



c i d e t e q

CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN
ELECTROQUÍMICA, S.C.

PANEL COMPOSITO CON METACAOLIN PARA LA
SUSTITUCION DE MADERAS NATURALES EN EL DISEÑO DE
ACABADOS INTERIORES Y MOBILIARIO

Tesis

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE

*Maestro en Ciencia y Tecnología
en la Especialidad de Ingeniería Ambiental*

PRESENTA

Karina Rodríguez Espejel



Santiago de Querétaro, Qro., México, 28 de agosto del 2013.



**Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y
Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ).**

Bajo la dirección del

Dr. José de Jesús Pérez Bueno.

Agradecimientos

El tiempo me ha enseñado que nada sucede cuando quiero ni como quiero, pero todo lo que aprendido, lo que he hecho y lo que tengo, ha llegado cuando menos lo he pensado y agradezco mucho que haya sucedido...

Gracias a:

Mi familia, Maguito, Eri, Lau, Saúl, Juan, Emilio, Mariana, Dani, Marla, Ingrid, Rox, Saulito.
Por su amor, apoyo e inspiración para seguir adelante.

Mis amigos, Edrisi, Eri, Cele, Ade, por todo su apoyo, tiempo y confianza en mí para concluir esta etapa.

A mi asesor Dr. José de Jesus Pérez B. por su apoyo y paciencia en este trabajo.

A Conacyt por el apoyo económico otorgado para el desarrollo de esta maestría.

Actualmente la investigación y nuevos desarrollos en el área de materiales, están enfocados en obtener materiales con mejores ventajas que los actualmente utilizados. Estas ventajas contemplan ofrecer alternativas que ayuden a una mejor gestión de recursos naturales renovables y no renovables. El desarrollo de esta tesis se basa en la obtención de un nuevo material con propiedades mecánicas y estéticas semejantes a la madera, a partir de técnicas amigables con el medio ambiente. Además este material estará formado por compuestos inorgánicos y residuos provenientes de la agroindustria. Para obtener este material compuesto, se realizaron diferentes combinaciones. Estas combinaciones fueron, por una parte las matrices de a) Sol-gel, b) Geopolímero, c) Sol-gel – Geopolímero – Ceniza Volante y d) Ceniza Volante – Sol-gel. Por otra parte, los residuos agroindustriales como cascarillas de: cebada, café y arroz. La elaboración de estas matrices contempla los siguientes cuatro procesos: 1) Procesos de activación; 2) Proceso de mezcla; 3) Proceso de gelación y; 4) Proceso de secado. Durante el proceso de gelación se realiza el mezclado con las cascarillas correspondientes, terminando el compuesto con el proceso de secado con los elementos ya integrados.

Características como el color, la apariencia y la dureza en la matriz geopolimérica y de Sol-gel hacen de estos compositos los más indicados para la sustitución de la madera. Además, se observó que al realizar modificaciones superficiales sobre los compositos se facilita el proceso de recubrimiento. Igualmente las modificaciones termodinámicas en el secado del compuesto proporcionan ventajas de disminución de tiempo en este proceso. Referente al ahorro de energía, se observó que por medio del proceso de secado a temperatura ambiente se obtuvieron materiales resistentes. Debido a las proyecciones mecánicas de estos nuevos compuestos, se propone que el uso potencial de este material se enfoque en acabados de interiores de viviendas y mobiliario.

Abstract

Nowadays the research and development in the area of materials focused on getting better advantages than those currently used. Such advantages pursuit alternatives in order to improve the management of renewable and non-renewable natural resources. This thesis aims to develop a new material with mechanic and aesthetic properties similar to wood. Furthermore, the raw material chosen in this study, concerns to inorganic compounds and agro-industrial wastes. In order to achieve the creation of this composite, different blends were produced. On the one hand, matrices combinations were established as follow: a) Sol-gel; b) Geopolymer; c) Sol-gel – Geopolymer – Fly ash and; d) Fly ash – Sol-gel. On the other hand, agro-industrial wastes, namely barley, coffee and rice husk, were taken into account.

The properties of geopolymeric and Sol-gel matrices related to color, appearance and hardness, make them as the right ones for the wood substitutes. The production of those matrices is encompassed by four process: 1) Activation process; 2) Mix process; 3) Gelation process and; 4) Dry process. Moreover, it was observed that making superficial modifications over composites, the recovering process is facilitated. In the same way, thermodynamically modifications results in an advantage, decreasing the time in the dry process. Regarding energy savings, it was observed that the dry process at room temperature, successful materials were also obtained. Due to mechanic projections of the proposed composites, the potential use of these material could be focused on housing and furniture finishes.

DEFINICIÓN DEL PROYECTO

Antecedentes	i
Definición del tema	iii
Justificación	iv
Objetivos	vi
1. Objetivo general	vi
2. Objetivos particulares	vi
Hipótesis	vii

CAPITULO 1: FUNDAMENTO TEÓRICO

1.1. Geopolímero	1
1.1.1. Geopolimerización	2
1.1.2. Propiedades y aplicaciones del geopolímero.	5
1.2. Método sol-gel	7
1.3. Materiales compósitos	8
1.3.1. Materiales compósitos con residuos agroindustriales.	11
1.4. Elementos del composito	11
1.4.1. Metacaolín	12

1.4.2. Ceniza Volante	14
1.4.3. Residuos agroindustriales	16
1.4.3.1. Cascarilla de cebada	16
1.4.3.2. Cascarilla de café	17
1.4.3.3. Cascarilla de arroz	18
CAPITULO 2: PROCEDIMIENTO	20
2.1. Pruebas preliminares	21
2.2. Elaboración de matrices SG y GP	24
2.3. Mezcla matriz/residuos	28
2.4. Pruebas mecánicas y análisis SEM	35
2.4.1. Pruebas mecánicas	35
2.4.1.1. Ensayo de compresión	35
2.4.1.2. Determinación de dureza	36
2.4.1.3. Ensayo de flexión	36
2.4.2. Análisis SEM	38
2.5. Modificaciones: Superficiales y de proceso de elaboración	38
2.5.1. Modificaciones superficiales	38
2.5.1.1. Método corona	38
2.5.1.2. Pintado de compositos	39
2.5.2. Modificación de proceso de elaboración de composito	39
2.5.2.1. Autoclave	39
2.5.2.2. Reactor de fluidos supercríticos	40

CAPITULO 3:	ANALISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42
3.1.	Pruebas mecánicas y caracterización del composito obtenido.	42
3.1.1.	Ensayo de resistencia a la compresión.	43
3.1.2.	Determinación de dureza	47
3.1.3.	Ensayo de flexión	50
3.1.4.	Análisis Microscopía electrónica de barrido MEB (SEM)	56
3.2.	Modificación superficial	59
3.2.1.	Método corona	59
3.2.2.	Pintado de compositos	61
3.3.	Modificación en proceso de elaboración de composito	62
3.3.1.	Autoclave	62
3.3.2.	Reactor de fluidos supercríticos	63
3.3.2.1.	Adición de desecantes sólidos	64
3.3.2.2.	Secado en medio líquido dentro del Reactor de Fluidos Super Críticos	65
3.4.	Análisis ICP	66
3.5.	Pruebas adicionales	66
CONCLUSIONES		70
PERSPECTIVAS		73
BIBLIOGRAFIA		74

Índice de tablas

1.1 Composición química típica del metacaolín	13
2.1 Concentrado de pruebas preliminares	22
2.2 Elementos de la matriz de SiO ₂ por proceso Sol-gel (SG).	24
2.3 Elementos de la matriz de geopolímero (GP).	26
2.4 Elementos de la matriz compuesta de Sol-gel de SiO ₂ con GP, (SG/GP)	27
2.5 Componentes de la matriz denominada CV/SG	28
2.6 Condiciones de la prueba en autoclave	39
2.7 Condiciones bajo las que se elaboraron las pruebas en el Reactor de fluidos Supercríticos	40
3.1 Valores obtenidos en ensayo de flexión. NE = Muestra no ensayada, NO = Valor no obtenido.	50

Índice de figuras

1.1. Modelo conceptual de geopolimerización.	2
1.2 Estructura química y aplicaciones del geopolímero.	5
1.3 Materiales elaborados a partir de geopolímero o geosíntesis.	7
1.4 Proceso Sol-gel	8
2.1 Etapas de desarrollo del composito	20
2.2 Metodología geopolimerización	21
2.3 Muestras realizadas en las pruebas preliminares	23
2.4 a) y b) Geopolímero con cascarilla de arroz, secado a temperatura ambiente y adicional un tratamiento térmico. c) Geopolímero puro secado a temperatura ambiente sin tratamiento térmico	23
2.5 Proceso de elaboración de la matriz Sol-Gel. a) Elementos constituyentes, b) Mezcla de Metasilicato con Sílice coloidal y c) Agitación mecánica en placa de agitación	25
2.6 Proceso de elaboración del geopolímero. a) Mezcla de Metasilicato y Metacaolín, b) Mezcla de NaOH + H ₂ O, c) Consistencia después de mezclar todos los componentes y d) Consistencia final del producto.	26
2.7 a) Adición del Sol-gel al metacaolín. b) Producto final obtenido del geopolímero con Sol-gel como fuente de Si.	27
2.8 a) Sol-gel a base de Si (matriz 1). b) Adición de la Ceniza	

Volante. c) Producto final de la mezcla.	28
2.9 Cascarilla de arroz	29
2.10 Cascarilla de café	30
2.11 Cascarilla de Cebada	30
2.12 Moldes 5 x 10cm para todas las muestras	31
2.13 a) Matriz Sol-gel, b) Mezcla matriz sol-gel con cascarilla café, c) Mezcla matriz sol-gel con cascarilla de arroz, y d) Muestras de matriz sol-gel con las 3 cascarillas.	31
2.14 Muestras elaboradas de GP con las tres diferentes cascarillas	32
2.15 Muestras elaboradas con la matriz SG/GP/CV y las tres cascarillas Diferentes.	33
2.16 Muestras elaboradas con la matriz CV/SG y las tres cascarillas.	33
2.17 Muestras desmoldadas y colocadas en la mufla para tratamiento térmico 150°C por 2 h.	34
2.18 Muestras elaboradas para ensayo de flexión.	34
2.19 Máquina Universal con la que se llevó a cabo el ensayo de compresión	35
2.20 Durómetro portátil escala Shore D	36
2.21. Máquina Universal utilizada en ensayo de flexión.	36
2.22 Equipo Corona para aplicar descargas eléctricas	38
2.23 Reactor de fluidos supercríticos, empleado en el proyecto	41
3.1. Ensayo de resistencia a la compresión realizada para 12 muestras	44
3.2. Estructura geométrica de las cascarillas: a) cascarilla de cebada en grano, b) cascarilla de arroz en polvo y c) cascarilla de café en hojuela.	45
3.3 a) Matriz Sol-gel, b) Matriz Geopolímero, c) Matriz Geopolímero/	

Sol-gel/Ceniza volante, y d) Matriz Ceniza volante/Sol-gel.	46
3.4 a) Matriz Sol-gel, b) Matriz Geopolímero, c) Matriz Geopolímero/ Sol-gel/Ceniza volante, y d) Matriz Ceniza volante/Sol-gel	46
3.5. a)Matriz Sol-gel, b)Matriz Geopolímero, c)Matriz Ceniza volante/Sol-gel	47
3.6 Ensayo de dureza escala Shore D efectuada en todas las muestras sometidas a compresión.	48
3.7 Equivalencias de la escala Shore D.	49
3.8 Gráfica carga desplazamiento composito matriz urea 20% cascarilla 80%.	52
3.9 Gráfica carga desplazamiento composito matriz PVA 20% cascarilla 80%.	52
3.10 Flexión UREA. a) Urea – Cascarilla de Café, b) Urea – Cascarilla de Cebada y c) Urea – Cascarilla de arroz	52
3.11 Flexión PVA. a) PVA – Cascarilla de Café y b) PVA–Cascarilla de cebada.	52
3.12 Gráfica carga desplazamiento composito matriz Sol-gel80% cascarilla20%	53
3.13 Gráfica carga desplazamiento composito matriz Geopolímero 80% cascarilla 20%	53
3.14 Gráfica carga desplazamiento composito matriz Sol-gel – Ceniza Volante 80% cascarilla 20%	54
3.15 Ensayo flexión a) Sol-gel – Cascarilla de Cebada, b) Sol-gel – Cascarilla de café y c) Sol-gel – Cascarilla de arroz	54
3.16 a) GP – Cascarilla de Café, b) GP – Cascarilla de cebada y c) GP – Cascarilla de arroz	55
3.17 Ensayo flexión a) CV/SG – Cascarilla de arroz, b) CV/SG – Cascarilla de Café y c) CV/SG – Cascarilla de cebada.	55
3.18 Matriz Sol-gel a base de Si con: a) Cascarilla de Arroz, b) Cascarilla	

de café y c) Cascarilla de Cebada.	57
3.19 Matriz GP con: a) Cascarilla de Arroz, b) Cascarilla de café y c) Cascarilla de Cebada	57
3.20 Matriz Sol-gel – Geopolímero – Ceniza Volante con: Cascarilla de arroz, b) Cascarilla de Café y c) Cascarilla de Cebada.	58
3.21 Matriz de Sol-gel a base de Si – Ceniza Volante con: a Cascarilla de arroz, b) Cascarilla de café y c) Cascarilla de cebada.	58
3.22 a) Cascarilla de arroz, cebada y café sin aplicación de método corona. b) Cascarilla de café, arroz y cebada con y sin aplicación de método corona.	59
3.23 Cascarilla de arroz con tratamiento y sin tratamiento corona (respectivamente), con colorante en la superficie	60
3.24 Cantera rosa con adición de geopolímero y aplicación de método corona.	60
3.25 a) SG-C. Arroz, b) SG-C. Café, c) SG-C. Cebada, d) SG/CV-C. Arroz, e) SG/CV-C. Café, f) SG/CV-C. Cebada, g) GP-C. Arroz, h) GP-C. Café, i) GP-C. Cebada.	61
3.26 a) Composito de GP con cascarilla de cebada, teñido en rojo. b) Composito de SG/CV-C. de arroz, GP-C. Café, y SG-C. Café.	62
3.27 a) Geopolímero con y sin cascarilla, b) Componentes del geopolímero con y sin cascarilla.	63
3.28 a) Sol-gel – Cascarilla de arroz, Geopolímero blanco. b) Geopolímero blanco, geopolímero – cascarilla de arroz.	64
3.29 a) Muestras GP antes de tratamiento, b) Muestras GP después del Tratamiento.	65

3.30 a) Muestra de GP sumergida en medio líquido “Etanol” antes de ser sometida a tratamiento. b) Muestra GP después del tratamiento en medio líquido.	66
3.31. a) Batidora de cerámicos, b) Adobera Adopress 1000 y c) horno QL Model 30 GC	67
3.32 Mezclas de las cuatro matrices con cascarilla de café y cebada.	67
3.33 a) SG/GP/CV – Cascarilla de cebada, b) SG – Cascarilla de Café, c) GP – cascarilla de cebada y d) CV/SG – Cascarilla de cebada.	68
3.34 a) Muestras finales antes del tratamiento y b) y c) muestras después del tratamiento térmico.	68

La ingeniería ambiental ha sido definida como la rama interesada en i) Proteger al medio ambiente de los efectos potencialmente nocivos producidos por la actividad humana; ii) Proteger a la población humana ante los factores ambientales adversos y; iii) Desarrollar la calidad ambiental en pro del bienestar y salud humanos (Howard S. et. al., 1985) .

Actualmente el incremento de la población mundial y la necesidad de satisfacer sus demandas, genera una sobreexplotación de los recursos naturales. Esta sobreexplotación da origen a un desequilibrio del medio ambiente afectando a la población a largo plazo. Siendo esta una de las principales preocupaciones ambientales, diferentes ciencias tratan de trabajar en la reducción y eliminación de este problema.

La ciencia de los materiales ha enfocado una parte de su investigación en la reducción del uso de recursos naturales (renovables y no renovables) como materias primas. Como resultado mediante el uso de residuos industriales y productos reciclados se disminuye la explotación de los recursos naturales, obteniendo materiales amigables con el medio ambiente. Es importante mencionar que en México los residuos provenientes de la agroindustria son producidos a grandes escalas. Algunos de estos residuos son usados en el desarrollo de materiales compuestos (cascarillas de arroz), la fabricación de forrajes (cascarilla de café y cebada), y finalmente la elaboración de alimento para animales (cascarilla de cebada). Sin embargo, la enorme cantidad de producción de residuos y la falta de conocimiento de pos-procesado ocasiona que la mayoría de residuos terminen en un proceso de incineración. Este hecho refleja una gran área de oportunidad para la utilización de estos residuos en la creación de nuevos materiales amigables con el medio ambiente.

Algunos datos cuantitativos con respecto a los residuos producidos en México se especifican a continuación:

- Producción de cascarilla de arroz por año 110,000 ton (Gaceta UNAM Campus Juriquilla, 2009)
- Producción de cascarilla de café 2 a 3 ton/ha por año (Tomás López, Altunar, et. al., 2011).
- Producción de cascarilla de cebada 10,500 ton por año.

Se han elaborado diferentes tipos de materiales para ser usados en sustitución de madera natural, por ejemplo, plásticos reciclados en los que la apariencia es igual a la madera natural, sin embargo conserva las propiedades del plástico, no se pudre ni astilla, es inmune a insectos, está compuesto 100% por polietileno reciclado ideal para el uso exterior. Otro material alternativo es la madera composite WPC (por sus siglas en inglés), elaborada a base de fibras de maderas y polímeros reciclados, su uso es apto para revestimientos de suelos y paredes.

El presente trabajo pretende desarrollar un material que sustituya el uso de la madera como materia prima en algunos de sus usos. Este material será generado a partir de residuos agroindustriales como los previamente mencionados. En general los compositos serán el resultado de la combinación de diferentes matrices compuestas por materiales orgánicos e inorgánicos así como los residuos provenientes de la agroindustria, en forma de cascarilla de café, arroz y cebada. El principal uso de estos nuevos compuestos se encamina a la fabricación de mobiliario y acabado de interiores de viviendas, a partir de mejoras realizadas sobre el composito obtenido. Finalmente, el material desarrollado debe cumplir con las propiedades mecánicas y estéticas de la madera.

Definición del tema

El siguiente trabajo de investigación surge de la necesidad de contar con más alternativas de materiales sustitutos de madera. Este proceso está formado por las siguientes cuatro etapas: 1) Elaboración de matriz, que puede ser: a) geopolímero base metacaolín ó b) gel de Silicato mediante la técnica Sol-gel; 2) mezcla de residuos industriales y agroindustriales; 3) secado del composito y por último, 4) Etapa de pruebas.

Con el propósito de una mejor comprensión de este trabajo, a continuación se detallan las partes que lo componen. El capítulo I presenta la fundamentación del proceso de elaboración del geopolímero y la técnica de sol-gel. Además se hace la descripción de los elementos que intervendrán en el composito final, así como de las técnicas utilizadas en la experimentación. El capítulo II describe la metodología utilizada para la preparación de las matrices, el proceso de mezclas de cascarillas y matrices, y finalmente las pruebas de las muestras obtenidas para la caracterización del composito final. El capítulo III presenta los resultados durante y al final de la experimentación, así como una discusión de estos. Finalmente se presentan las conclusiones obtenidas en esta investigación y las recomendaciones para investigaciones posteriores a este trabajo.

Justificación

Actualmente el aumento del consumo humano ha generado un aumento en la producción industrial, provocando una disminución acelerada de los recursos naturales disponibles. Al mismo tiempo, este incremento ha elevado la producción de residuos y subproductos que se generan debido a los procesos industriales. Como respuesta, investigaciones recientes han dado lugar a propuestas de valorización de residuos mediante la oportunidad de utilizarlos en la fabricación de materiales (P. Soares, P, et. al. 2008).

Uno de los recursos naturales con mayor demanda de explotación es la madera. Al mismo tiempo, existen diversas actividades realizadas que tienen como finalidad una disminución en la explotación de este recurso natural. Lo que es más, también se trabaja en el desarrollo de materiales que puedan ser utilizados como sustitutos de esta materia prima natural.

Por otra parte existe una sobreproducción de subproductos agroindustriales considerados como un problema ambiental, tales como las cascarillas provenientes de los granos, tallos de palmas aceiteras, tallos de plataneros, entre otros, pudiendo adquirir un valor económico y de uso (Pinzón, Jorge et. al.). Estas fibras han sido utilizadas en la fabricación de composites poliméricos de madera (WPC, por sus siglas en inglés) ayudando a disminuir el consumo de polímeros obtenidos del petróleo, además de la contaminación asociada a estas aplicaciones.

