

RESIDUOS AGROINDUSTRIALES E INDUSTRIALES PARA LA
CONFORMACIÓN DE COMPUESTOS EMPLEADOS COMO
MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN

Tesis

PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE

Maestro en Ciencia y Tecnología
en la Especialidad de Ingeniería Ambiental

PRESENTA

Coraquetzali Magdaleno López



Santiago de Querétaro, Qro., México, Septiembre del 2015.

Resumen

El objeto de estudio de este trabajo se centra en desarrollar y evaluar materiales compuestos geopoliméricos constituidos a base de residuos industriales, agroindustriales y otros agregados para la conformación de estructuras que puedan ser aplicables en el campo de la construcción. En esta investigación se elaboraron dos tipos de matrices, una de metacaolín y cascarillas de arroz mediante el método de sol-gel y, la otra, de cenizas volantes con el mismo método. Dentro de la composición de la matriz de metacaolín y cascarillas de arroz se elaboraron los materiales con dos proporciones, en la primera con mayor porcentaje de cascarillas (20% metacaolín/sol-gel y 80% cascarillas de arroz) y, la segunda, con menor porcentaje (60% metacaolín/sol-gel y 40% cascarillas de arroz). Para la composición de matriz de cenizas volantes/sol-gel, los materiales se obtuvieron a temperatura ambiente y con tratamiento térmico (800 °C por 90 min). Se observó que los geopolímeros elaborados con cenizas volantes sin tratamiento térmico presentan valores cercanos de resistencia a la compresión (en un 70%) a los morteros elaborados con cemento Portland tipo I, a tan solo 14 días después de la preparación. La evaluación de resistencia a la flexión mostró que los materiales presentan valores bajos, pero usualmente no hay punto de falla sino que los materiales son elásticos, presentan flexión e incluso recuperación de la forma. A diferencia del concreto, en el que hay un proceso de fraguado producido por la desecación, gelación y re-cristalización de los hidróxidos metálicos (transición de portlandita a tobermorita) alcanzando un 65% del endurecimiento final en los primeros siete días, en el caso del geopolímero hay la formación de un gel pero el endurecimiento no depende directamente del proceso de cristalización. También, en la química del geopolímero, no hay formación de CO₂. Se identificaron las principales fases cristalinas presentes en los materiales geopoliméricos. Mediante microscopia confocal de barrido láser, se diferenció la parte orgánica de la inorgánica de los diferentes tipos de materiales obtenidos, destacando la homogénea distribución de las cascarillas así como la diferencia en fluorescencia que presenta su sección exterior e interior, misma diferencia que no se distinguió por los otros diversos análisis químicos. También, las micrografías SEM dieron una idea de la distribución de las cascarillas de arroz dentro de la matriz de metacaolín, lo que indicó que no hay desprendimiento de cascarillas. En conjunto con los resultados obtenidos mediante pull-off

se comprobó la formación de buena adherencia en el material. Con el trabajo se sientan las bases que muestran a estos materiales geopoliméricos con el potencial para ser una alternativa en ciertos usos actuales del concreto incrementando la versatilidad del mismo.

Abstract

The object of study of this work focuses on developing and evaluating geopolymeric composites formed with industrial, agro-industrial wastes and other aggregates for the formation of structures that may be applicable in the field of construction. In this research, were evaluated two types of matrices, one of metakaolin and rice husks using the sol-gel method and, the other fly ash with the same method. Within the matrix composition of metakaolin and rice husks materials they were prepared with two ratios, the first highest percentage of husks (20% metakaolin / sol-gel and 80% rice husks) and the second, with lower percentage (60% metakaolin / sol-gel and 40% rice husks). For the matrix composition of fly ash /sol-gel, the materials were obtained at room temperature and heat treatment (800 ° C for 90 min). It was observed that geopolymer prepared with fly ash without heat treatment exhibit close values of compressive strength (70%) mortars made with Portland cement type I, only 14 days after preparation. Evaluation of flexural strength showed low values, but usually no fault point but the materials are elastic, have bending and even shape recovery. Unlike concrete, in which there is a setting process produced by drying, freezing and re-crystallization of the metal hydroxide (portlandite transition to tobermorite) reaching 65% of the final hardening in the first seven days in the geopolymer case no gel formation but not directly dependent on the hardening of the crystallization process. Also, in the chemistry of geopolymer, no formation of CO₂. The main crystalline phases in geopolymeric materials were identified. Using confocal laser scanning microscopy, the organic part of the inorganic different types of materials obtained differed, highlighting the homogeneous distribution of the husks and the difference in fluorescence having its outer section and inner same difference that was indistinguishable by various other chemical analyzes. Also, the SEM micrographs gave an insight into the distribution of rice husk within metakaolin matrix, indicating that no detachment of husk. Together with the results obtained by pull-off good adhesion formation in the material was observed. Work bases showing these geopolymeric materials with the potential to be an alternative in some current uses of concrete increasing its versatility feel.

