2012, 912-922

[55] Provis J., Zheng Yong C., Duxson P., van Deventer J., “Correlating mechanical and thermal properties of sodium silicate-fly ash geopolymers”, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 336, 2009, 57-63.

[56] Cornejo M., Elsen J., Paredes C., Baykara H., “Thermomechanical treatment of two Ecuadorian zeolite-rich tuffs and their potential usage as supplementary cementitious materials”, J Therm Anal Calorim, 115, 2014, 309-321

[57] M. Criado, A. Fernández, A. Palomo, ‘Alkali activation of fly ash: Effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio Part I: FTIR study’, Microporous and Mesoporous Materials, 106, 2007, 180 – 191.

[58] Masi G., Rickard W., Vickers L., Bignozzi M., Riessen A., “A comparison between different foaming methods for the synthesis of light weight geopolymers”, Ceramics International, 40, 2014, 13891-13902.

[59] Liu M.Y.J., Alengaram U.J., Jummat M.Z., Mo K.H., “Evaluation of thermal conductivity, mechanical and transport properties of lightweight aggregate foamed geopolymer concrete”, Energy and Buildings, 72, 2014, 238 – 245.

[60] Miliarium. “Propiedades técnicas de materiales”. <<http://www.miliarium.com/Prontuario/Tablas/Quimica/PropiedadesTermicas.asp>>