Al mismo tiempo, según Soares et. al. (2008), la geopolimerización es una manera viable para procesar y agregar valor a los residuos industriales de aluminio-silicato dando lugar a materiales con elevadas resistencias mecánicas, alta inercia química y que permiten encapsular otros residuos, incluso peligrosos (P. Soares, P, et. al. 2008).

Por último, el desarrollo de nuevos materiales a partir de residuos genera una mayor disponibilidad de productos en diferentes estratos sociales con la cualidad de ser económicamente accesibles.

1. Objetivo general

Analizar y desarrollar un prototipo de material compuesto con matriz geopolímero (metacaolín) que sea una alternativa potencialmente viable en la sustitución del uso de la madera como materia prima en el diseño de acabados interiores y mobiliario.

2. Objetivos particulares

Dentro de los objetivos particulares que se esperan alcanzar se encuentran:

- Elaborar y caracterizar un prototipo compuesto por geopolímero de “metacaolín” y materiales de residuo tales como: cascarilla de cebada, café y arroz, obteniendo propiedades estéticas, mecánicas y térmicas de la madera.
- Estudiar los cambios en el acabado superficial del prototipo compuesto con geopolímero “metacaolín” y materiales de residuo.
- Estudiar las características obtenidas en la modificación de condiciones termodinámicas del compuesto durante el proceso de elaboración.

Hipótesis

Las características físicas y químicas del metacaolín actuarán como una base favorable en la creación de un material composito para la sustitución del uso de madera natural en el diseño de acabados y muebles.

Fundamento teórico

Este capítulo presenta el proceso de obtención de geopolímero, así como las bases del método sol-gel. Además se describe el aprovechamiento de los residuos agroindustriales en la fabricación de materiales compuestos o composites. Para finalizar se describen los elementos que constituyen el composito propuesto en este trabajo.

1.1. Geopolímero

El nombre *geopolímero* fue establecido por Davidovits (1978) para representar un amplio rango de materiales caracterizados por cadenas o redes de moléculas inorgánicas. Estos materiales forman una matriz, la cual está constituida por una fuente de aluminosilicato (usualmente en forma de metacaolín, ceniza volante o escoria) activada por medio de una solución alcalina de silicato de sodio/potasio en condiciones ambiente o a temperaturas ligeramente elevadas (Muntingh, Yolandi, 2006). El geopolímero representa una innovación tecnológica la cual está ganando un interés considerable en la industria de la construcción, particularmente en lo referente a sostenibilidad. Así mismo, representa un material nuevo para recubrimientos y adhesivos, nuevos aglutinantes en materiales compuestos de fibra y en la encapsulación de residuos, ente otros (Geopolymer concrete, TechBrief, -US Department of transportation, 2010).

De acuerdo al material utilizado como base en la preparación del geopolímero, se han establecido las siguientes nueve categorías (Davidovits, Joseph, 2011):

1. Base de Vidrio soluble (Waterglass).
2. Base de Caolinita/Hidrosodalita.
3. Base de Metacaolín MK-750.
4. Base de Calcio.

5. Base de Rocas.
6. Base de sílica.
7. Base de Ceniza Volante (Fly ash).
8. Base de fosfato.
9. Geopolímero mineral-orgánico.

1.1.1. Geopolimerización.

El geopolímero contiene materiales naturales activados térmicamente (ej. Arcilla de caolinita) o subproductos industriales (ej. cenizas volantes o escorias), constituyendo una fuente de Silicio (Si) y aluminio (Al). Estos son disueltos en una solución activadora alcalina que subsecuentemente polimeriza en cadenas moleculares y redes creando el ligante endurecido [6]. Duxon, et. al. (2007) presenta el mecanismo de geopolimerización de forma simplificada (Figura 1.1). El mecanismo muestra el proceso clave que ocurre en la transformación de una fuente de aluminosilicato en aluminosilicato alcalino sintético. A pesar de mostrarlo linealmente, el proceso ocurre conectado larga y concurrentemente.

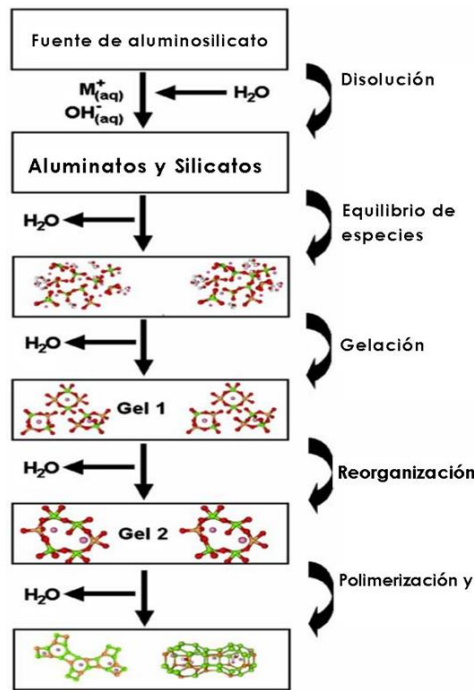
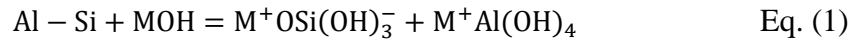


Figura 1.1 Modelo conceptual de geopolimerización.

En la actualidad algunos autores consideran que la reacción de geopolimerización se lleva a cabo en tres etapas: disolución, orientación parcial y restructuración parcial interna de las especies, y por último reprecipitación (Muntingh, Yolandi, 2006). Estas etapas son descritas a continuación:

Etapas de Disolución

En esta etapa es descrita por la acción compleja de las especies de hidróxido en su estado sólido (Eq. 1). A pesar que esta reacción no ha sido comprendida en su totalidad, algunos autores proponen que la cantidad de silicatos solubles en el sistema origina el proceso de disolución de las especies de aluminosilicatos. Otros refieren que los silicatos solubles incrementan la concentración inicial de sílice disuelto, resultando en una desprotonación acelerada y mayor disolución. La disolución difiere en relación a la forma y tamaño de la partícula, así como la estabilidad de la fuente de Al-Si. El punto en el que todos los investigadores coinciden en la importancia de la fase de reacción de la disolución, ya que es aquí donde los primeros Al y Si son generados a causa de la primera reacción.

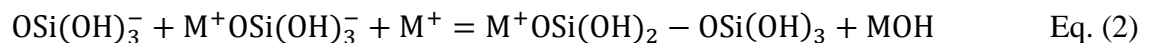


Dónde: *M* representa el catión Na⁺ o K⁺.

Debe tenerse en cuenta que el proceso de disolución es diferente en los sistemas de ceniza volante y metacaolín, debido a que la ceniza volante tiene una estructura vítrea y el metacaolín no.

Etapas de Orientación parcial y restructuración parcial interna de las especies.

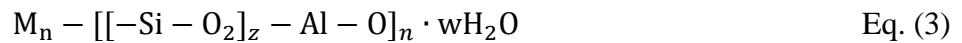
Durante La segunda etapa de la geopolimerización, según algunos autores, es considerada principalmente una reacción electrostática física (Eq. 2). En esta reacción el catión M⁺ reacciona en una condensación del par catión-anión con los iones del ácido ortosílico divalente y los del ácido ortosílico trivalente para equilibrar la repelencia electrostática de Coulomb resultante.



Para materiales de zeolita y cerámica se cree que esta reacción sucede vía reacción nucleación. Donde los núcleos son formados y vinculados para iniciar la fase de gel. La presencia de nucleación en el proceso de síntesis del geopolímero está todavía por demostrarse como un modelo aceptado.

Reprecipitación (endurecimiento de la matriz de geopolímero).

Esta etapa describe la formación del gel y el proceso final de endurecimiento. Se cree que la disolución de las materias primas continúa simultáneamente con la reacción de condensación de las especies formadas en el gel. A esto le sigue la evaporación del agua de la matriz y finalmente el endurecimiento del geopolímero. La Eq. (3) muestra una red amorfa tridimensional de sílice, la cual se cree se forma con las propiedades de unión de la matriz.



Dónde: Mn se refiere al elemento alcalino

z es 1, 2, 3 o $\gg 3$

n es el grado de policondensación

w es el agua en la matriz

El mecanismo y cinética de las reacciones de geopolimerización dependen de al menos tres factores, como lo son, concentración de unidades tetraédricas de sílice, tipo y concentración del metal alcalino y condiciones de curado (temperatura, tiempo y humedad relativa). Además se sabe que las propiedades físicas y características microestructurales de los geopolímeros basados en metacaolín (MK) son dependientes de la cantidad de sílice presente en el sistema, esta incrementa al incorporar las soluciones activantes (Rodríguez, Erich).

Finalmente, se ha demostrado que el agua se encuentra presente en el mecanismo de la geopolimerización para facilitar el manejo del material y no forma parte de la estructura resultante del geopolímero. Este fenómeno es debido a que esta es expulsada durante el proceso de curado y secado. Como resultado el material tiene una mayor resistencia al calor, humedecimiento, reactividad alcalina agregada y a otros tipos de ataques químicos.

1.1.2. Propiedades y aplicaciones del geopolímero.

Las propiedades y características del geopolímero son atribuidas dependiendo la materia prima con la que se elaboró el material. Entre estas características se encuentran una alta resistencia a la compresión, poco encogimiento, fraguado lento o rápido, resistencia al fuego y baja conductividad térmica (Duxson, P., 2007).

Las diferentes relaciones atómicas de Si:Al determinan las propiedades y los campos de aplicación del geopolímero (Figura 1.2). Una relación baja de Si:Al (1, 2, 3) da origen a una red tridimensional muy rígida. Por otro lado, a una relación alta de Si:Al (arriba de 15) proporciona un perfil polimérico al material geopolimérico (Davidovits, Joseph, 2011).

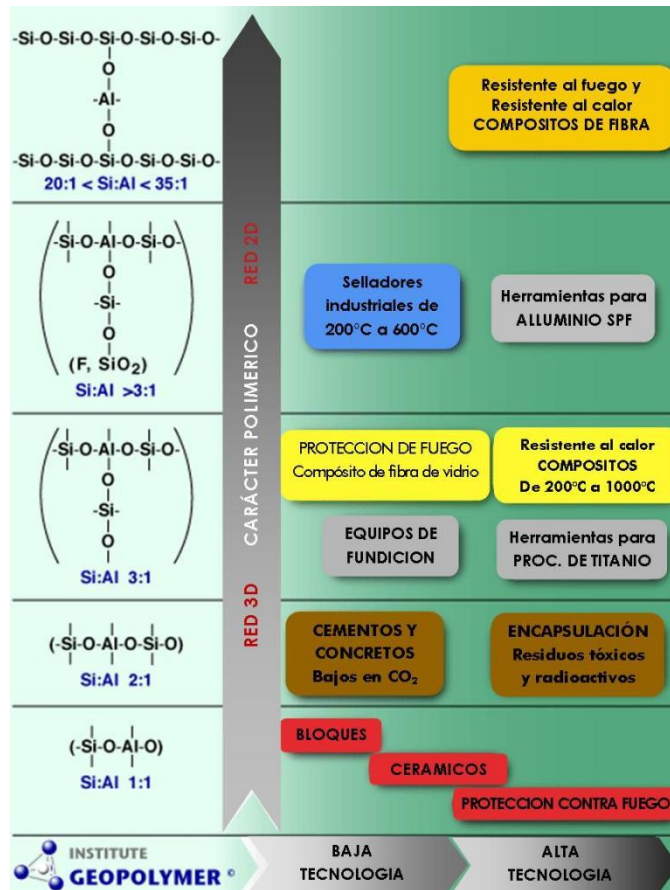
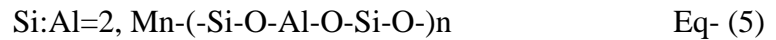


Figura 1.2 Estructura química y aplicaciones del geopolímero.

Los compuestos geopoliméricos involucrados en el desarrollo de materiales para aplicaciones industriales, pueden ser cristalinos Poly - sialato (Eq. 4) y los materiales amorfos o de estructura vítrea Poly - sialato-siloxo (Eq. 5). Esta característica es resultado de condiciones hidrotérmicas establecidas. Por otra parte el endurecimiento a temperatura ambiente provoca la estructura amorfa o vidriosa [9].



Entre las aplicaciones patentadas en diferentes países, acerca del uso del geopolímero se encuentran las siguientes (Davidovits, Joseph, 2002):

- Panel de madera resistente al fuego
- Panel y paredes aislados
- Artefactos decorativos de piedra
- Panel de espuma (extendido) para aislamiento térmico
- Materiales de construcción de baja tecnología
- Azulejos de cerámica de baja energía
- Artículos refractarios
- Refractarios de choque térmico
- Sistemas de resinas de alta tecnología
- Aplicación de fundición de aluminio
- Cemento y concreto de geopolímero
- Material compuesto resistente y a prueba de fuego para reparación de infraestructura y fortalecimiento.
- Aplicaciones de alta tecnología a prueba de fuego

Algunos ejemplos del gran desarrollo tecnológico de las aplicaciones del geopolímero y la geosíntesis son mostrados en la figura 1.3 (Davidovits, Joseph, 2011).



Figura 1.3 Materiales elaborados a partir de geopolímero o geosíntesis.

Actualmente la investigación de las aplicaciones del geopolímero a base de ceniza volante es la más extendida. Esto se debe a su relativo bajo costo y su simple proceso de síntesis comparado con otras variantes de geopolímeros (Muntingh, Yolandi, 2006).

Para la elaboración de dos matrices en este trabajo, se han seleccionado un geopolímero a base de metacaolín y uno a base de ceniza volante. Los cuáles serán mezclados con los residuos agroindustriales para la formación del material compuesto.

1.2. Método Sol-gel

El proceso de Sol-gel es un método químico que puede ser usado para la síntesis a baja temperatura de materiales cerámicos simples o de múltiples componentes por ejemplo, la producción y consolidación de polvos cerámicos puros excepcionalmente finos, películas delgadas, piezas cerámicas porosas y monolíticas.

El término “sol” se refiere a una dispersión de partículas coloidales de una fase en un medio fluido. Cuando las partículas coloidales están suspendidas en el aire, agua, o en un líquido orgánico, los términos aerosol, hidrosol y organosol, son usados respectivamente. Una importante y fundamental distinción entre un sol y una solución es que una verdadera solución es termodinámicamente estable. No obstante, un sol es una dispersión y es termodinámicamente inestable.

El término “gel” se define como un material consistente de una red tridimensional de fase sólida entretejida internamente con una fase líquida inmovilizada (Buschow, K.H. et. al., 2001).

El proceso sol-gel se basa en la preparación de una mezcla precursora (un sol o solución coloidal líquida, que contenga iones metálicos disueltos). Esta solución es convertida en un producto final por medio de las siguientes etapas: secado, reacciones químicas, gelación de precursores, y curado (comúnmente usando calor).

Por medio del proceso de Sol-gel se puede transformar a una mezcla precursora en polvos/partículas ultrafinas o volúmenes de gel (Buschow, K.H. et. al., 2001), como se muestra en la figura 1,4.

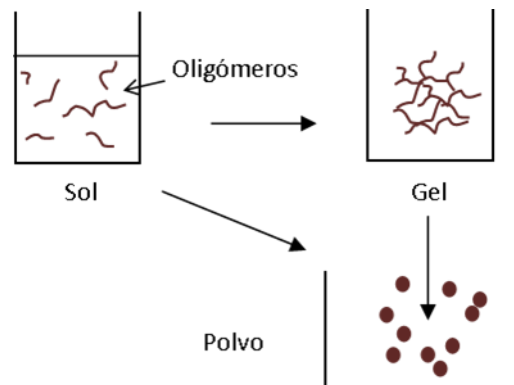


Figura 1.4 Proceso Sol-gel

Entre las mejores ventajas que ofrece este proceso se encuentran las bajas temperaturas de sinterizado debido a los polvos altamente reactivos, diferentes niveles de pureza, y la habilidad para procesar composiciones de multicomponentes en productos de diferentes formas (Donald R, Askeland y et. al., 2004).

El proceso sol-gel ha sido referenciado como un proceso de solución sol-gel. Este término es más apropiado si los precursores comprenden una solución efectiva que se somete a reacciones químicas, las cuales provocan la formación de especies coloidales y la subsecuente transformación en un gel.

El método Sol-gel es empleado en este trabajo para la formación de un gel de sílice, el cual sirve como matriz en la fabricación de composites con residuos industriales y agroindustriales.

1.3. Materiales Compositos

Los materiales compositos se integran de dos o más componentes, estos están unidos en fases separadas. La unión física de los elementos hace que se conserven las propiedades de cada uno y estas se complementen entre sí. Por lo que algunas propiedades que no es posible aprovechar individualmente se refuerzan al unirlo con otro material y así se hace uso de ellas.

Estos compuestos pueden seleccionarse para lograr combinaciones poco usuales de rigidez, resistencia, peso, rendimiento a las altas temperaturas, resistencia a la corrosión, dureza o conductividad, entre otras.

Los materiales compositos están constituidos por dos fases: una sustentante o matriz, y otra reforzante, que está firmemente adherida a la primera. Existen tres categorías de los materiales compositos de acuerdo a la forma de la parte reforzante:

- Particulados: La fase inmersa en la matriz se compone de partículas con formas más o menos aproximadas a la esférica. Un ejemplo es el concreto que es una mezcla de cemento y grava.
- Fibroso: El material de refuerzo está formado por fibras, esto es, elementos en lo que una dimensión predomina respecto de las otras dos. Por ejemplo, la fibra de vidrio que contiene fibras de vidrio incrustadas en un polímero.
- Laminares: Aquellos en los que suelen alternarse las fases componente en forma laminar y no siempre con espesores semejantes. Por ejemplo, la madera contrachapada o triplay, que contiene capas alternas de chapa de madera.

Si las partículas de refuerzo están distribuidas uniformemente, los compuestos particulados tendrán propiedades isotrópicas. Los compuestos con fibras pueden ser isotrópicos o anisotrópicos, mientras que los laminares siempre tienen un comportamiento anisotrópico. Las partículas son divididas en dos subclases: 1) Estructura esquelética, la cual consiste en una estructura esquelética continua llena con uno o más materiales, y 2) hojuela, la cual consiste generalmente en hojuelas delgadas orientadas paralelamente entre ellas. Las partículas pueden tener cualquier tamaño, forma o configuración, pueden ser metálicas, cerámicas, hechas por el hombre, o naturales (Richardson, Terry, 1987).

Además es conocida otra definición de materiales compósitos la cual sugiere la división de esta en dos partes básicas que son definidas a continuación (Richardson, Terry, 1987):

- Los materiales compósitos que están formados por una estructura reforzada, rodeada por una matriz continua, la cual debe ser capaz de variación arbitraria para considerarse un material compósito.
- Los compósitos estructurales que exhiben una matriz discontinua, donde los materiales diferentes no son capaces de una variación arbitraria.

Otro aspecto de gran importancia en la formación de los compósitos es el tamaño o granulometría de la fibra. La granulometría de la fibra ha demostrado ser muy significativa durante el procesamiento de los compósitos plásticos de madera WPC (por sus siglas en inglés). Es necesario tener presente que si el tamaño de la fibra es grande actuaría como una inclusión en la matriz polimérica dando lugar a un punto débil mecánicamente hablando, promoviendo la propagación de fallas en el material compuesto o compósito (Tapia, Clotario, et. al., 2009).

Los compósitos ofrecen soluciones en el diseño de materiales alternativos en términos de resistencia y rigidez permitiendo ahorros importantes en peso. Además, ofrecen una libertad propia al diseñador, permitiendo la optimización de la resistencia y rigidez de un componente o estructura en una aplicación particular (Donald R, Askeland y Phulé Pradeep P. 2004).

En la actualidad se fabrican compósitos de acuerdo al uso que se dé a estos, de esta forma se cuenta con materiales para uso alternativo a la madera como el compósito a base de madera. Estos se utilizan en aplicaciones tanto estructurales como no estructurales, que van desde paneles para cubiertas interiores como paneles para uso exterior, y en la construcción de mobiliario y estructuras en edificios. El elemento principal en estos compósitos es la fibra, esta se produce en diferentes tamaños y formas, por ejemplo: partículas, hojuelas, chapas, láminas, o maderas. Aun cuando estas tengan defectos, pueden ser utilizadas en la fabricación de compósitos, ya que los demás elementos ayudarán a mitigar estos defectos. En la mayoría de estos compósitos la unión se realiza térmicamente con resinas adhesivas, como fenol-formaldehído o urea-formaldehído, entre otras (Stark Nicole M, et. al. 2010).