Contenido

Resumen	I
Abstract.....	III
Contenido	IV
Índice de tablas	VII
Índice de figuras	VIII
Introducción.....	XII
Definición del proyecto	XV
Justificación	XVI
Hipótesis.....	XVIII
Objetivos.....	XIX
1. Capítulo I.....	20
1. Antecedentes.....	21
1.1 Materiales compuestos	21
1.2 Geopolímero	23
1.2.1 Geopolimerización.....	24
1.2.2 Reacción de geopolimerización.....	25
1.2.3 Química de la geopolimerización.....	26
1.3 Propiedades y aplicaciones del geopolímero	28
1.4 Activadores alcalinos	28
1.5 Técnica sol-gel.....	30
1.6 Metacaolín	30
1.7 Cascarilla de arroz	32
1.7.1 Aplicaciones de la cascara de arroz.....	33
1.8 Ceniza volante.....	35
1.9 Concreto.....	37
1.10 Cemento Portland	37
1.10.1. Clasificación.....	37
1.10.2. Composición química del cemento	38
1.10.2 Especificaciones físicas y mecánicas	39
1.11 Equipos para caracterización	40

1.11.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscope)	40
1.11.2	Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS por sus siglas en inglés)	41
1.11.3	Microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés)	42
1.11.4	Difracción de rayos X	44
1.11.5	Microscopía confocal de barrido laser (LSCM por sus siglas en inglés)	45
1.11.6	Perfilometría	47
1.11.6.1	El Perfilómetro	47
1.11.7	Calorimetría Diferencia de Barrido (DSC)	48
Capítulo II		49
2.	Metodología	50
2.1	Caracterización de la materia prima	50
2.2	Preparación de la solución activadora alcalina (sol-gel)	51
2.3	Elaboración de matriz compuesta por 20% metacaolín y 80% cascarilla de arroz	52
2.4	Elaboración de matriz compuesta por 60% metacaolín y 40% cascarilla de arroz	53
2.5	Elaboración de matriz compuesta por ceniza volante y sol-gel	54
2.6	Elaboración de muestras para ensayo de compresión y flexión	55
2.7	Ensayos y análisis realizados a las probetas y a las vigas	56
2.7.1	Ensayos mecánicos	56
2.7.1.1	Ensayos de compresión	56
2.7.1.2	Ensayos de flexión (módulo de ruptura)	58
2.7.2	Difracción de rayos X (XRD)	60
2.7.3	Microscopía Confocal de Barrido Laser	60
2.7.4	Microscopía Electrónica de Barrido y análisis por energías dispersivas de rayos X (SEM y EDS)	60
2.7.5	Microscopía de Fuerza Atómica	61
2.7.6	Perfilometría óptica	61
2.7.7	Adherencia Pull-off	61
Capítulo III		62
3.	Resultados	63
3.1	Resultados respecto a la metodología utilizada: cambios que se llevaron a cabo durante la obtención del compuesto	63
3.2	Ensayos mecánicos de los geopolímeros obtenidos	68