1.3.1. Materiales compósitos con residuos agroindustriales

Šercer, et. al., (2009), afirma que recientemente ha ocurrido un incremento en el uso de compósitos reforzados con fibras naturales, debido a las ventajas de sus propiedades como ser suficientemente resistentes, de baja densidad, abundantes, no abrasivos, de bajo costo, renovables y biodegradables. El desarrollo de compósitos mediante el uso de residuos de la agricultura o agroindustria es actualmente el centro de atención en la fabricación de materiales. De hecho la utilización de estos residuos puede ser una ventaja para el medioambiente, la tecnología y consecuentemente para la economía (Šercer, Mladen, et. al., 2009).

Teniendo en cuenta la escasez y presión para reducir la dependencia de la madera, existe un gran interés en otros materiales renovables. El uso de subproductos agrícolas, tales como, cascarillas de café, cebada y arroz, no solo facilita un recurso natural renovable, sino que también genera un recurso no alimentario al desarrollo económico del cultivo y áreas rurales. El uso de agrofibras en otro sector potencial como la construcción y fabricación de mobiliario ha adquirido un principal interés en los países en desarrollo.

Los estudios desarrollados actualmente se enfocan en encontrar una medida alternativa de subproductos agrícolas para producir materiales para la construcción. Mediante la modificación en los parámetros de proceso y los agentes aglutinantes, se puede obtener una amplia variedad de compósitos basados en agro materiales, tales como materias primas y así poder sustituir la madera sólida para diferentes propósitos (Samson Ayele, Bekalo y Hans Wolf, Reinhardt, 2010).

1.4. Elementos del compuesto

En este apartado se describirán los elementos más importantes que forman el compuesto desarrollado en este proyecto. Los cuales son, para la formación de la matriz de geopolímero: el metacaolín y la ceniza volante (como fuentes de aluminosilicatos); como componente particulado de relleno en las matrices: cascarillas de cebada, café y arroz.

1.4.1. Metacaolín

El metacaolín es un material puzolánico, derivado de la calcinación de la arcilla caolinítica. La materia prima para la producción del metacaolín ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) es una arcilla mineral blanca y fina que ha sido usada tradicionalmente en la elaboración de porcelana. Se le da el nombre de calcinación a la activación térmica de la caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) ($500\text{-}800^\circ\text{C}$) que origina la pérdida de agua por deshidroxilación. La producción del metacaolín se ha encaminado mayormente al uso como material sustituto cementante o en puzolanas, con objeto de alcanzar una completa deshidroxilación sin sobre calentamiento. La caolinita para ser óptimamente transformada a Metacaolín requiere estar completamente tostada sin llegar a quemarse (Siddique, Rafat. 2008).

Entre las ventajas proporcionadas por este material se encuentran:

- Incremento de la resistencia a la compresión y flexión.
- Reducción de permeabilidad.
- Incremento en la resistencia a un ataque químico.
- Incremento de la durabilidad.
- Reducción de la reactividad sílica alcalina

Una de las características físicas presentes en el metacaolín es que el 99.9% es más fino que $16\ \mu\text{m}$, además de poseer un tamaño de partícula promedio de $3\ \mu\text{m}$. Su densidad aparente se halla entre el $0.3 - 0.4\ \text{g/cm}^3$, y su presentación es en polvo. La Tabla 1.1 se muestra la composición química comúnmente presentada por el metacaolín (Siddique, Rafat. 2008).

Tabla 1.1 Composición química típica del metacaolín (Siddique, Rafat. 2008).

Componentes	% en peso
SiO₂	51.52
Al₂O₃	40.18
Fe₂O₃	1.23
CaO	2.00
MgO	0.12
K₂O	0.53
SO₃	0.00
TiO₂	2.27
Na₂O	0.08
L.O.I.	2.01

En la producción de geopolímeros el metacaolín ha sido aplicado principalmente como un componente sólido para la producción de geopolímeros de alta resistencia.

El caolín activado térmicamente (metacaolín) es un material relativamente caro. Por consecuencia las áreas de aplicación de este material están restringidas por el costo y debido a la alta demanda de energía, el metacaolín posee un relativo impacto ambiental. Lo que convierte a estas dos características en desventajas en el uso de este material (Weill, M., et. al. 2007).

En el grupo de trabajo se ha empleado el metacaolín para la obtención de geopolímeros aplicados a la industria de la construcción, es por esto que se eligió como base del geopolímero desarrollado en esta tesis.

1.4.2. Ceniza volante

Desde que comenzó la combustión del carbón a gran escala para la generación de energía en 1920, millones de toneladas de ceniza y subproductos relacionados se han generado. La producción mundial actual de ceniza de carbón se estima en 600 millones de toneladas. La ceniza volante constituye 500 millones de toneladas de estas equivalentes al 75 - 80% del total de la ceniza producida. El uso actual de la ceniza en el mundo varía entre un mínimo de 3% y un máximo de 57%, sin embargo el promedio anual en el mundo asciende a un 16% (Weill, M., et. al., 2007).

La ceniza volante es generalmente de color gris, abrasiva, mayormente alcalina y refractaria por naturaleza. Se le clasifica como una puzolana, ya que estos son materiales silíceos o silíceo aluminosos que junto con el hidróxido de calcio y agua, forman productos cementosos a temperatura ambiente (M. Ahmaruzzaman, (2010).

Las propiedades geotécnicas de la ceniza volante como son: gravedad específica, permeabilidad, fricción angular interna y características de consolidación; la hacen adecuada para el uso en la construcción de caminos y diques, relleno estructural, entre otros. Además por su composición química relacionada al alto porcentaje de sílice (60-65%), alúmina (25-30%), magnetita, Fe_2O_3 (6-15%), le permiten su uso en la síntesis de la zeolita, alumbre y sílice precipitada.

También es utilizada como adsorbente gracias a sus características fisicoquímicas como densidad de masa, tamaño de partícula, porosidad, capacidad de retención de agua y área superficial. Desde el punto de vista económico podría ser utilizada como adsorbente de gas y en tratamientos de agua, debido a su bajo costo. En la literatura se encuentran algunas investigaciones de la ceniza volante para adsorción de contaminantes individuales en soluciones acuosas o en gases de combustión (M. Ahmaruzzaman, 2010).

La ceniza volante consiste de partículas finas en polvo predominantemente en forma esférica, ya sea en forma sólida o hueca y por naturaleza mayormente vítrea (amorfa). El peso específico de la ceniza volante se encuentra en los rangos de 2.1 a 3, mientras que el área superficial puede variar de 170 a $1000m^2/kg$. Su color puede variar de marrón a gris o negro, dependiendo de la cantidad de carbón sin quemarse en la ceniza.

El origen de la ceniza depende del tipo de carbón. Existen cuatro tipos de carbón: antracita, bituminoso, sub-bituminoso y lignito, cada uno difiere en valor calorífico, composición química, contenido de ceniza y origen geológico. Así mismo dará las propiedades químicas a la ceniza volante resultante de estos.

Los principales componentes de la ceniza volante de carbón bituminoso son: sílice, alúmina, óxido de hierro y calcio, con cantidades variables de carbono, de acuerdo a lo calculado por medio de la pérdida por calcinación (LOI = lost on ignition).

La ceniza volante del carbón de lignito y sub-bituminoso se caracteriza por una alta concentración de óxido de calcio y magnesio, así como bajos porcentajes de sílice y óxido de hierro, además del bajo contenido de carbono comparado con la ceniza volante de carbón bituminoso. Muy poco carbón de antracita es quemado en calderas útiles, por lo que hay pocas cantidades de ceniza volante de carbón de antracita (M. Ahmaruzzaman, 2010).

La ASTM - C618-05 categoriza a las puzolanas naturales y cenizas volantes para el uso en concreto en tres tipos:

- 1- Ceniza Volante Clase N: Materias primas o puzolanas naturales calcinadas, agregados, cenizas volcánicas y piedra pómez. Arcilla de caolín calcinado y pizarra laterita también entran en esta categoría de puzolanas.
- 2- Cenizas volantes Clase F: cenizas volantes que normalmente se produce por la quema de antracita o carbón bituminoso. Este tipo de ceniza volante exhibe propiedades puzolanas, pero rara vez propiedad de auto-endurecimiento.
- 3- Cenizas volantes Clase C: Las cenizas volantes que normalmente se produce a partir de carbón de lignito o sub-bituminoso son los únicos materiales incluidos en esta categoría. Este tipo de ceniza volante tiene ambas propiedades del cementante puzolánico y de grado variable. (La mayoría de las cenizas volantes de clase C contienen más del 15% de CaO. Sin embargo, algunas cenizas volantes de clase C puede contener tan sólo el 10% de CaO).

Por último la ceniza volante es un residuo de muy bajo costo, Ahmaruzzaman (2010), afirma que es un producto gratuito en algunas de las plantas donde se genera. Sin embargo en México puede tener un costo alrededor de \$30.00 m.n. ton⁻¹, convirtiéndolo en un material accesible,

disponible y de bajo costo, del que se pueden obtener mayores beneficios usándolo y así disminuir la contaminación ambiental ocasionada por su almacenamiento.

La ceniza volante será utilizada en este proyecto para la elaboración de una matriz de geopolímero y otra mezclada con el gel de sílice. Esta servirá de base para la mezcla de los residuos agroindustriales propuestos.

1.4.3. Residuos agroindustriales

Durante algunos procesos agroindustriales se generan subproductos o residuos y si ellos no son reciclados o procesados apropiadamente, generan diversos problemas ambientales. Algunos son quemados o vertidos en rellenos sanitarios produciendo una gran liberación de dióxido de carbono, contaminación de cursos de aguas, molestias por presencia de olores, proliferación de ratas, moscas y otros insectos, etc. Su eliminación supone un problema de gestión para las empresas productoras (Barragán Huerta, Blanca, et. al., 2008).

Residuos de cultivos de campo y/o subproductos agrícolas, tales como paja de cereales, tallos de maíz, paja de lino, mazorca de maíz, cáscara de arroz, bagazo, representan una fuente potencialmente valiosa de fibra que podría ser utilizado como un suplemento o podría ser utilizado como un sustituto directo de fibra de madera en la fabricación de materiales compuestos (Panthapulakkal, Suhara y Sain, Mohini, 2007).

La temperatura de procesamiento de los residuos agroindustriales es una limitante en el uso de estos, por encima del rango de 200 a 220 °C, los materiales lignocelulósicos se empiezan a degradar, promoviéndose la separación de la lignina con los consecuentes cambios sobre el compuesto como liberación de olores, fragilidad, entre otros (Tapia, Clotario, et. al. 2009).

1.4.3.1. Cascarilla de cebada

La cebada se encuentra entre los granos de cereales más comunes, sirve como uno de los principales alimentos saludables, alimentos para animales y recientemente en cultivos de cantidades mayores se utilizan para malteado. Además se utiliza en la fabricación de bebidas alcohólicas tales como cerveza y whisky. La cáscara o cascarilla de cebada es un residuo agro lignocelulósico, que representa aproximadamente el 20% de la cebada. Una pequeña parte de

la cáscara de la cebada se utiliza como alimento de ganado y como fertilizante. (Andrzej K., Bledzki, et. al., (2010).

Uno de los usos principales de la cebada es en la industria cervecera. El proceso de producción de cerveza utiliza como materias primas los carbohidratos solubles presentes en el grano de cebada, este se remoja, se germina de manera controlada y se seca convirtiéndose en malta. Posteriormente se macera con otros ingredientes hasta convertirse en mosto. Este se clarifica, se filtra y pasa a la sala de fermentación y gobierno donde adquiere las características propias de cada tipo de cerveza. El residuo sólido que queda después de la separación del mosto se denomina bagazo. Por cada 100 unidades de peso de malta se obtienen 60 unidades de bagazo húmedo (cascarilla) que se emplea como forraje de supervivencia para rumiantes, en su mayoría (Aguilar Rivera, N. y Canizales Leal, M. J., 2004).

Según la SAGARPA, la producción agrícola de cebada en el 2010 se estimó en 672,366 Ton aproximadamente, colocándose este grano dentro de los primeros cinco mayormente producidos en México. De acuerdo con Rivera, (2004), de esta producción se obtendrían 403,419 Ton aproximadamente de cascarilla.

Este residuo agroindustrial formará parte del composito de este estudio, como material de refuerzo agregado a las matrices geopoliméricas producidas.

1.4.3.2. Cascarilla de café

El café es una de las bebidas más consumidas actualmente, se estima en millones el consumo diario de este producto. Las cascaras y pulpa comprenden casi el 45% de la cereza o grano.

En el proceso seco del café, las cerezas se secan naturalmente (secado al sol) o artificialmente (en los hornos). Durante el descascarillado se remueven, el epicarpio, mesocarpio y endocarpio de la cereza de café para obtener la semilla.

En el procedimiento de elaboración húmeda los frutos son reducidos a pulpa, se fermentan, se lavan y se secan al sol o el horno (Samson Ayele, Bekalo y Hans Wolf, Reinhardt, 2010). El proceso de despulpado remueve el epicarpio y la mayor parte del mesocarpio, lo que resulta en la pulpa de café. Este proceso es usado casi en la totalidad de beneficios de café en México.

La producción estimada de pulpa de café en México es de 2 a 3 ton/ha por año, y sólo es aprovechada una parte de ella. Son pocas las aplicaciones que se le han dado a la pulpa de café; entre éstas se encuentran su empleo como combustible y fertilizante, como alimento para ganado o en la formación de composta (Pandey, A., et. al. 2000). Según la SAGARPA la producción de la cereza de café en el año 2010 fue de 781,016 Ha aproximadamente. Por lo que se estima un aproximado de 1,952,540 Ton en dicho año de cascarilla de café.

La cascarilla de café también forma parte de los residuos agroindustriales utilizados como refuerzo en la formación del composito propuesto en este trabajo.

1.4.3.3. Cascarilla de arroz

Otro residuo agrícola producido en grandes cantidades es la cascarilla de arroz. Como cualquier otro material lignocelulósico, contiene significantes cantidades de celulosa, hemicelulosa, y lignina. Sin embargo, la cascarilla de arroz a diferencia de otros residuos también contiene grandes cantidades de ceniza y sílice, que afectan en gran medida las propiedades de aplicación de este residuo (B. Ndazi, J. V. et. al., 2006).

La cascarilla de arroz tiene los mismos componentes básicos que la madera, pero en diferentes proporciones. Esta contiene 25-35% celulosa, 8-21% hemicelulosa, 26-31% lignina, 15-17% sílica amorfa y cera, y de 2-5% de otras sustancias solubles. Es por esto que se esperaría actúe igual que la madera en la fabricación de paneles particulados. Sin embargo, la sílica contenida puede ser un problema en la fabricación de los paneles a base de cascarilla de arroz (Ciannamea, Emiliano M, et. al., 2010).

La cascarilla de arroz es uno de los residuos agrícolas empleado potencialmente como relleno en materiales poliméricos, usados en la fabricación de compuestos para la sustitución de maderas (García, D, et. al., 2007). Se han obtenido materiales aglomerados resistentes al fuego, a la entrada de virus y bacterias, mediante el uso de esta cascarilla con aglomerantes poliméricos, en relaciones de peso de 85/15 cascarilla/polímero.

La producción de cascarilla de arroz se estima de 110 mil Ton por año (Gaceta UNAM Campus Juriquilla, 2009). Lo que hace también de este residuo agrícola un material disponible en grandes cantidades y a costos bajos.

Esta cascarilla será empleada como relleno en el material composito elaborado en este proyecto debido a que esté ha sido ya empleado en la fabricación de materiales semejantes, obteniendo resultados favorables.

Procedimiento

Este capítulo presenta el desarrollo experimental del proyecto para la obtención del compuesto deseado. Se describe la metodología empleada en la preparación de las matrices establecidas, el proceso de mezcla con los residuos agroindustriales elegidos y las pruebas aplicadas a estos compositos.

El proceso de obtención del compuesto se realizó bajo las siguientes etapas (Figura 2.1):

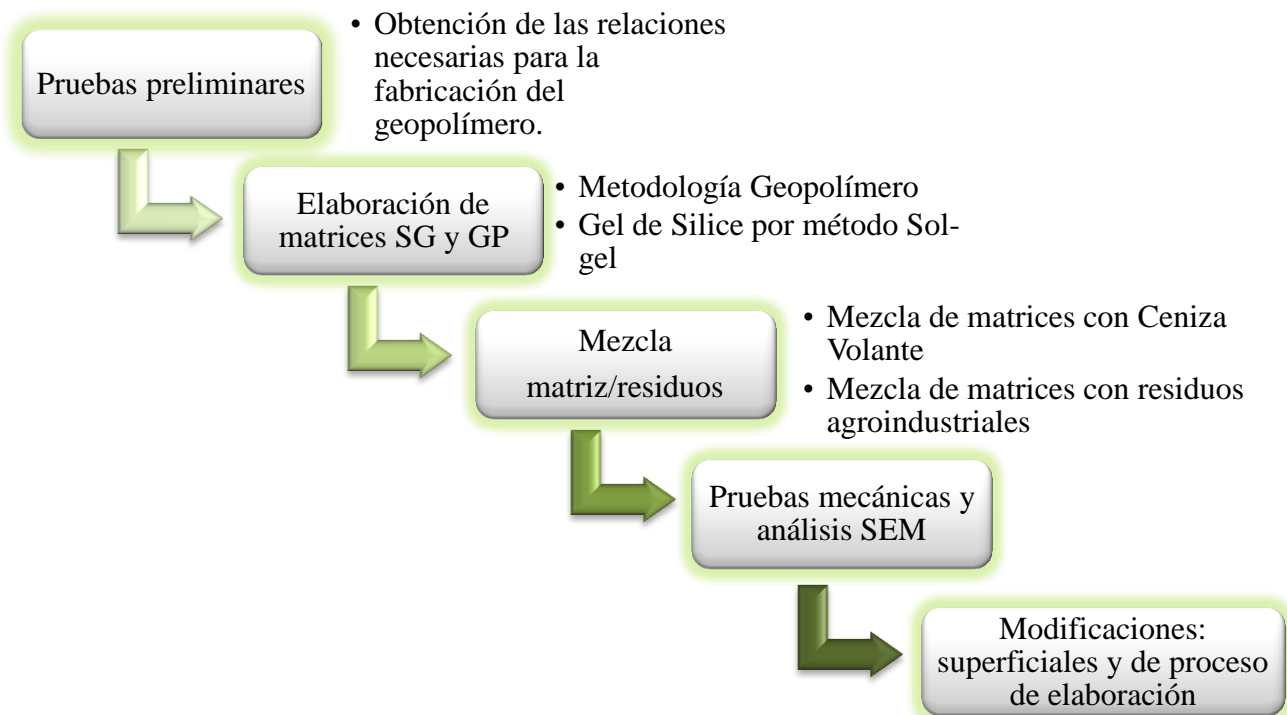


Figura 2.1 Etapas de desarrollo del compuesto

2.1. Pruebas preliminares

En el capítulo 1 se describió lo qué es y cómo se forma un geopolímero. De acuerdo a la metodología establecida para la fabricación del geopolímero (Provis, John L, et. al., 2007). (Figura 2.2.), se elaboraron diferentes relaciones de los elementos que constituyen el geopolímero, los cuales son:

Metacaolín, como fuente de aluminosilicatos y

Metasilicato, NaOH y agua, para formar la solución activadora alcalina.

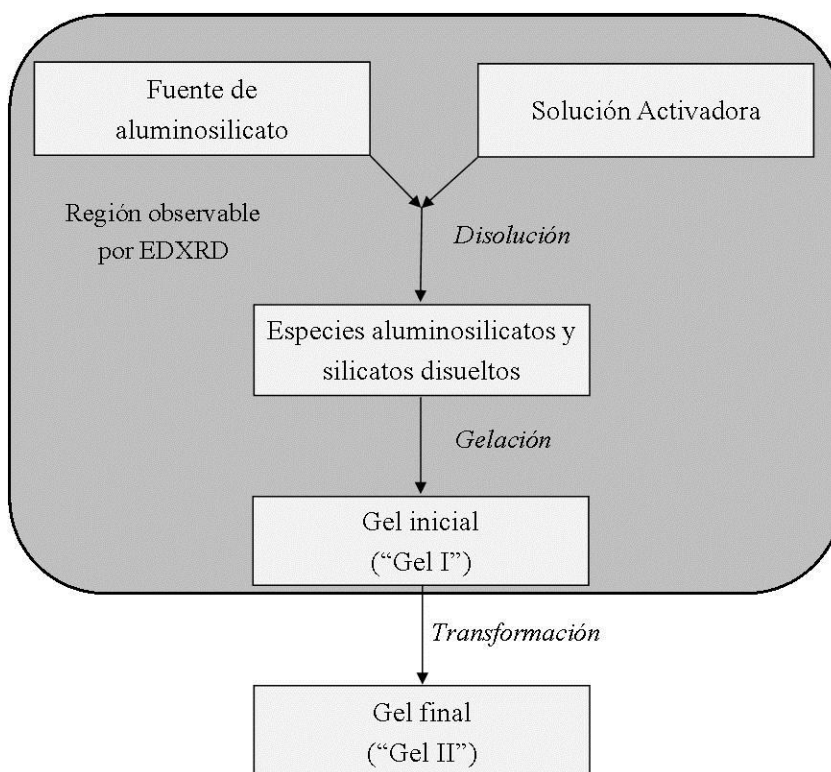


Figura 2.2 Metodología geopolimerización.