3.2.1	Resistencia a la compresión	68
3.2.2	Resistencia a flexión (módulo de ruptura)	69
3.2.3	Pruebas de adherencia pull-off.....	70
3.3	Estructura física de los geopolímeros elaborados con cascarilla de arroz y metacaolín.....	71
3.3.1	Geopolímeros elaborados con alto porcentaje de cascarilla de arroz y bajo porcentaje de metacaolín (80% CA – 20% MK)	71
3.3.2	Geopolímeros elaborados con bajo porcentaje de cascarilla de arroz y alto porcentaje de metacaolín (40% CA – 60% MK)	72
3.4	Caracterización de los geopolímeros elaborados con cascarilla de arroz y metacaolín.....	74
Capítulo IV		90
Capítulo IV: Resultados.....		91
4.1	Estructura física de los geopolímeros de cenizas volantes	91
4.1.1	Geopolímero sin tratamiento térmico.....	91
4.1.2	Geopolímero con tratamiento térmico.....	91
4.2.	Ensayos mecánicos de los geopolímeros obtenidos	92
4.2.1.	Resistencia a la compresión.	92
4.2.2.	Resistencia a la flexión (módulo de ruptura)	93
4.2.3.	Pruebas de adherencia pull-off.....	94
4.3.	Caracterizaciones de los geopolímeros elaborados con cenizas volantes.....	95
Conclusiones.....		107
Perspectivas		110
Bibliografía.....		111
Anexo I.....		118
Anexo II.....		121

Índice de tablas

Tabla 1.1 Factores que determinan la geopolimerización	29
Tabla 1.2: Porcentaje de componentes, propiedades físicas y mecánicas de algunas fibras naturales en comparación con la cascarilla de arroz [32].....	32
Tabla 1.3: Utilización de la cascara de arroz en la fabricación de materiales compuestos.	35
Tabla 1.4: Especificaciones químicas y físicas recomendadas por la ASTM C618-05, para la utilización de cenizas volantes como adición en el hormigón.....	36
Tabla 1.5: Composición química del cemento [46].....	39
Tabla 1.6: Especificaciones mecánicas y físicas del cemento [48].	40
Tabla 2.1 Elementos requeridos para la preparación del sol-gel.	51
Tabla 3.1 Valores de resistencia a la compresión de los geopolímeros elaborados con metacaolín y cascarilla de arroz.....	69
Tabla 3.2 Resistencia a la flexión de los geopolímeros elaborados con metacaolín y cascarilla de arroz.	70
Tabla 3.3 Análisis pull-off de los geopolímeros elaborados con metacaolín y cascarilla de arroz.	70
Tabla 3.4 Parámetros de rugosidad promedio de un material compuesto con 20% metacaolín y 80% cascarilla de arroz.....	84
Tabla 3.5 Parámetros de rugosidad promedio de un material compuesto con 60% metacaolín y 40% cascarilla de arroz.....	86
Tabla 4.1 Valores de resistencia a la compresión de los geopolímeros elaborados con cenizas volantes y sol-gel.	92
Tabla 4.2 Resistencia a la flexión de los geopolímeros elaborados con cenizas volantes y sol-gel.	93
Tabla 4.3 Análisis pull-off de los geopolímeros elaborados con ceniza volante y sol-gel..	94
Tabla 4.4 Parámetros de rugosidad promedio de un material compuesto con ceniza volante sin tratamiento térmico	103
Tabla 4.5 Parámetros de rugosidad promedio de un material compuesto con ceniza volante con tratamiento térmico.	104