Se dispuso de dos tipos de metacaolín para esta experimentación, el primero comercializado por Basf Corporation y segundo por IMERYS Pigments & Additives Group.

De acuerdo a la literatura reportada, se realizó la mezcla mecánica de metacaolín de Basf Corporation, hidróxido de sodio (Aldrich), metasilicato (Silicatos y derivados) y agua destilada, según lo indica Muñiz, et. al. (2011).

Siguiendo el mismo procedimiento se preparó el geopolímero con el metacaolín Neogen 2000. Posterior a la mezcla se trataron térmicamente los geopolímeros a temperaturas entre 40 y 60°C por 2 h. Se dejó que la muestra continuara desprendiendo la humedad contenida a temperatura ambiente.

La tabla 2.1 especifica las características de las muestras realizadas en las pruebas preliminares, se observa el uso de diferentes proporciones de los elementos del geopolímero, así como del residuo agregado a la matriz. Se variaron los tiempos de curado y secado, además que algunas muestras se dejaron secar a temperatura ambiente.

De estas pruebas la muestra número 10 fue la que dio pauta para definir las proporciones a utilizar con las diferentes combinaciones de residuos y matrices definidas.

Tabla 2.1 Concentrado de pruebas preliminares.

No.	Fecha elaboración	Metasilicato g	Metacaolín g	H ₂ O g	NaOH g	Sílica gel g	Vibración min	Curado °C-hr	Secado °C-hr	Días de reposo	Residuo	g	Trat. térmico °C-hr
1	22.07.11	50.19	38.67 B	5.1	2.6	-	3	40-1	60-21	-	-	-	-
2	23.07.11	50.19	38.67 B	5.1	2.6	-	3	-	60-23	-	CV	4	-
3	23.07.11	50.19	38.67 B	5.1	2.6	-	3	-	60-23	-	Si coloidal escarcha	4	-
4	23.07.11	50.19	38.67 B	5.1	2.6	-	3	-	60-23	-	Si coloidal escarcha	4	-
5	23.07.11	50.19	38.67 B	5.1	2.6	-	3	-	60-23	-	-	-	-
6	13.09.11	50	37.67	10.1	2.7	-	3	40-2	60-24	7,20,57	CV	2	200-2
7	18.10.11	50	38	15	5	-	5	-	-	21	CA	1.5	150-2
8	2.12.11	-	45 B	41.5	5	19	-	-	60-2	38	CCA	10	-
9	2.12.11	-	45	41.5	5	19	-	-	60-2	38	CCA	10	-
10	2.12.11	-	45	41.5	5	19	-	-	-	38	CCE	10	-
11	16.12.11	38	38	15	3	-	5	-	60-23	31	CCA	3.8	200-2
12	16.12.11	38	38	15	3	-	5	-	60-23	31	CA	3.5	200-2
13	16.12.11	38	38	15	3	-	5	-	60-23	31	CCE	4.7	200-2
14	16.12.11	38	38	15	3	-	5	-	60-23	31	CV	3.8	200-2
15	16.12.11	38	38	15	3	-	5	-	60-23	-	-	-	-
16	16.12.11	38	38	15	3	-	5	-	60-23	-	-	10	-
17	16.01.12	6.5	21.5	20	5.5	-	-	-	60-17	-	CCE	2.5	-
18	16.01.12	-	CV 21.5	17	2.5	6.5	-	-	60-17	-	CCE	2.5	-
19	16.01.12	6.5	CV 21.5	17.5	2.5	-	-	-	60-17	-	CCE	2.5	-
20	16.01.12	-	21.5	17	2.5	6.5	-	-	60-17	-	CCE	2.5	-

Las muestras obtenidas variaron en el acabado final dependiendo de metacaolín utilizado, así como el residuo agregado. Se seleccionó la muestra de geopolímero con mayor resistencia y solidez al tacto, ya que esta permitiría realizar la mezcla con los residuos agroindustriales (Figura 2.3).



Figura 2.3 Muestras realizadas en las pruebas preliminares.

Como resultado de las pruebas se definió manejar el geopolímero descrito en el punto 2.2 matriz B de este capítulo (pg. 24), sin tratamiento térmico permitiéndole desprender la humedad a temperatura ambiente. Esto se debió a que el producto obtenido bajo estas condiciones, presentó mejor solidificación y menor pérdida de volumen (Figura 2.4).



Figura 2.4 a) y b) Geopolímero con cascarilla de arroz, seco a temperatura ambiente y adicional un tratamiento térmico. c) Geopolímero puro seco a temperatura ambiente sin tratamiento térmico.

De acuerdo con la literatura, el geopolímero ha mostrado propiedades mecánicas favorables al ser tratado térmicamente en la etapa de secado a 60°C (Muñiz Villarreal, M. S, et. al., 2011). En relación con lo anterior se estableció tratar térmicamente al composito elaborado con temperatura de 60°C, después de haber perdido humedad a temperatura ambiente hasta permitir el desmolde del composito.

2.2. Elaboración de matrices SG y GP

La matriz principal a estudiar en este trabajo es la constituida por un geopolímero con base de metacaolín. Adicional a esta matriz se realizaron pruebas con tres diferentes matrices adicionales, como se describe a continuación:

A. Matriz elaborada mediante el proceso Sol-gel, compuesta principalmente de SiO₂, la cual se indicó como SG.

A partir de una mezcla mecánica de los elementos mostrados en la Tabla 2.2 y siguiendo la metodología del proceso sol-gel, se formó el gel de sílice.

Tabla 2.2 Elementos de la matriz de SiO₂ por proceso Sol-gel (SG).

Componentes	Cantidad g
Sílice coloidal	1,176.47
Hidróxido de Sodio	80.00
Metasilicato	294.12
Agua	500.00

La relación de los componentes se basó en trabajos realizados anteriormente en el grupo de trabajo. Se mezclaron manualmente el metasilicato con la sílice coloidal en un vaso de precipitado hasta que se obtuvo una mezcla homogénea y espesa. A continuación se realizó la disolución del hidróxido en agua.

Una vez obtenida la mezcla de metasilicato y sílice se incorporó la solución activadora de hidróxido de sodio, se mezclaron manualmente hasta obtener un líquido uniforme, se introdujo un agitador magnético y se colocó sobre una placa de agitación, como se muestra en la Figura 2.5.

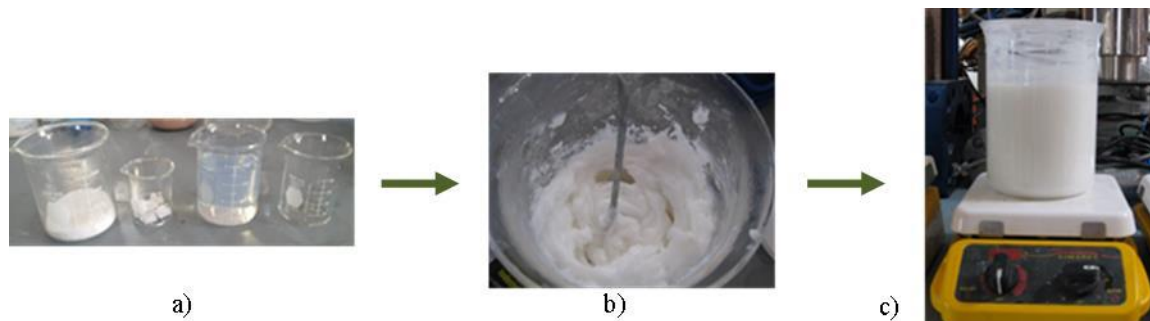


Figura 2.5 Proceso de elaboración de la matriz Sol-Gel. a) Elementos constituyentes, b) Mezcla de Metasilicato con Sílice coloidal y c) Agitación mecánica en placa de agitación.

La mezcla se dejó tapada con tela parafilm y continuó agitándose por 16 h en un agitador magnético (CIMAREC) a una velocidad constante promedio de 700rpm, en este momento la mezcla se tornó totalmente transparente y viscosa. Al estar en el punto deseado se retiró de la parrilla de agitación y se dejó en un lugar fresco, para su mezcla posterior con las cascarillas.

B. Matriz de geopolímero de base metacaolín. Se indicó como GP.

Para esta matriz se utilizaron los componentes de la Tabla 2.3 establecidos en las pruebas preliminares.

Tabla 2.3 Elementos de la matriz de geopolímero (GP).

Componente	Cantidad g
NaOH	110.43
Metacaolín	1,104.50
Metasilicato	466.38
H₂O	1,468.62

La elaboración del geopolímero se realizó de la siguiente forma:

Se mezcló en un recipiente el metasilicato con el metacaolín, los dos en forma de polvo. A continuación separadamente se mezcló el hidróxido de sodio con el agua. Una vez que el hidróxido se disolvió se vertió sobre la mezcla de los polvos, integrando los elementos con una pala metálica.

A medida que se realizaba la mezcla el material tomó una consistencia espesa y dura, haciendo difícil el manejo de este. Se continuó la incorporación del producto logrando una mezcla firme y fluida, como se muestra en la Figura 2.6.



Figura 2.6 Proceso de elaboración del geopolímero. a) Mezcla de Metasilicato y Metacaolín, b) Mezcla de NaOH + H₂O, c) Consistencia después de mezclar todos los componentes y d) Consistencia final del producto.

La matriz formada por el geopolímero se dejó reposar en un recipiente cerrado para su posterior mezcla con las cascarillas correspondientes.

C. Matriz de Sol-gel, geopolímero y ceniza volante. Se denominó SG/GP/CV.

Para esta matriz primero se elaboró el geopolímero sustituyéndose el metasilicato por el Sol-gel elaborado para la matriz SG (Figura 2.7). Los elementos empleados se describen en la Tabla 2.4

Tabla 2.4 Elementos de la matriz compuesta de Sol-gel de SiO₂ con GP, (SG/GP)

Componente	Cantidad g
Hidróxido de Sodio	110.43
Metacaolín	1,104.50
Sol-gel	466.38
Agua	1,468.62



Figura 2.7 a) Adición del Sol-gel al metacaolín. b) Producto final obtenido del geopolímero con Sol-gel como fuente de Si.

Una vez elaborado el geopolímero se dejó reposar en un recipiente cerrado. Posterior a 15 días se adicionó a este geopolímero la Ceniza Volante, para así conformar la matriz a la que se agregarían más tarde las cascarillas correspondientes.

D. Matriz de Ceniza Volante y Sol-gel. Se indicó como CV/SG.

El sol-gel utilizado en el caso de la matriz 1 fue la base para la elaboración de esta matriz, a esta se le adicionó la ceniza volante en las proporciones siguientes Tabla 2.5:

Tabla 2.5 Componentes de la matriz denominada CV/SG

Componente	Cantidad g
Sol-gel (Matriz 1)	300.00
Ceniza Volante	404.00



Figura 2.8 a) Sol-gel a base de Si (matriz 1). b) Adición de la Ceniza Volante. c) Producto final de la mezcla.

En la Figura 2.8 se pueden apreciar los materiales que se utilizaron para el desarrollo de la matriz constituida por Sol-gel y ceniza volante. Como se observa el producto final obtenido es muy líquido.

2.3. Mezcla matriz/residuos

La mezcla realizada con las cascarillas fue de forma manual y a temperatura ambiente, debido a la infraestructura con la que se contó, por lo que no se emplearon metodologías establecidas para la fabricación de composites con residuos agroindustriales.

En las pruebas preliminares se determinó que una relación en peso 80/20 Matriz/Cascarilla, permitió a la cascarilla integrarse totalmente en la matriz, para los tres tipos de cascarilla utilizados. El tamaño y forma en que están presentes las cascarillas afecta significativamente en el momento de hacer dicha mezcla. Por lo que la relación mencionada fue la seleccionada para formar los composites propuestos.

Las cascarillas utilizadas contaron con las siguientes características:

- *Cascarilla de arroz (Figura 2.9).*

Tamaño aproximado: 0.595 mm

Color: Café claro

Presentación en forma de polvo



Figura 2.9 Cascarilla de arroz.

Esta se adquirió a una procesadora de alimentos, ubicada en la ciudad de Guadalajara, Jalisco.

- *Cascarilla de café. (Figura 2.10).*

Tamaño aproximad: 2mm

Color: Café claro y oscuro

Presentación en forma de hojuela



Figura 2.10 Cascarilla de café

La cascarilla de café se adquirió con el proveedor Solo Café ubicado en Coatepec, Veracruz.

- *Cascarilla de cebada.* (Figura 2.11).

Tamaño aproximado: 2mm

Color: Café oscuro, dependiendo el origen.

Presentación en forma de grano



Figura 2.11 Cascarilla de Cebada

Esta cascarilla fue donada por parte de la empresa cervecera artesanal TORO, de la ciudad de Corregidora, Querétaro.

Una vez que las matrices se realizaron y se dejaron reaccionar, se continuó con incorporación de las tres cascarillas propuestas como se describe a continuación:

Las mezclas fueron colocadas en moldes plásticos cilíndricos con las siguientes dimensiones: 5 cm de diámetro por 10 cm de alto, como se muestra en la Figura 2.12. Se dejaron secar a

temperatura ambiente sobre una superficie seca y cubiertos por la parte de arriba. Se voltearon en el transcurso de los días para un secado más uniforme. Cuando dejaron de presentar humedad se sometieron a tratamiento térmico donde se terminó con el proceso de secado y reacción de la matriz.



Figura 2.12 Moldes 5cm \varnothing x 10cm para todas las muestras.

La matriz A se mezcló con las cascarillas al siguiente día de haber sido preparada. Se vertió en un recipiente 560g del sol-gel preparado y se agregó 140g de cascarilla de arroz. Se mezcló manualmente durante 10 min aproximadamente y se colocó la mezcla en los moldes cilíndricos, como se observa en la Figura 2.13.

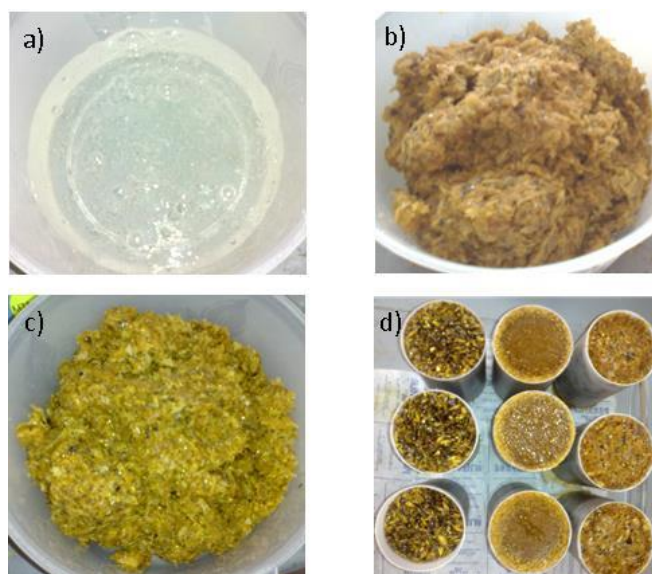


Figura 2.13 a) Matriz Sol-gel, b) Mezcla matriz sol-gel con cascarilla café, c) Mezcla matriz sol-gel con cascarilla de arroz, y d) Muestras de matriz sol-gel con las 3 cascarillas.

La matriz B se mezcló a los 11 días de haber sido preparado el geopolímero. Se permitió que el geopolímero hiciera reacción durante el secado y conservara humedad para poder ser mezclado con las cascarillas.

Se utilizaron 560 g de geopolímero y 140 g de cascarilla para hacer la mezcla. Se integraron los componentes en forma manual durante 10 min aproximadamente y se colocó la mezcla en cada uno de los moldes cilíndricos. Figura 2.14.



Figura 2.14 Muestras elaboradas de GP con las tres diferentes cascarillas.

La matriz C SG/GP/CV se mezcló a los 15 días de haberse elaborado el GP, ya que se necesitó que perdiera más humedad para que al ser mezclado con la ceniza volante la humedad aportada por esta, no afectara demasiado en lo sólido de la mezcla y se complicara con la adición de la cascarilla.

Nuevamente se mezclaron 560 g de geopolímero y 140 g de cascarilla. Se integraron cada una de las mezclas con las tres cascarillas manualmente, aproximadamente por 10 min. Se rellenaron los moldes cilíndricos y se dejaron secar bajo las mismas condiciones a temperatura ambiente que las demás muestras. Figura 2.15.



Figura 2.15 Muestras elaboradas con la matriz SG/GP/CV y las tres cascarillas diferentes.

La matriz D CV/SG se mezcló con las cascarillas a los 24 días de haber sido elaborado el sol-gel. Esto se realizó debido a la humedad presente en la CV. Se mezclaron 560 g de CV/SG y se agregaron 140 g de la cascarilla correspondiente. Se incorporaron las 3 mezclas manualmente por un tiempo de 10 min aproximadamente.

Se colocaron las mezclas en los moldes correspondientes y se dejaron secar a temperatura ambiente, volteándolos en el transcurso de los días para ayudar al composito a perder la humedad uniformemente. Figura 2.16



Figura 2.16 Muestras elaboradas con la matriz CV/SG y las tres cascarillas.

Se desmoldaron todas las muestras y sometieron a tratamiento térmico de 150°C por 2 horas en una mufla, para que terminaran de perder la humedad presente en cada muestra. Figura 2.17



Figura 2.17 Muestras desmoldadas y colocadas en la mufla para tratamiento térmico 150°C por 2 h.

De estas muestras se seleccionaron las mejor formadas para ser sometidas al ensayo de compresión y dureza.

Bajo los mismos procedimientos se elaboraron muestras rectangulares para realizar el ensayo de flexión, de acuerdo con la norma ASTM C947-99. Figura 2.18



Figura 2.18 Muestras elaboradas para ensayo de flexión.

2.4. Pruebas mecánicas y análisis SEM.

2.4.1. Pruebas mecánicas

2.4.1.1. Ensayo de compresión

Las muestras cilíndricas fueron sometidas a una fuerza y una velocidad de 2.5mm/min en una Máquina Universal Galdabini tipo 2 de 50 Ton Figura 2.19.



Figura 2.19 Máquina Universal con la que se llevó a cabo el ensayo de compresión.

El procesamiento de datos de la resistencia a la compresión se calculó con la fórmula:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad \text{Eq. 4}$$

Dónde: σ = Resistencia a la compresión

F = Fuerza máxima aplicada

A = Área axial de la muestra.

2.4.1.2. Determinación de dureza

El ensayo de dureza se utiliza para medir la resistencia de la superficie de un material a la penetración por un objeto duro (Donald R, Askeland et. al., 2004).

Las muestras cilíndricas utilizadas para el ensayo de compresión, se evaluaron con un Durómetro 8 Shore D, Travers tool Figura 2.20.



Figura 2.20 Durómetro portátil escala Shore D.

Se efectuaron mínimo de 6 mediciones por cada cara de los compositos, obteniendo después el valor promedio de estas mediciones.

2.4.1.3. Ensayo de flexión

Las muestras rectangulares fueron elaboradas para ser sometidas al ensayo de flexión en una Máquina Universal Tinius Olsen Figura 2.21.



Figura 2.21. Máquina Universal utilizada en ensayo de flexión.

Las muestras se elaboraron en base a la norma ASTM C947-99. El procesamiento de datos se hizo bajo las siguientes fórmulas:

Cálculo deformación:

$$r = 4.70 Dd/L^2 \quad \text{Eq. 5}$$

Dónde:

r = Deformación de la muestra

D = Desplazamiento de la muestra (mm)

d = Espesor de la muestra (mm)

L = Longitud de la muestra (mm)

Cálculo Modulo de elasticidad:

$$E_B = 0.21 L^3 m / bd^3 \quad \text{Eq. 6}$$

Dónde:

E_B = Módulo de elasticidad a flexión (GPa)

m = Pendiente inicial (N/mm)

b = ancho de la muestra (mm)

Cálculo esfuerzo:

$$S = PL / (bd^2) \quad \text{Eq. 7}$$

Dónde:

S = Esfuerzo (MPa)

P = Carga aplicada (N)

2.4.2. Análisis SEM

Se realizó el estudio de Microscopia electrónica de barrido SEM (por sus siglas en inglés) a los doce composites desarrollados, con la finalidad de analizar su morfología.

2.5. Modificaciones: Superficiales y de proceso de elaboración.

2.5.1. Modificaciones superficiales:

2.5.1.1. Método corona

Se propuso el uso de la técnica de descargas eléctricas (método corona) para la activación química de la superficie del geopolímero empleado como matriz. Esta se aplicó con las siguientes condiciones:

Aplicación de método corona + aplicación de geopolímero

Sin aplicación de método corona + aplicación de geopolímero

Geopolímero + aplicación de método corona en muestra seca

Geopolímero + aplicación de método corona en muestra húmeda

Esta prueba se hizo para saber si después de una modificación superficial por medio de descargas eléctricas, sobre la superficie del material a ser cubierto por el composite, muestra mejor adherencia a este o bien no hay cambios significativos.



Figura 2.22 Equipo Corona para aplicar descargas eléctricas.

El equipo manipulado para la aplicación de descargas eléctricas a las superficies de los compositos y a las cascarillas, fue el mostrado en la Figura 2.22, TantecV Est-electrical Surface Treatment HF.

2.5.1.2. Pintado de compositos.

Se pintó una muestra de cada una de las matrices de Sol-gel, Geopolímero, y Ceniza volante/Sol-gel, con objeto de saber si la pintura sería absorbida o no por el composito, y así representar una opción para dar un color de acabado diferente al composito. Se utilizaron pinturas vegetales, el color elegido fue terracota.

2.5.2. Modificación del proceso de elaboración de composito

2.5.2.1. Autoclave

Se elaboraron 4 muestras, las cuales se introdujeron en una autoclave (ALLAMERICAN Modelo 25X), donde se modificaron la presión y temperatura para la fabricación del composito. En la Tabla 2.6 se exponen las características de las muestras.

Tabla 2.6 Condiciones de la prueba en autoclave

Condición del geopolímero	Cascarilla de arroz	Tiempo (h) /Temperatura (°C)
Sólido - húmedo	Con cascarilla	4 / 120
Sólido - húmedo	Sin cascarilla	4 / 120
Componentes en polvo	Con cascarilla	4 / 120
Componentes en polvo	Sin cascarilla	4 / 120

2.5.2.2. Reactor de fluidos supercríticos

Se colocó el composito en el reactor de fluidos supercríticos y se desarrollaron las siguientes combinaciones de tratamientos para el secado del composito Tabla 2.7.

Tabla 2.7 Condiciones bajo las que se elaboraron las pruebas en el Reactor de fluidos supercríticos.

Geopolímero (%)	Cascarilla (%)	Desecante (%)	Temperatura °C	Presión (Psi)	Tiempo (min)	Condición
80	20	-	80	1000, 1100, 900	5	Para cada presión
100	-	-	80	1000, 1100, 900	5	Para cada presión
80	20	-	80	1000	15	Desfogue de CO ₂ cada 5 min, 3 veces
100	-	-	80	1000	15	Desfogue de CO ₂ cada 5 min, 3 veces
100	-	100, Etanol	80	1000	10	Etanol cubriendo totalmente la muestra
100	-	5, Sílica gel	80	1000	10	
100	-	5, sólido	80	1000	10	



Figura 2.23 Reactor de fluidos supercríticos, empleado en el proyecto.

El reactor de fluidos supercríticos (Rxtrol Jr) utilizado para estas pruebas se muestra en la Figura 2.23.

Análisis de resultados y discusión

De acuerdo a la experimentación preliminar realizada, se determinó que en la producción del geopolímero existen dos factores de gran importancia, que deben tomarse en cuenta, ya que estos proveerán gran parte de las propiedades mecánicas del material.

El primer factor es el secado, el moldeado que adquiere el material durante la pérdida de humedad, está directamente relacionado al molde donde la mezcla se haya vertido. Además, cuando el secado del geopolímero se realiza a temperatura ambiente, el molde deberá tener la mayor ventilación posible, o bien será necesario estar alternando la posición del geopolímero. Lo anterior con objeto de lograr un producto con una tamaño uniforme. En el caso de aplicar tratamiento térmico para el secado, temperaturas de aproximadamente 60°C han sido en las cuales el material alcanza mejores propiedades físicas, de acuerdo a la literatura.

El segundo factor lo componen la humedad y temperatura ambientales, ya que estas condiciones afectan la reacción de los elementos del composito. Cuando persisten bajas temperaturas y ambientes húmedos, la mezcla presenta mayor resistencia a la gelación por lo que requerirá mayor tiempo para solidificar, esto puede ir en orden de horas e incluso días.

3.1. Pruebas mecánicas y caracterización del composito obtenido.

Se procesaron las 12 combinaciones de los materiales (matrices: SG, GP, SG/GP/CV Y CV/SG, agregados: cascarilla de café, arroz y cebada) por triplicado. El secado afectó de manera significativa en las muestras obtenidas deformándolo e imposibilitando el uso de estas muestras para los diferentes ensayos.

3.1.1. Ensayo de resistencia a la compresión.

Se realizó el ensayo de resistencia a la compresión sobre una serie de doce muestras. De este ensayo en la matriz de SG se obtuvo la mejor resistencia a la compresión. La resistencia promedio obtenida en las muestras de SG fue de 1.92 N/mm^2 . Los resultados mostraron que la combinación con mejor resistencia a la compresión fue la compuesta con cascarilla de cebada. En este composito se alcanzó una resistencia de 3.49 N/mm^2 , un valor mayor al doble y triple del obtenido con respecto a las cascarillas de arroz y café, respectivamente.

Por otra parte, el promedio obtenido en las muestras elaboradas con la matriz de GP fue de 1.27 N/mm^2 . Siendo la de mayor resistencia a la compresión la obtenida con cascarilla de arroz con un valor de 2.51 N/mm^2 . La muestra con cascarilla de cebada obtuvo 1.10 N/mm^2 y la construida con cascarilla de café 0.20 N/mm^2 .

Los resultados del ensayo en las muestras formadas por GP/SG/CV revelaron un promedio 0.68 N/mm^2 . Cabe señalar que en estos compositos las muestras producidas con cascarilla de café no solidificaron suficientemente en las distintas ocasiones que se fabricaron. Por lo que no fue posible realizarles ningún tipo de ensayo. Los compositos elaborados con cascarilla de cebada alcanzaron una resistencia de 1.02 N/mm^2 y las referentes a la cascarilla de arroz lograron un valor de 0.34 N/mm^2 .

Por último, la combinación obtenida con CV/SG proporcionó un resultado promedio de resistencia a la compresión de 1.75 N/mm^2 . El ejemplar que presentó la resistencia más alta fue la elaborada con cascarilla de cebada 2.43 N/mm^2 , seguida por la cascarilla de arroz 2.11 N/mm^2 y la de café de 0.72 N/mm^2 , respectivamente. Los resultados anteriores se muestran en la Figura 3.1.

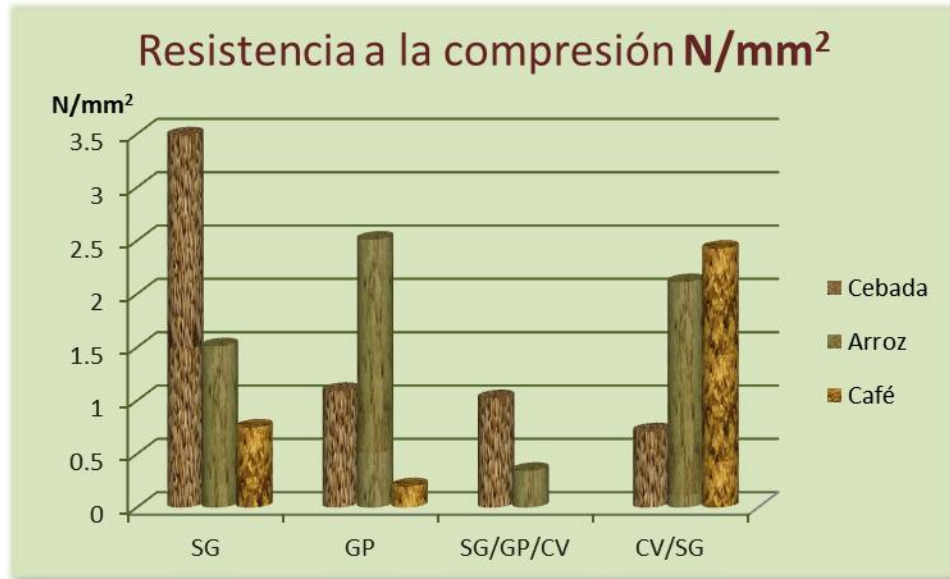


Figura 3.1. Ensayo de resistencia a la compresión realizada para 12 muestras.

Se observó que los ejemplares elaborados con cascarilla de cebada presentaron resultados satisfactorios en 3 de los 4 tipos de matrices (SG, SG/GP/CV y CV/SG), ya que tuvieron los valores más altos en comparación con los correspondientes a las otras dos cascarillas. Esto puede atribuirse a la forma granular de la cascarilla de cebada, ya que se asume que se logró un mayor contacto con la matriz en todas sus caras sirviendo como refuerzo en estas.

La cascarilla de arroz también exhibió propiedades favorables en cuanto a la resistencia a la compresión del material, nuevamente esto se le adjudicó a la forma de la cascarilla, que al contrario de la cascarilla de cebada, la de arroz es de partícula fina y pequeña. Lo que brinda mayor área superficial para mezclarse con la matriz y formó un producto mayormente resistente.

Por el contrario, con la cascarilla de café se obtuvieron los resultados más bajos en las 4 diferentes matrices, siendo nulo el resultado en la que se mezcló con la matriz de SG/GP/CV. Lo que proporciona limitaciones en el uso de esta cascarilla para formar composites.

Como mencioné anteriormente, la estructura geométrica que presentaron las cascarillas es otro factor que contribuye a mejorar las propiedades del composite desarrollado, dependiendo de las características deseadas para el material a formar.

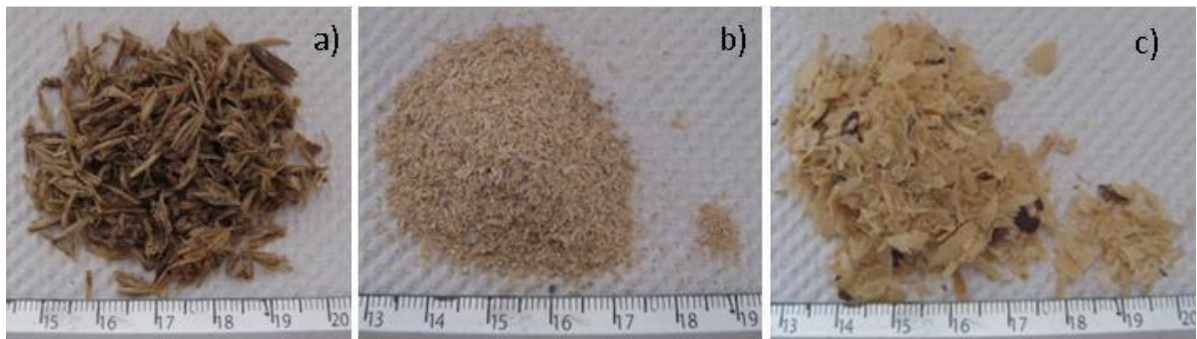


Figura 3.2. Estructura geométrica de las cascarillas: a) cascarilla de cebada en grano, b) cascarilla de arroz en polvo y c) cascarilla de café en hojuela.

De lo anterior se determina que la cascarilla de cebada Figura 3.2 a) soportó en algunos casos cargas superiores debido a que la cascarilla en forma granular es de mayor tamaño que las otras dos, esto favorece una cobertura de volumen más amplia en el composito. En el caso de la cascarilla de arroz Figura 3.2 b) al ser la partícula de menor tamaño, facilitó la compactación del material y por lo tanto obtuvo mejor resistencia a la compresión comparada con las otras dos cascarillas. Por el contrario la cascarilla de café (Figura 3.2 c) no presentó resistencias favorables en comparación con las otras dos cascarillas. Su estructura geométrica favoreció a la resistencia del composito cuando esta se evalúa en dirección perpendicular al acomodo de la hojuela, ya que en la misma dirección de esta, el compuesto no es capaz de soportar compresión.

En la Figura 3.3 pueden observarse las fracturas que presentaron los compositos elaborados con cascarilla de cebada.

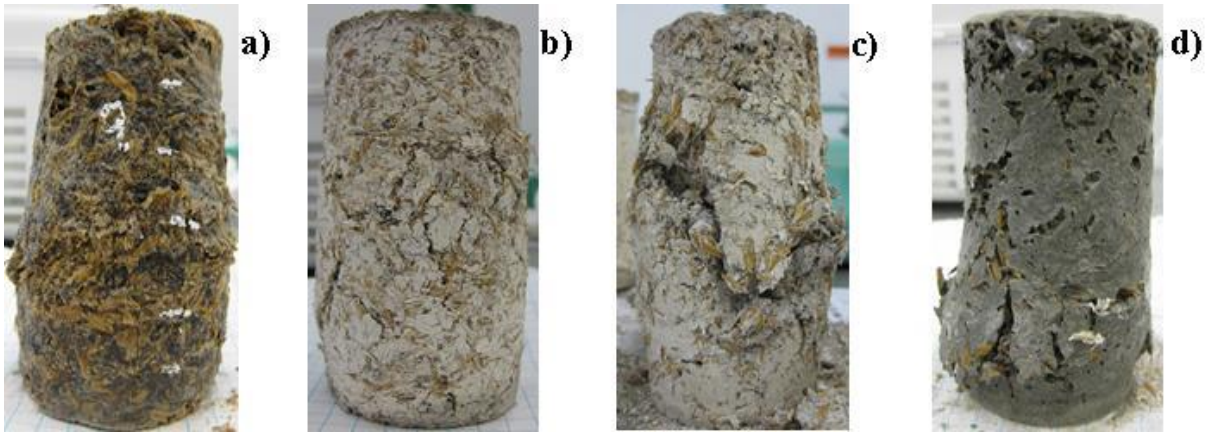


Figura 3.3 a) Matriz Sol-gel, b) Matriz Geopolímero, c) Matriz Geopolímero / Sol-gel / Ceniza volante, y d) Matriz Ceniza volante / Sol-gel.

En la Figura 3.4 se pueden observar las fracturas correspondientes a las muestras elaboradas con cascarilla de arroz.

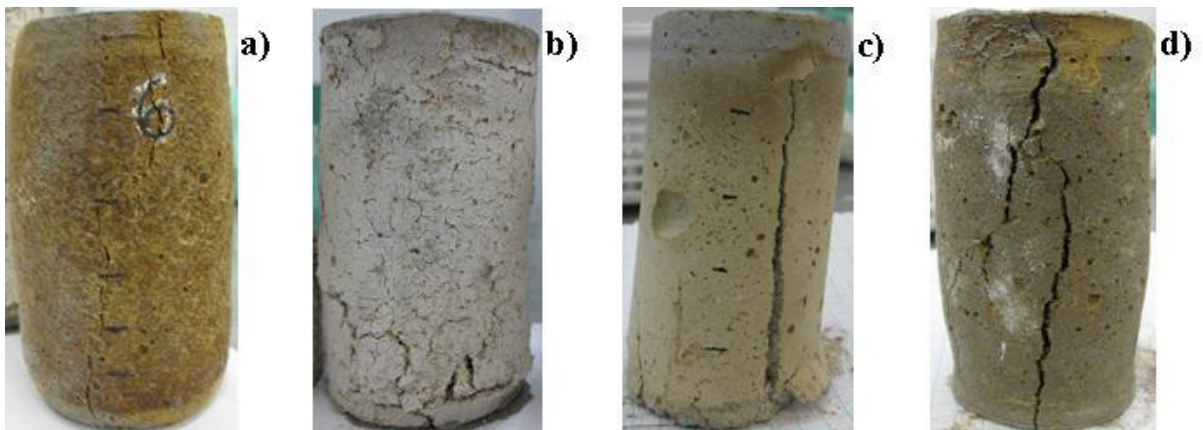


Figura 3.4 a) Matriz Sol-gel, b) Matriz Geopolímero, c) Matriz Geopolímero / Sol-gel / Ceniza volante, y d) Matriz Ceniza volante / Sol-gel

En la Figura 3.5 se observan las fracturas que se presentaron en las muestras elaboradas con cascarilla de café, así mismo se observa como esta cascarilla se distribuye en el composito formando capas alineadas de la cascarilla a).

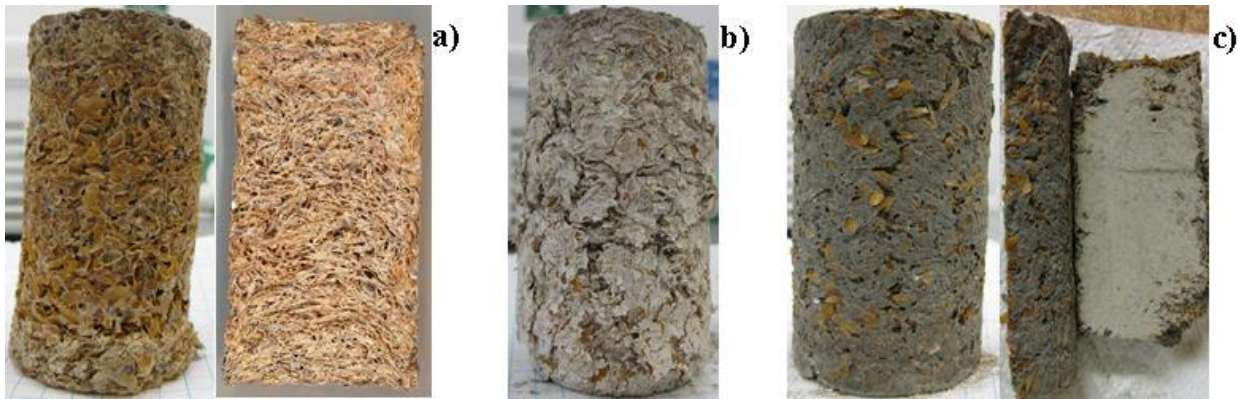


Figura 3.5. a) Matriz Sol-gel, b) Matriz Geopolímero, c) Matriz Ceniza volante / Sol-gel

3.1.2. Determinación de dureza.

Se realizaron ensayos de dureza en las mismas muestras que se probaron resistencias a la compresión. Los resultados obtenidos de este ensayo fueron los siguientes:

Se observó que el composito a base de GP presentó una dureza mayor en comparación con las otras 3 matrices y además para los tres casos diferentes de cascarilla. Se alcanzó la dureza más alta en la combinación proveniente de esta matriz con la cascarilla de café, siendo esta también la más alta de las doce combinaciones elaboradas en este proyecto. Figura 3.6.

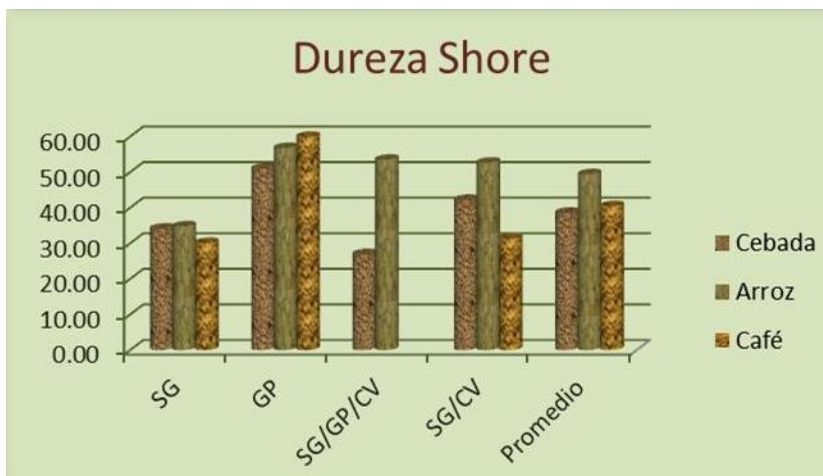


Figura 3.6 Ensayo de dureza escala Shore D efectuada en todas las muestras sometidas a compresión.

El valor de dureza obtenido en los compositos a base de SG fue similar en los tres tipos de cascarilla. Lo que indica que la matriz es la que proporciona esta propiedad y la forma de la cascarilla no tiene un efecto significativo como lo fue en el caso del ensayo de resistencia a la compresión.

Los compositos elaborados con la matriz de SG/GP/CV mostraron una diferencia notable entre los valores obtenidos de dureza con la cascarilla de cebada y arroz, proporcionando una mejor propiedad al elaborado con cascarilla de arroz.

En el caso de la matriz de CV/SG la cascarilla de cebada y arroz presentaron una mínima diferencia, en comparación con la cascarilla de café. Para esta matriz la cascarilla de café mostró un valor muy similar al obtenido con la matriz de SG, representando los valores más bajos obtenidos de las tres matrices.

De acuerdo a la Figura 3.6 se observó que los compositos formados con la matriz GP presentaron mejores valores de dureza, esto puede deberse a la combinación del SiO_2 con el AlO_2 , ya que estos compuestos se usan en la fabricación de materiales duros, sin embargo son frágiles para soportar cargas y es por esto que los resultados en el ensayo de compresión fueron bajos para esta matriz.

Lo mismo ocurre con los formados con CV/SG, también se encuentra presente el AlO_2 y SiO_2 en esta matriz, proporcionando dureza al composito formado. Caso contrario ocurre con los

formados con SG, debido a la ausencia de AlO_2 en esta matriz, el material presenta menor dureza.

Los valores de dureza obtenidos en este ensayo pueden ser comparados de acuerdo a la Figura 3.7 con la dureza que presenta un tacón de zapato, esto para los valores obtenidos más bajos. Los valores obtenidos más altos pueden ser comparados con la dureza de la llanta de un carro de supermercado.



Figura 3.7 Equivalencias de la escala Shore D.

3.1.3. Ensayo de flexión

La matriz elaborada con la composición de Sol-gel/Geopolímero/Ceniza Volante, no solidificó adecuadamente y no fueron ensayados los especímenes correspondientes. Debido a lo anterior sólo se ensayaron las muestras elaboradas con la matriz de Sol-gel, geopolímero y Ceniza Volante/Sol-gel, con las mezcla de las cascarillas de arroz, café y cebada para cada una de las matrices.

Para efecto de comparación se elaboraron muestras con matrices de compuestos orgánicos: *Urea* y *PVA* (acetato de polivinilo), con las combinaciones de las tres cascarillas utilizadas anteriormente: arroz, café y cebada.

En la Tabla 3.1 se presenta el resumen de los valores obtenidos en el ensayo de flexión para cada una de las muestras.

Tabla 3.1 Valores obtenidos en ensayo de flexión. NE = Muestra no ensayada, NO = Valor no obtenido.

Matriz	Cascarilla	Esfuerzo de Cedencia (MPa)	Deformación de cedencia (mm/mm)	Esfuerzo último (MPa)	Deformación última (mm/mm)	Módulo Elástico (GPa)
Urea	Café	0.194	0.0013	0.862	0.0118	0.110
Urea	Cebada	0.861	0.0068	1.936	0.0358	0.153
Urea	Arroz	0.655	0.0066	1.746	0.0436	0.097
PVA	Café	0.201	0.0035	1.004	0.0427	0.037
PVA	Cebada	2.050	0.0028	2.523	0.0050	1.003
PVA	Arroz	NE	NE	NE	NE	NE
Sol-Gel	Café	0.330	0.0018	0.661	0.0053	0.188
Sol-Gel	Cebada	1.549	0.0005	2.633	0.0012	3.259
Sol-Gel	Arroz	0.772	0.0011	1.404	0.0039	0.773
Ceniza Volante/Sol-gel	Arroz	0.926	0.0001	5.250	0.0007	7.595
Ceniza Volante/Sol-gel	Café	0.929	0.0005	1.858	0.0013	1.697
Ceniza Volante/Sol-gel	Cebada	0.647	0.0005	1.812	0.0016	1.166
Geopolímero	Café	NO	NO	0.196	0.0023	NO
Geopolímero	Cebada	0.858	0.0009	1.288	0.0014	0.904
Geopolímero	Arroz	1.099	0.0005	2.857	0.0015	2.374

Hay que recordar que los cerámicos son materiales con tenacidad mecánica limitada, los resultados obtenidos en este ensayo lo demuestran.

Para el caso de las muestras elaboradas con la matriz de Sol-gel, se obtuvo que el material con mejor esfuerzo de cedencia y módulo elástico fue el combinado con la cascarilla de cebada.

Este sobrepasa los valores obtenidos para las otras dos combinaciones en proporciones mínimas del 50% para ambos casos.

Para la matriz formada por Sol-gel/Ceniza Volante la combinación con café proporcionó mejor esfuerzo de cedencia en el composito, sin embargo el valor más alto para el módulo elástico lo presentó la combinación con Arroz. Por lo que el esfuerzo soportado por esta combinación fue superior a los 5 MPa. Y el módulo de elasticidad que presentó fue de 7.595 GPa, siendo este el más elevado de todas las muestras ensayadas.

En el caso de la matriz de Geopolímero la combinación con mayor esfuerzo de cedencia soportado por la muestra y el módulo de elasticidad, fue el de la combinación con cascarilla de arroz. Para esta matriz en la combinación con cascarilla de café no fue posible calcular los esfuerzos, ya que el material se fracturó inmediatamente.

En las gráficas correspondientes a las Figuras 3.8 - 3.14 se observan los comportamientos de los diferentes compositos sometidos a un cargas de flexión.

En la 3.8 y 3.9 (Aglomerantes orgánicos) se observan valores más altos para la cascarilla de Cebada y un comportamiento lineal para el caso de la cascarilla de Café. En el ensayo de estas matrices se observó que *la probeta* no se fracturó y al retirar la carga el material regresó a su estado original. Se observa que la probeta se comportó elásticamente con grandes deflexiones, no apreciándose un comportamiento frágil hasta ese estado de carga. Esto se debe al compuesto orgánico utilizado en la probeta, ya que la *UREA* y el *PVA* son empleados en la fabricación de adhesivos y son compuestos elásticos. Figura 3.10 y 3.11.

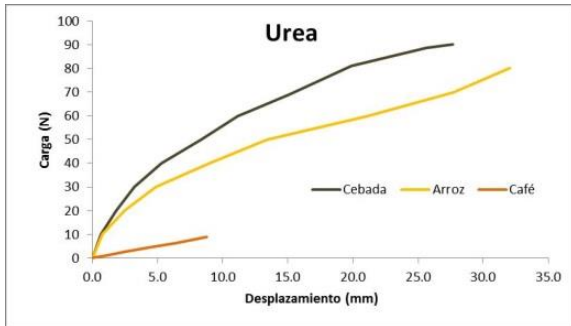


Figura 3.8 Gráfica carga desplazamiento compuesto matriz urea 20% cascarilla 80%

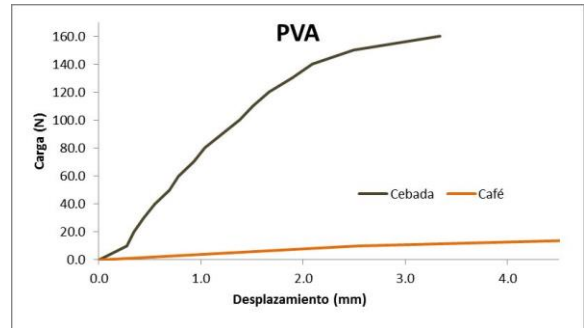


Figura 3.9 Gráfica carga desplazamiento compuesto matriz PVA 20% cascarilla 80%



Figura 3.10 Flexión UREA. a) Urea – Cascarilla de Café, b) Urea – Cascarilla de Cebada y c) Urea – Cascarilla de arroz.



Figura 3.11 Flexión PVA. a) PVA – Cascarilla de Café y b) PVA – Cascarilla de cebada.

En la se Figura 3.12, 3.13 y 3.14 se exponen las gráficas correspondientes a las matrices de SG, GP y CV/SG. En las gráficas esfuerzo-deformación correspondiente a la Figura 3.12 se

distinguen comportamientos similares para los tres tipos de cascarilla, sin embargo los puntos de cedencia son valores bajos para estas matrices, confirmándose que la resistencia a la tensión de las matrices cerámicas es baja. En la Figura 3.15 se aprecian las fracturas de las probetas en cada caso.

En cuestión a los especímenes con matriz geopolimérica y cascarilla de arroz la resistencia es más alta en comparación con las demás cascarillas. Esto puede atribuirse al tamaño de la partícula, ya que presenta mejor interacción con la matriz geopolimérica. Sin embargo, desde valores pequeños la probeta presentó fracturas y resistió más carga para fracturarse totalmente. En la figura 3.16 se observan las fracturas y momentos antes de ocurrir en cada una de las probetas.

En la cascarilla de cebada se presentó un comportamiento más uniforme, sin lograr valores altos debido a las características cerámicas de la matriz.

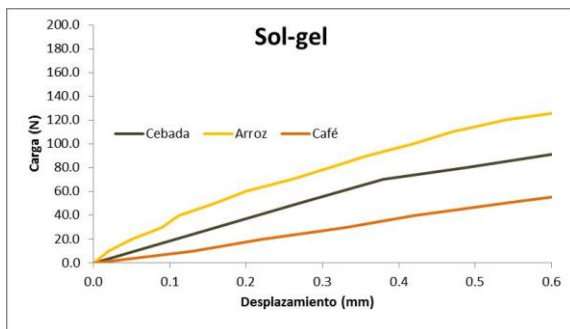


Figura 3.12 Gráfica carga desplazamiento compuesto matriz Sol-gel 80% cascarilla 20%

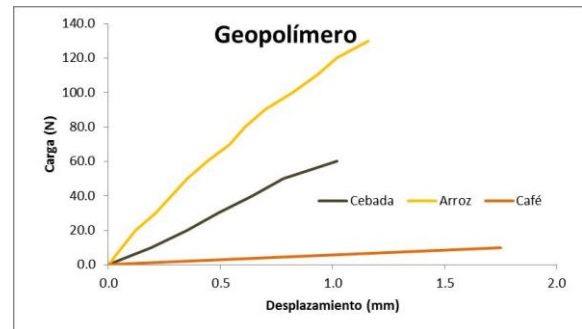


Figura 3.13 Gráfica carga desplazamiento compuesto matriz Geopolímero 80% cascarilla 20%

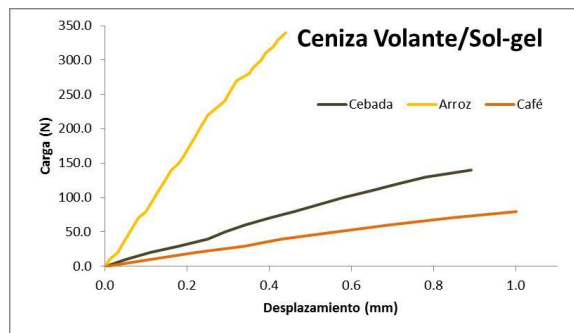


Figura 3.14 Gráfica carga desplazamiento compuesto matriz Sol-gel – Ceniza Volante 80% cascarilla 20%

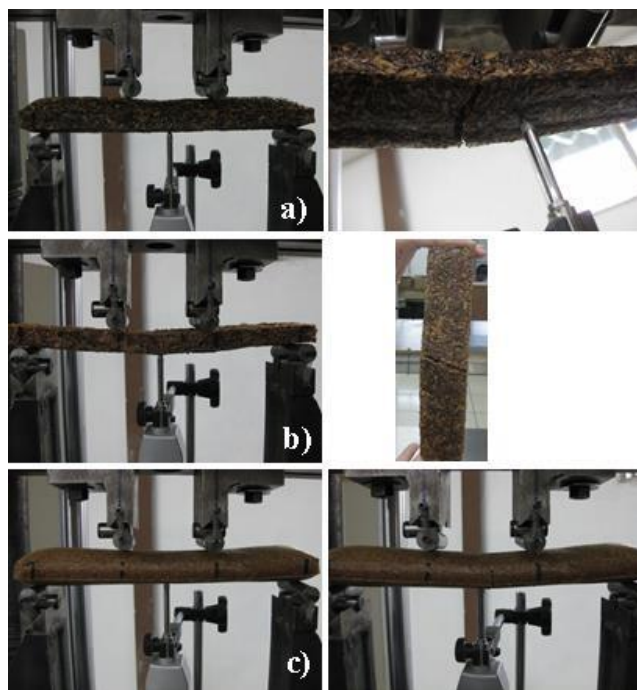


Figura 3.15 Sol-gel. a) Sol-gel – Cascarilla de Cebada, b) Sol-gel – Cascarilla de café y c) Sol-gel – Cascarilla de arroz

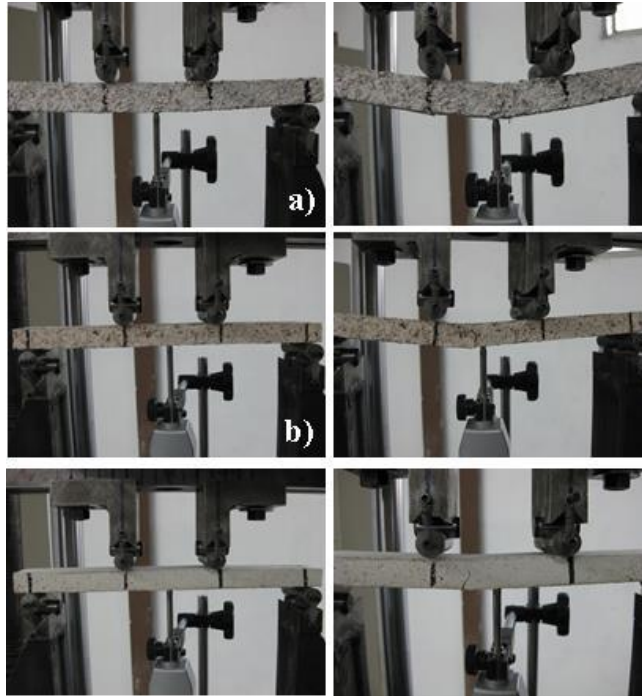


Figura 3.16 Flexión GP. a) GP – Cascarella de Café, b) GP – Cascarella de cebada y c) GP – Cascarella de arroz

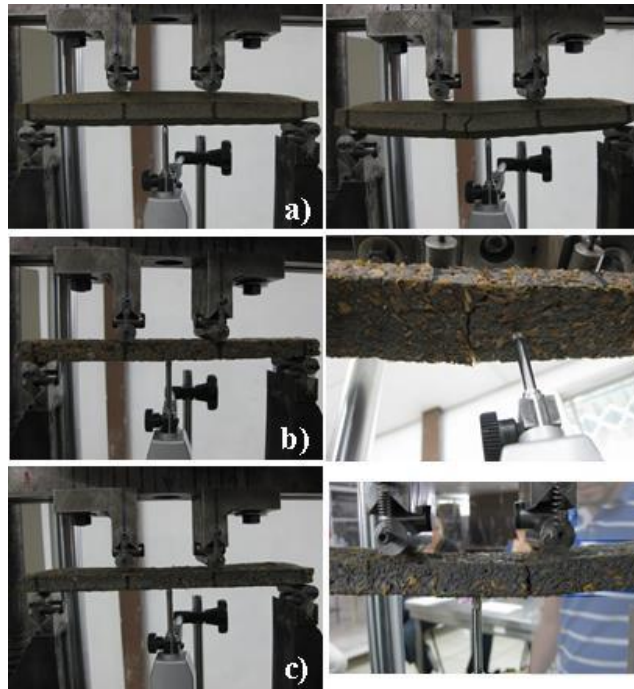


Figura 3.17 Flexión CV SG. a) CV/SG – Cascarella de arroz, b) CV/SG – Cascarella de Café y c) CV/SG – Cascarella de cebada.

Para el caso de la Figura 3.15 nuevamente el mejor comportamiento se observa en la muestra con cascarilla de arroz, ya que está por encima del doble del valor obtenido para las otras dos cascarillas. Las fracturas y momentos anteriores a estas se observan en la Figura 3.17.

3.1.4. Análisis Microscopía electrónica de barrido MEB (SEM)

Se analizó la morfología superficial de los doce compositos desarrollados, por medio de microscopía electrónica de barrido MEB. En las siguientes figuras se presentan las micrografías obtenidas.

En la Figura 3.18 correspondiente a las muestras con la matriz de Sol-Gel se observan las imágenes obtenidas para los tres tipos de cascarilla. En las imágenes obtenidas a 10 μ m correspondientes a la cascarilla de arroz y café se observa una superficie homogénea con grietas continuas. Las microestructuras formadas semejantes a agujas se asocian al sodio contenido en estos compuestos, dado que está siendo expulsado mediante la evaporación del agua arrastrando las sales solubles presentes, este efecto se conoce como eflorescencia salina. De acuerdo a la imagen b) se observa una parte de la matriz y una parte de la cascarilla de café, lo que manifiesta que esta no queda cubierta totalmente por la matriz tratada. En la imagen c) se observa la estructura de la cascarilla de cebada, que en algunos fragmentos del composito no quedo cubierta por la matriz.

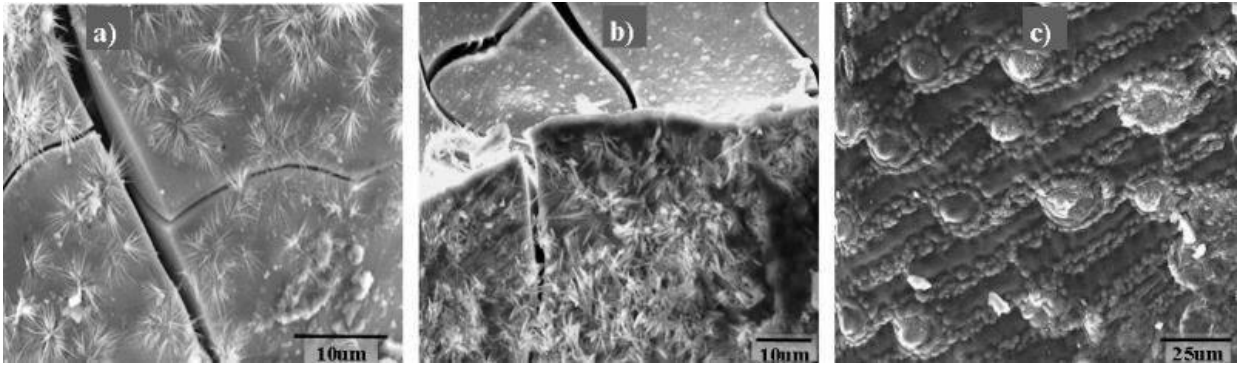


Figura 3.18 Matriz Sol-gel con: a) Cascarilla de Arroz 2000x, b) Cascarilla de café 2000x y c) Cascarilla de Cebada 1000x.

En la Figura 3.19 se observa una superficie mayormente porosa y no homogénea en los tres casos diferentes de cascarillas, esto se atribuye al carácter vítreo de los silicatos y aluminatos presentes en el geopolímero. En el caso de la cascarilla de café b), se detectan pequeños picos, los cuales se asocian nuevamente al efecto de eflorescencia. La figura c) muestra la parte donde la cascarilla se une con la matriz, cubriendo las cavidades que la cascarilla de cebada presenta en su estructura.

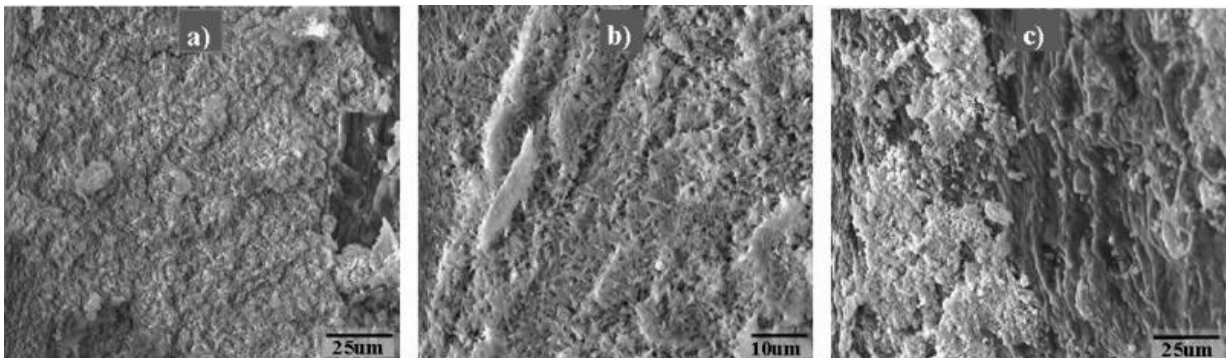


Figura 3.19 Matriz GP con: a) Cascarilla de Arroz 1000x, b) Cascarilla de café 2000x y c) Cascarilla de Cebada 1000x

Para el caso de la matriz compuesta por Sol-gel – Geopolímero – Ceniza Volante los materiales reaccionaron en su totalidad, lo que representa una superficie homogénea y menos porosa que en los casos anteriores. Los compuestos con cascarilla de arroz (Figura 3.20 a) se componen por poros en dimensiones promedio de 10 µm, los cuales están cubiertos

parcialmente por la matriz. Para la cascarilla de café, la matriz se percibe homogénea y en el caso de la cascarilla de cebada c) esta no queda cubierta en su totalidad por la matriz.

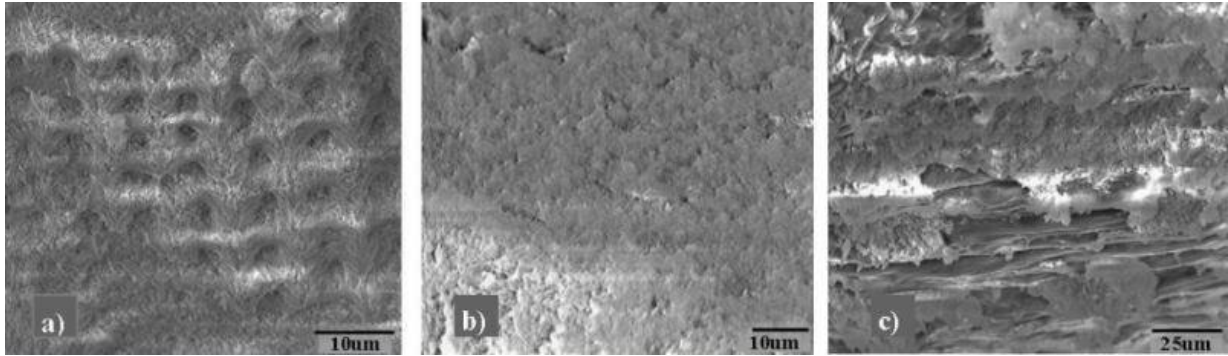


Figura 3.20 Matriz Sol-gel – Geopolímero – Ceniza Volante con: Cascarilla de arroz 300x, b) Cascarilla de Café 2000x y c) Cascarilla de Cebada 1000x.

La matriz consistente de Ceniza Volante – Sol-gel (Figura 3.21) presenta una superficie más sólida en el caso de la cascarilla de café, similar a la obtenida en la matriz de Sol-gel. Referente a las cascarillas de arroz y cebada, se distingue material aún sin reaccionar. Estas esferas pueden asociarse a la ceniza volante, por su forma esférica. Al elaborarse la mezcla con solución activadora de concentración más alta la ceniza volante reaccionará mayormente. En la micrografía b) y c) nuevamente se observa el efecto de efluorescencia en el espécimen.

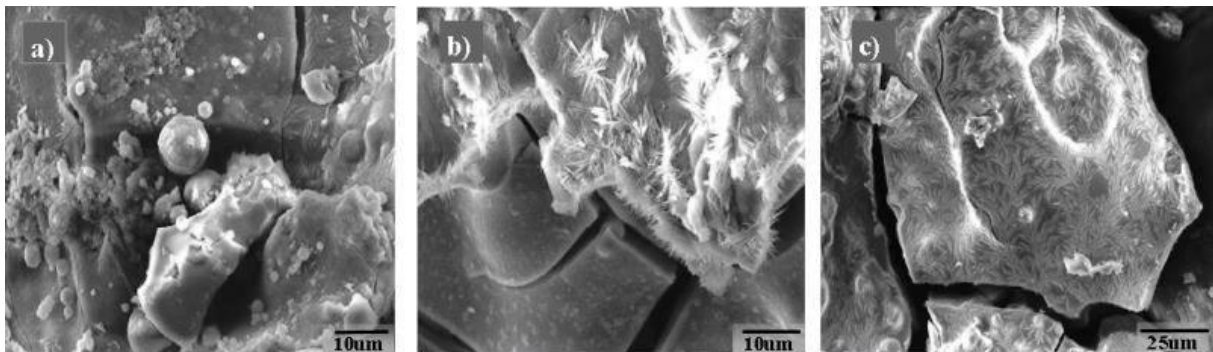


Figura 3.21 Matriz de Sol-gel – Ceniza Volante con: a) Cascarilla de arroz 2000x, b) Cascarilla de café 2000x y c) Cascarilla de cebada 1000x.

3.2. Modificación superficial

3.2.1. Método corona

Sobre cascarillas

Se aplicó una gota de colorante líquido sobre las superficies tratadas con el método corona y se observó que hubo mayor área cubierta por el colorante, comparada con las superficies que no tuvieron tratamiento. Se puede asumir que las superficies tratadas con método corona serán favorables para el uso de tratamientos hidrofílicos y desfavorables para el caso de los hidrofóbicos. La superficie tratada antes de la aplicación de estos recubrimientos, es modificada superficialmente ocasionando una menor adherencia del recubrimiento.

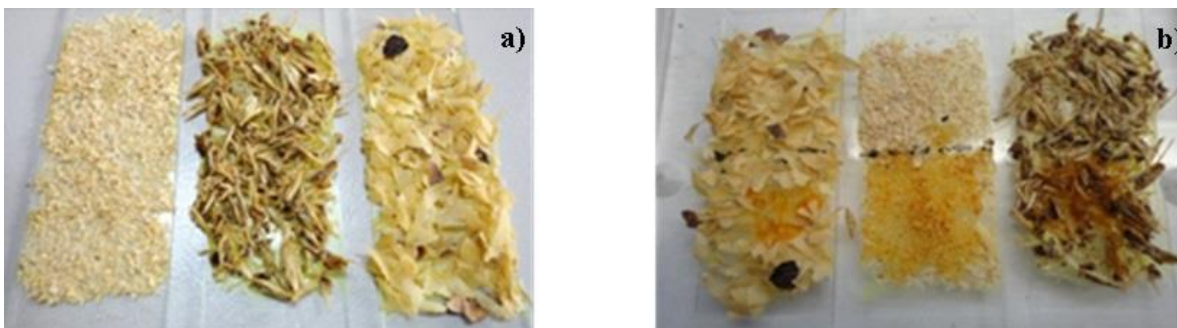


Figura 3.22 a) Cascarilla de arroz, cebada y café sin aplicación de método corona. b) Cascarilla de café, arroz y cebada con y sin aplicación de método corona.

En la Figura 3.22 se observa la diferencia entre las superficies sin la aplicación de descargas eléctricas por medio del método corona y las superficies resultantes de la aplicación de este método. Las áreas tratadas poseen mejor adherencia del colorante colocado, ya que al recibir descargas eléctricas su ángulo de contacto aumenta, proporcionando a las superficies una mejor adherencia de materiales hidrofílicos.



Figura 3.23 Cascarilla de arroz con tratamiento y sin tratamiento corona (respectivamente), con colorante en la superficie.

En la Figura 3.23 se muestra la superficie con y sin tratamiento de descargas eléctricas. El ángulo de contacto de 180° se observa en la superficie tratada y en el área sin tratamiento el ángulo interno era de 49° y el externo de 131° aproximadamente, notándolo con gota naranja.

La modificación superficial facilita el uso de recubrimientos sobre el compuesto que bien pueden ser empleados como acabado final o como sellado del material. Evitando con estos el desarrollo de microorganismos o la penetración de humedad del medio ambiente. Lo que proporciona diversidad de usos del compuesto.

Sobre geopolímero

Adicional a las cascarillas se hizo una prueba con la aplicación del geopolímero sobre una piedra de cantera rosa, alternando tratamiento corona con la aplicación del geopolímero, como se detalló en la metodología.



Figura 3.24 Cantera rosa con adición de geopolímero y aplicación de método corona.

El mejor resultado se obtuvo en la aplicación del geopolímero a la cantera rosa, posteriormente se aplicó el Método Corona sobre el geopolímero aún húmedo y este no se desprendió de la piedra (Figura 3.24). Las descargas eléctricas le ayudaron al geopolímero a secarse y adherirse a la cantera. Comparando con los demás experimentos esta muestra es la que presentó mejor resultado, ya que en los otros casos el geopolímero no pudo permanecer adherido a la cantera. De nuevo se confirma que la aplicación de descargas eléctricas sobre el geopolímero, amplía la gama de usos del geopolímero, así como acabados deseados de este material.

3.2.2. Pintado de compositos

Se consiguió la apariencia más semejante a una madera natural con los compositos formados con la matriz de Sol-Gel, especialmente con los compositos formados con cascarilla de arroz-

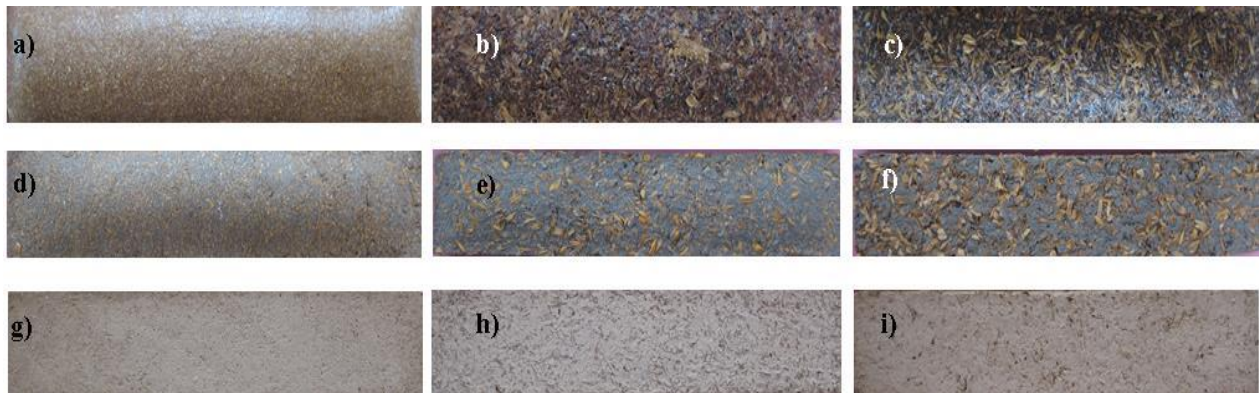


Figura 3.25 a) SG-C. Arroz, b) SG-C. Café, c) SG-C. Cebada, d) SG/CV-C. Arroz, e) SG/CV-C. Café, f) SG/CV-C. Cebada, g) GP-C. Arroz, h) GP-C. Café, i) GP-C. Cebada.

La estructura geométrica de la cascarilla de arroz facilita una apariencia de madera natural al material. Los fabricados con cascarilla de café y cebada presentan un color semejante a la madera, la textura de las fibras en estos casos hace que el compuesto parezca elaborado con aserrín b) y c).

Una característica presentada como ventaja en los compositos formados con GP es que, estos pueden ser teñidos y dar el tono del acabado a elección del usuario. Al ser un material de color

blanco permite que el color se conciba con mayor facilidad que un material oscuro. Obteniendo con esto un material que no limita el uso por su acabado final. Esto además permite que el compuesto pueda ser pintado en color semejante a la madera de preferencia del usuario. Figura 3.26 a).

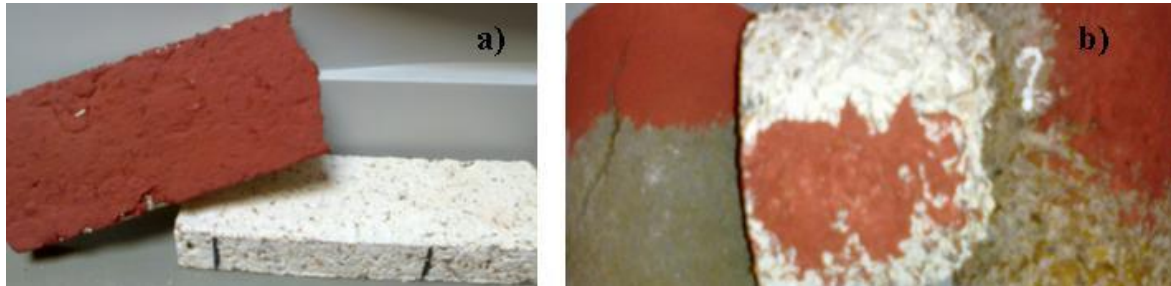


Figura 3.26 a) Compósito de GP con cascarilla de cebada, teñido en rojo. b) Compósito de SG/CV-C. de arroz, GP-C. Café, y SG-C. Café.

Los compositos realizados con la matriz de SG y CV/SG también pueden ser pintados con colores de acuerdo a la apariencia que se quiera obtener del material (Figura 3.26 b). La pintura utilizada en esta prueba se emplea en el ramo de la construcción, como lo es en el pintado de cemento.

3.3. Modificación en proceso de elaboración de compuesto

Estas pruebas se realizaron con objeto de reducir tiempos y/o materiales en la elaboración del compuesto.

3.3.1. Autoclave

Los cambios de presión, temperatura y tiempo, realizados en el proceso de elaboración del geopolímero con y sin cascarilla, en una autoclave no mostraron cambios favorables en la formación del geopolímero. Esto puede deberse a la falta de agua en estado líquido, ya que no fue suficiente el contacto con la presente en vapor de agua. Al terminar los tratamientos las muestras se encontraron igual que al inicio.



Figura 3.27 a) Geopolímero con y sin cascarilla, b) Componentes del geopolímero con y sin cascarilla

En la Figura 3.27 se observan las muestras después de ser sometidas al tratamiento en la autoclave, esperando conseguir una acelerada conformación del geopolímero, para el caso de las muestras que contenían todos los ingredientes en polvo. Para las muestras con el geopolímero ya elaborado se esperaba obtener un secado y solidificación del producto en menor tiempo, comparado con el realizado en condiciones ambiente.

Sin embargo para ninguno de estos dos escenarios se obtuvo un resultado favorable, ya que al término del tratamiento el producto se encontraba en la misma condición física que al principio del tratamiento.

Se asume que la falta de solución activadora es lo que impide la reacción de los elementos, ya que el agua es lo que propicia la reacción entre los elementos dando paso a la formación de silicatos y aluminatos. Por lo anterior, bajo estas nuevas condiciones termodinámicas no es posible fabricar el compuesto o acelerar el proceso de reacción y elaboración del mismo.

3.3.2. Reactor de fluidos supercríticos

Se realizaron pruebas en el reactor de fluidos supercríticos, con modificación de temperatura y presión, con el objetivo de obtener un mejor material, mayor solidificación y apariencia en menor tiempo.

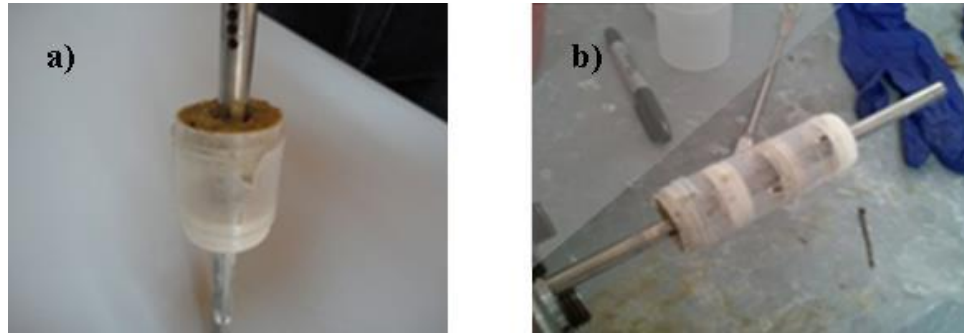


Figura 3.28 a) Sol-gel – Cascarella de arroz, Geopolímero blanco. b) Geopolímero blanco, geopolímero – cascarella de arroz.

En la Figura 3.28 a) se puede observar la muestra sometida a modificaciones termodinámicas, en la parte superior una muestra de GP con cascarella de arroz, y en la parte inferior una muestra de GP blanco. Las dos previamente mezcladas para obtener un mejor acabado y secado del material elaborado.

Después de las pruebas realizadas las mezclas se secaron, sin embargo al desmoldarlas estas no resistieron y se deshicieron, lo que indica que no hubo solidificación. Esto se puede atribuir a una falta de tiempo en la prueba.

En la muestra de la Figura 3.28 b) Se observa en la parte inferior y el tercer molde, una muestra de geopolímero blanco. En el segundo y último molde una muestra de geopolímero – cascarella de arroz. Las dos muestras fueron sometidas a modificaciones termodinámicas en el proceso de secado y solidificación del material. Como resultado se obtuvo un material firme sin embargo, sigue presentando humedad lo que provoca que al ser desmoldado el material sufra deformación. Nuevamente esto puede atribuirse al tiempo que estuvo en tratamiento.

3.3.2.1. Adición de desecantes sólidos

Se elaboraron pruebas con sílica gel y un desecador sólido. Se sometieron a tratamiento en el reactor de fluidos supercríticos y se modificaron las condiciones de secado.

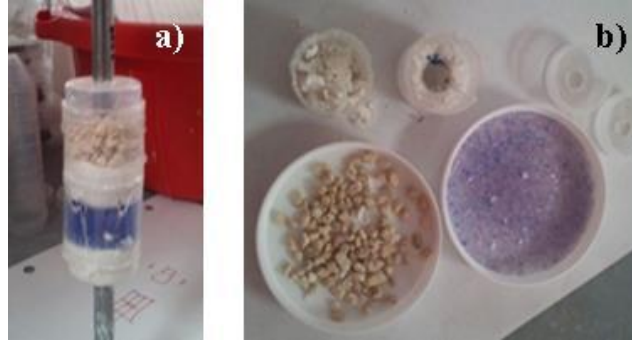


Figura 3.29 a) Muestras GP antes de tratamiento, b) Muestras GP después del tratamiento

En la Figura 3.29 a) se exponen las muestras de GP sometidas a tratamiento. En la parte inferior se le adicionó sílica gel y en la superior un desecante sólido. Los dos con el objetivo de absorber la mayor cantidad de humedad presente en el GP y así obtener una muestra seca y sólida al término del tratamiento.

El mejor resultado se obtuvo en el caso de la sílica gel, ya que al finalizar el tratamiento incrementó en 27% su peso, el color de la sílica cambió en su totalidad, lo que indica que absorbió la humedad del GP. En el caso del desecante sólido solo se incrementó en 5% el peso original y el color del material no cambió, lo que indica que no hubo absorción de agua significativamente.

3.3.2.2. Secado en medio líquido dentro del Reactor de Fluidos Super Críticos

Esta prueba se realizó con el objetivo de lograr un secado uniforme y en menor tiempo, del GP ya elaborado. El GP disminuyó un 11% su peso después del tratamiento, mientras que el medio líquido (etanol) redujo su peso en 11%. En esta ocasión el GP está totalmente sólido y muestra una resistencia mayor a los casos presentados anteriormente con el RFSC. Figura 3.30.

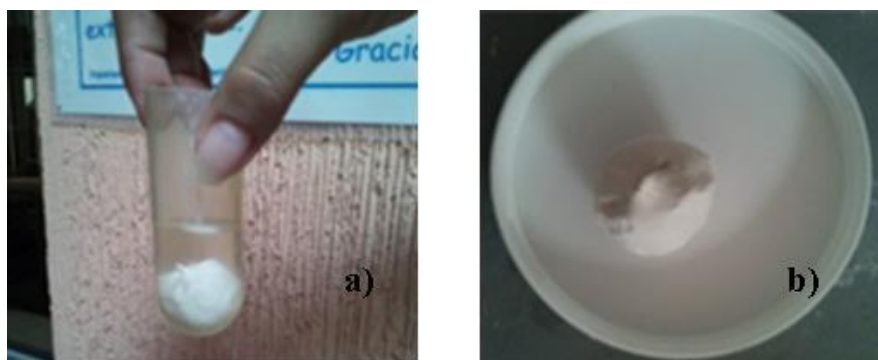


Figura 3.30 a) Muestra de GP sumergida en medio líquido “Etanol” antes de ser sometida a tratamiento. b) Muestra GP después del tratamiento en medio líquido.

3.4. Análisis ICP

Del análisis de ICP (Espectrofotometría de emisión por plasma) se obtuvieron los siguientes resultados. El metacaolín NEOGEN 2000 contiene 9,574.26 mg/L de Al y 1,609.03 mg/L de Si. Por otro lado el metacaolín Basf Corp. contiene 229,974.91 mg/L de Al y 2,209.03 mg/L de Si.

De lo anterior se concluye que la pureza del metacaolín NEOGEN 2000 es menos a la presentada en el metacaolín de Basf Corp., esto afecta directamente a la resistencia del material fabricado con cada uno de estos.

3.5. Pruebas adicionales

Se elaboraron muestras basadas en las relaciones de las probetas ensayadas con las siguientes medidas: 10 x 15 x 30cm aproximadamente. La mezcla se realizó en una batidora mecánica y se compactaron los materiales en una adobera Adopress 1000. Se sometieron a tratamiento térmico de 60°C durante 8hr en un horno QL Model 30 GC. Figura 3.31.

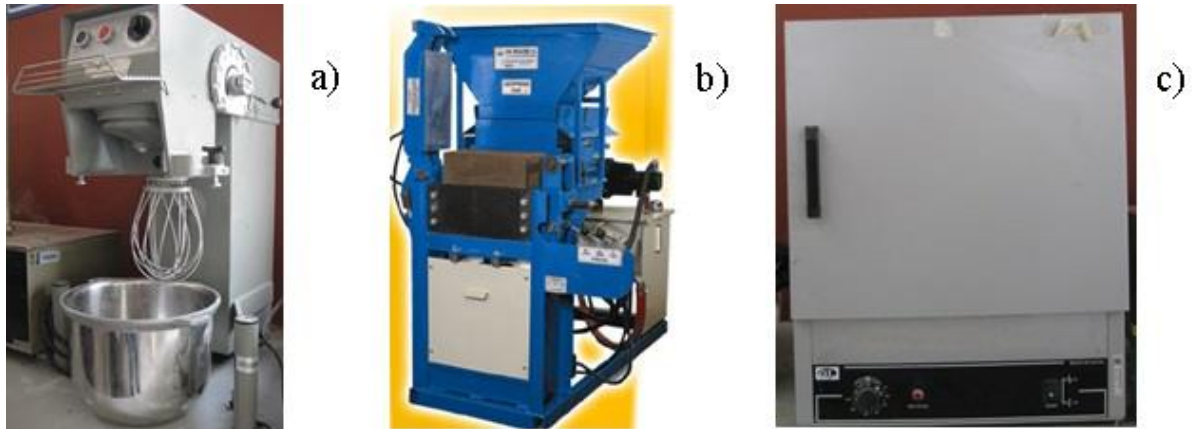


Figura 3.31. a) Batidora de cerámicos, b) Adobera Adopress 1000 y c) horno QL Model 30 GC

En la Figura 3.32 se exhiben las diferentes combinaciones que se hicieron en base a los procedimientos de las muestras desarrolladas en este proyecto. Para la matriz de Sol-gel se utilizó cascarilla de café. Para las matrices de GP, CV/SG y SG/GP/CV se mezcló con cascarilla de cebada.

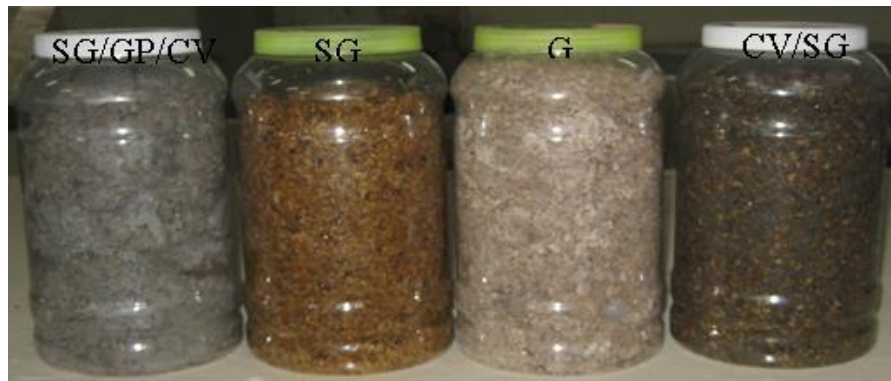


Figura 3.32 Mezclas de las cuatro matrices con cascarilla de café y cebada.

En la Figura 3.33 se presentan las mezclas compactadas en la adobera. Como se puede ver, las muestras están suficientemente sólidas y tienen un peso aproximado de a) 3.523 Kg para el compuesto con SG/GP/CV – Cascarilla de cebada, b) 3.175 Kg para el compuesto con SG – Cascarilla de café, c) 3.524 Kg GP – Cascarilla de cebada y d) 3.182 Kg para el compuesto con CV/SG – Cascarilla de cebada.

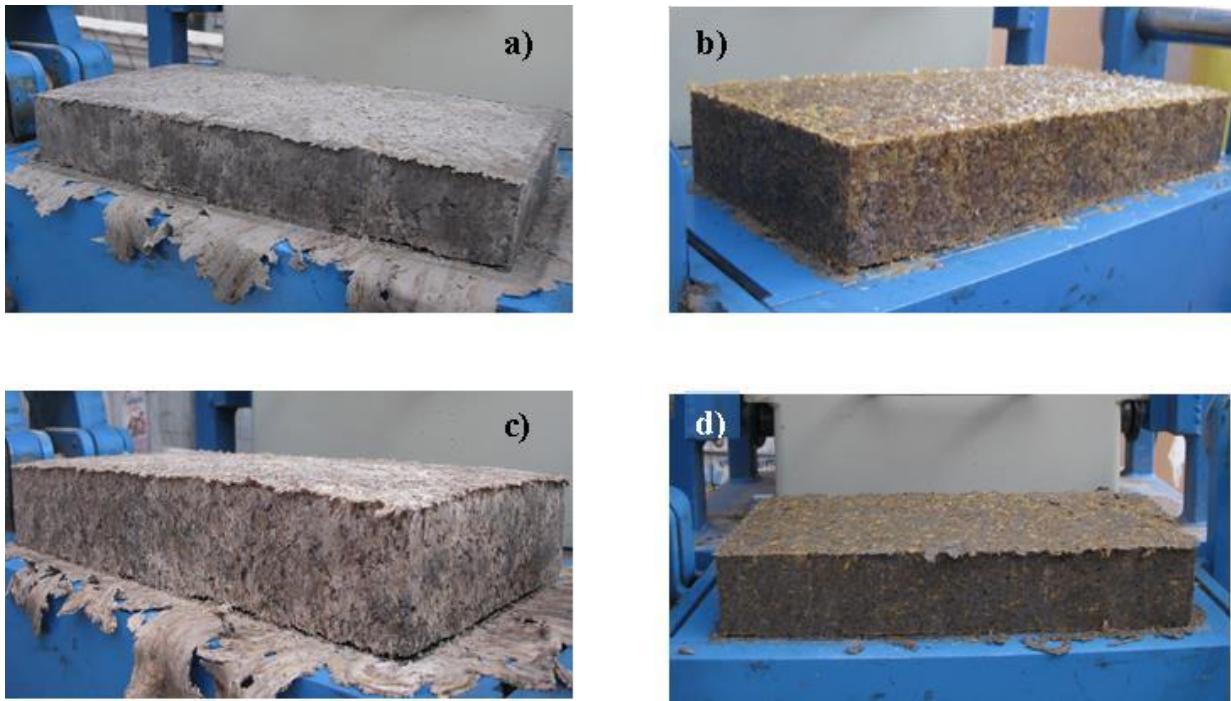


Figura 3.33 a) SG/GP/CV – Cascarilla de cebada, b) SG – Cascarilla de Café, c) GP – cascarrilla de cebada y d) CV/SG – Cascarilla de cebada.

Los productos quedaron sólidos, sin embargo aún contenían humedad, lo que hizo que al trasladarlos se fracturaran con mayor facilidad. Figura 3.34 b) y c)



Figura 3.34 a) Muestras finales antes del tratamiento y b) y c) muestras después del tratamiento térmico.

Se desarrolló otro composito con la cascarilla de arroz y la base de geopolímero, sin embargo la relación cascarilla matriz se aumentó al 30% de cascarilla y 70% matriz. Este material se dejó secar a temperatura ambiente. La muestra aparenta ser más resistente y semejante visualmente a la madera.

Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos en la fase de experimentación de este trabajo, se puede concluir que fue posible formar un compuesto de geopolímero a base de metacaolín como matriz con agregados de residuos agroindustriales. Este compuesto cuenta con propiedades estéticas y mecánicas. En el caso de propiedades estéticas, por ejemplo, el color blanco, el cual puede ser pintado con el tono de preferencia para igualar el color de un tipo de madera en especial. Para las propiedades mecánicas, por ejemplo, la dureza logrando entre 50 y 60 unidades en escala Shore, comparables con la dureza de la llanta de un carrito de supermercado. Dentro de las propiedades térmicas, por ejemplo, se hace la distinción entre materiales compuestos de bajo contenido y aquellos de alto porcentaje de cascarillas, resistiendo éstos últimas temperaturas por debajo de 300 °C y los primeros resistiendo temperaturas superiores sin fractura de piezas. Con estas propiedades el compuesto puede ser considerado como alternativa para algunos usos de la madera en acabados de interiores. No obstante, este podrá y será perfeccionado para conseguir mejores alternativas y alcances en su uso.

De las imágenes de SEM se puede relacionar que la estructura homogénea presente en el compuesto elaborado con geopolímero y cascarilla de arroz, al igual el de café, proporcionarán al material una resistencia superior al desgaste en comparación con la cascarilla de cebada. Esta resistencia podrá ser optimizada con la relación de las proporciones de cascarilla e hidróxido de sodio, utilizados en la preparación del material.

El método de aplicación de descargas eléctricas “Método Corona” beneficia al material otorgándole una superficie hidrofílica, con esto podrán tener mejor adherencia a la superficie los recubrimientos hidrofílicos que se pretendieran utilizar.

Las pruebas realizadas con modificación de temperatura en la autoclave, mostraron que el material no presenta mejora en la reacción de los componentes al ser sometido a 120°C por 4h con una presión de 14.5 psi, ya que los materiales bajo estas condiciones permanecieron intactos al término de la prueba.

Por otra parte, al modificar la presión y temperatura en el reactor de fluidos supercríticos a 1000 psi y 80 °C, respectivamente. El material pudo ser secado en menor tiempo. Además, complementado con sílica gel, se obtuvo un material resistente y sin modificación de volumen. Lo mismo sucedió cuando la muestra se introdujo en etanol. Esto demostró que al modificar las dos condiciones, presión y temperatura, el material ya preparado puede terminar su reacción y perder la humedad en menor tiempo, adquiriendo un tamaño definido y resistente.

Se mostró que el tiempo y modo de secado en los compositos elaborados con geopolímero, son los factores más importantes para obtener las resistencias requeridas del material. Esto también está claramente asociado al moldeado que se planea para los materiales, ya que a través del tratamiento térmico y condiciones de secado es que el composito adquiere la forma final. Al igual usar temperatura y presión en el proceso de elaboración de la mezcla, permitirá crear materiales con mejores propiedades mecánicas y térmicas ya que se asocia estas resistencias con la compactación de la muestra.

Para el caso de matrices elaboradas con SiO₂ por medio del método Sol-gel, el tratamiento térmico de secado aplicado a la matriz es el que definirá la forma del producto, el cual a temperaturas superiores de 150 °C puede ocasionar la formación de poros grandes dentro del material y modificar el tamaño final del composito.

La humedad presente en el material es la que influirá determinantemente en las resistencias de estos. Se pudo comprobar la fragilidad del material cuando éste visiblemente presentaba humedad y al desmoldarlo se quebró. Sin embargo, al estar se forma visible seco, este no presentó problemas en el desmolde. Una vez transcurrido el tratamiento térmico, se aseguró la reacción total de la matriz y su resistencia final del composito.

Es de gran importancia estudiar el metacaolín a utilizar en el geopolímero, ya que este varía dependiendo la empresa que lo fabrique, afectando a la resistencia y pérdida de volumen de los materiales fabricados. La relación Al/Si varía entre las diferentes marcas y es la que define las propiedades que puede presentar el geopolímero.

La relación Al/Si varía entre las diferentes marcas del metacaolín. Al ser esta relación un punto clave en la estructura del geopolímero y por lo tanto definir sus propiedades mecánicas, deberá ser estudiada antes a su uso, para asegurar el logro de los objetivos propuestos.

Se detectó que la forma casi pulverizada de la cascarilla de arroz facilitó las mezclas con las diferentes matrices, obteniendo un material de forma definida y con apariencia semejante a la madera. La cascarilla de café dio como resultado materiales visiblemente atractivos y con apariencia equivalente a la madera, para este caso habrá que prever el acomodo de la cascarilla, debido a que la hojuela tiende a acomodarse en forma de capas, haciendo al composito resistente en sentido perpendicular a este acomodo. Además su forma de hojuela ha reportado que permite un mejor desplazamiento de agua lo que explica un menor contenido de humedad. Para el caso de la cascarilla de cebada en forma de grano largo resultó atractiva en apariencia y la resistencia en algunas matrices fue superior a la cascarilla de café. Sería conveniente realizar una clasificación de las partículas a utilizar, ya que se pueden obtener mejores propiedades si el acomodo de las partículas fuera las más grandes en los extremos y las pequeñas en el centro de la muestra.

Las cascarillas son un residuo con valor agregado que puede proporcionar una alternativa en la fabricación de compositos, obteniendo materiales con costos más accesibles y apoyando al uso de materiales que actualmente terminan contaminando más con el desecho de estos. Dependiendo el origen, la forma geométrica y las cantidades empleadas de las cascarillas en la elaboración de los compositos, se obtendrán materiales con diferentes propiedades, lo que permite combinarlas y tener mayor número de aplicaciones de estos materiales. Adicional a esto pueden ser cubiertos con químicos retardantes de calor, repelentes de agua, conservadores de madera, entre otros, lo que prolongará el tiempo útil de estos y disminuirá los ataques ambientales a los que fueran sometidos.

Se planea el uso de diferentes relaciones de cascarillas con las matrices, con objeto de tener materiales con resistencias superiores a las obtenidas y apariencias mayormente semejantes a la madera.

Además se propone continuar con la caracterización del material obtenido para una mejor comprensión del comportamiento de este.

Elaborar muestras a las que se aplique vibrado después de verter la mezcla en el molde. Esto podría ser complementado con la compactación de la muestra durante la elaboración, para lograr llenar totalmente el molde.

Además se planea incrementar la cantidad de hidróxido utilizado, para tener una reacción completa de los precursores.

Se continuará con la aplicación del geopolímero obtenido (con relaciones de cascarilla más elevadas) en muros interiores en viviendas sustentables, para estudiar el comportamiento que este puede presentar.

Bibliografía

- Aguilar Rivera, N. y Canizales Leal, M. J., (2004). Cinética de la hidrólisis ácida de la cascarilla de cebada. Revista Mexicana de Ingeniería Química, Vol. 3 257-263.
- Andrzej K., Bledzki, Abdullah A., Mamuna y Jürgen, Volk, (2010). Barley husk and coconut shell reinforced polypropylene composites: The effect of fibre physical, chemical and surface properties. Composites Science and Technology 70 840-846.
- B. Ndazi, J. V., Tesha y S., Karlsson, et. al., (2006). Production of rice husks composites with Acacia mimososa tannin-based resin. J Mater Sci 41:6978-6983.
- Barragán Huerta, Blanca, Téllez Díaz, Yolotli A. y Laguna Trinidad, Adriana, (2008). Utilización de residuos agroindustriales. Revista Sistemas Ambientales, Vol. 2, No 1, págs. 44-50.
- Buschow, K.H. Jürgen; Cahn, Robert W. y Flemings, Merton C.; et. al. (2001). Encyclopedia of materials Science and Technology. Volumes 1-11, Elsevier.
- Ciannamea, Emiliano M., Stefani, Pablo M. y A., Roxana. (2010). Medium-density particleboards from modified rice husks and soybean protein concentrate-based adhesives. Ruseckaite Bioresource Technology 101 818-825.
- Davidovits, Joseph, (2011, july). Geopolymer Chemistry & Applications. 3rd edition Institut Géopolymère, Saint-Quentin, Francia.
- Davidovits, Joseph, (2002, October 28-29). 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs., Geopolymer 2002 Conference, Melbourne, Australia.
- Donald R, Askeland and Phulé Pradeep P. (2004). Ciencia e ingeniería de los materiales. International Thomson Editores SA. Madrid, España.
- Duxson, P., Fernández, Jiménez, A. y Provis, J. L., et. al., (2007) Geopolymer technology: the current state of the art. Mater Sci 42:2917-2933.

- Gaceta UNAM Campus Juriquilla, (2009, ago-sep.), Qro., México.
- Garay J. Darío A., Durán P. Jorge A. y Moreno P. Pablo A.; et. al. (2003). Elaboración de tableros aglomerados de partículas orientadas (OSB) con urea formaldehído, a partir de la especie pinus caribaea Var. Hondurensis. Rev. For. Lat. 1-16.
- García, D., López, J. y Balart, R., et. al. (2007). Composites based on sintering rice husk-waste tire rubber mixtures. Materials and Design, 28 2234-2238.
- Geopolymer concrete, TechBrief, -US Department of transportation, (March 2010) Federal highway Administration, FHWA-HIF-10-014.
- Geopolymer, Inorganic polimerics new materials. Journal of thermal analysis (Vol. 37(1991)): 1633-1656.
- Howard S., Peavy, Rowe Donald R. and Tchobanoglous George, (1985). Environmental engineering. McGraw-Hill, New York.
- M. Ahmaruzzaman, (2010). A review on the utilization of fly ash. Progress in Energy and Combustion Science 36327-363.
- Muntingh, Yolandi, (2006 December). Durability and diffusive behaviour evaluation of geopolimeric material. Master of science in engineering (chemical engineering) thesis, University of Stellenbosch, Stellenbosch, South Africa.
- Muñiz Villarreal, M. S., Manzano Ramírez, A. y Sampieri Bulbarela, S. et. al., (2010). Effect of porosity on the absorbed, reemitted and transmitted light by a geopolymer metakaolin base. Materials Letters 65 (2011) 880-883.
- Nugteren, Henk W., Butselaar-Orthlieb Valérie C. L. y Izquierdo, Maria, et. al. (2009) High Strength Geopolymers from Fractionated and Pulverized Fly Ash. World of Coal Ash (WOCA) Conference. Lexington, KY, USA.
- P. Soares, P., Pinto, A. T., Ferreira V. M. y Labrincha, J. A. (2008, julio-septiembre) Geopolímeros basados en residuos de la producción de áridos ligeros. Materiales de Construcción, Vol. 58, 291, 23-34
- Pandey, A., Soccol, C. y Nigam, P., et. al. (2000). Biotechnological potential of coffee pulp and coffee husk for bioprocesses. Biochem Eng J., 6153-162.
- Panthapulakkal, Suhara y Sain, Mohini, (2007). Agro-residue reinforced high-density polyethylene composites: Fiber characterization and analysis of composite properties. Composites: Part A 38 1445-1454.

Pinzón, Jorge, Porras, Orlando y Medina, Jorge, et. al. Coffee husk drying for wood plastic composites manufacture. Energy Conversion Group, Polymers Processing Research Center. Department of Mechanical Engineering, University of Los Andes. Bogota, Colombia.

Provis, John L., S, Jannie y Van Deventer, J., (2007). Geopolymerisation kinetics 1. In situ energy-dispersive X-ray diffractometry. Chemical Engineering Science 62 2309- 2317.

Richardson, Terry, (1987). Composites: A desing guide. Industrial Press Inc., New York, USA.

Rodríguez, Erich, Mejía de Gutiérrez, Ruby y Bernal, Susan, et. al., (2009). Síntesis y caracterización de polimeros inorgánicos obtenidos a partir de la activación alcalina de un metacaolin de elevada pureza. *

Samson Ayele, Bekalo y Hans Wolf, Reinhardt, (2010). Fibers of coffee husk and hulls for the production of particleboard. Materials and Structures. 43:1049-1060.

Šerčer, Mladen, Raos, Pero y Rujni?-Sokele, Maja, (2009). Processing of wood-thermoplastic composites. Int J Mater Form Vol. 2 Suppl 1:721-724.

Siddique, Rafat. (2008). Waste materials and By-products in concrete. India: Springer, 41-92.

Stark Nicole M., Cai Zhiyong y Carll Charles, (2010).General Technical Report FPL–GTR–190. USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, Chapter 11. Madison, W.

Tapia, Clotario, Paredes, Cecilia y Correa, Carlos, (2009). Comparación de las propiedades de compuestos en base de polipropileno en mezcla con diversos residuos agroindustriales del ecuador. ESPOL ciencia.

Tapia, Clotario, Paredes, Cecilia y Correa, Carlos. (2009). Comparación de las propiedades de compuestos en base de polipropileno en mezcla con diversos residuos agroindustriales del ecuador. Espol ciencia.

Tomás López, Altunar, Reyes Vega, María de la Luz y Rodríguez Herrera, Raúl et. al. (2011, enero - marzo), La pulpa de café, un residuo fuente de antioxidantes polifenólicos. Revista de divulgación científica, humanística y de tecnológica: CIENCIACIERTA No. 25 Año 7.

Weill, M., Jeske, U. y Dombrowski, K. et. al. (2007). Sustainable Design of Geopolymers - Evaluation of Raw Materials by the Integration of Economic and Environmental Aspects in the Early Phases of Material Development. Advances in Life Cycle Engineering for Sustainable Manufacturing Businesses. pp 279-283.