Índice de figuras

Figura 1.1: Importancia de los materiales compuestos a través del tiempo [9].	23
Figura 1.2: Proceso de geopolimerización [14].	26
Figura 1.3: Esquemas de las aplicaciones derivadas de la cascara de arroz [32].	34
Figura 1.4: Esquema del microscopio electrónico de barrido [49].	41
Figura 1.5 Funcionamiento del AFM [50].	42
Figura 1.6: Esquema que describe el principio confocal [53].	46
Figura 2.1 Cascarilla de arroz.	51
Figura 2.2 Imágenes de la preparación de la matriz compuesta por 20% metacaolín y 80% cascarilla de arroz.	53
Figura 2.3 Imágenes de la preparación de la matriz compuesta por 60% metacaolín y 40% cascarilla de arroz.	54
Figura 2.4 Proceso para la elaboración de la matriz compuesta por ceniza volante, a) preparación de la mezcla, b) diagrama del proceso.	54
Figura 2.5 a) Moldes de malla de acero inoxidable en forma cilíndrica, b) llenado de los moldes con la pasta.	55
Figura 2.6 Muestras realizadas para los ensayos de flexión, a) proporción 20% MK-80%CA, b) proporción 60% MK-40%CA.	56
Figura 2.7 Muestras sometidas a pruebas de compresión, a) proporción 20% MK-80%CA, b) proporción 60% MK-40%CA.	57
Figura 2.8 Diagrama de cargas del ensayo de flexión a cuatro puntos.	58
Figura 2.9 Muestras sometidas a ensayo de flexión, a) proporción 20% MK-80%CA, b) proporción 60% MK-40%CA.	59
Figura 3.1 Moldes elaborados de poliestireno.	64
Figura 3.2 Primeros geopolímeros elaborados con los moldes de poliestireno.	64
Figura 3.3 Estructura de los moldes elaborados con malla de acero inoxidable y tela “tejido abierto”.	65
Figura 3.4 Geopolímeros elaborados a base de residuo de PVA.	66

Figura 3.5 Pastillas elaboradas a base de urea formaldehido y cascarilla de arroz.	66
Figura 3.6. Material elaborado a base de: a) PVA con metacaolín, b) PVA con cascarilla de arroz.	67
Figura 3.7 Geopolímeros de metacaolín y cascarilla de arroz con tratamiento térmico.	68
Figura 3.8 Geopolímeros elaborados con la proporción de 20% metacaolín y 80% cascarilla de arroz, a) primeros geopolímeros obtenidos, b) últimos geopolímeros obtenidos.	71
Figura 3.9 Geopolímeros elaborados con la proporción de 60% metacaolín y 40% cascarilla de arroz.	73
Figura 3.10 Muestras representativas de cada material para su caracterización.	74
Figura 3.11 Imágenes por LSCM de un material compuesto por polímero inorgánico y cascarilla de arroz: a) reconstrucción 3D de la parte interna del geopolímero, b) estructura interna del geopolímero compuesto a una proporción 20/80 metacaolín-cascarilla y profundidad de 61.1 mm, c) fluorescencia de dos puntos marcados en la imagen del inciso anterior, sección amarilla (marca roja), sección azul (marca verde).	75
Figura 3.12 Imágenes por LSCM de un material compuesto por polímero inorgánico y cascarilla de arroz: a) imagen 3D de la parte interna del geopolímero, b) estructura interna del geopolímero compuesto a una proporción 60/40 polímero-cascarilla y profundidad de 61.1 mm, c) fluorescencia de dos puntos marcados en la imagen del inciso anterior, sección amarilla (marca roja), sección azul (marca verde).	77
Figura 3.13 Difractogramas correspondientes a un material compuesto de 20% metacaolín y 80% cascarilla de arroz: A) estructura interna, y (B) superficie del material.	78
Figura 3.14 Difractogramas correspondientes a un material compuesto de 60% metacaolín y 40% cascarilla de arroz: A) estructura interna, y (B) superficie del material.	79
Figura 3.15 Micrográficas del material compuesto con 20% metacaolín y 80% cascarilla de arroz, a), b) y c) imágenes tomadas a diferentes aumentos, d) espectro general de la muestra por EDS, e) mapeo puntual de la muestra en tres colores.	81
Figura 3.16 . Micrográficas del material compuesto con 60% metacaolín y 40% cascarilla de arroz, a), b) y c) imágenes tomadas a diferentes aumentos, d) espectro general de la muestra por EDS, e) mapeo puntual de la muestra en tres colores.	83

Figura 3.17 Perfilometría de un material compuesto con 20% metacaolín y 80% cascarilla de arroz. a) Perfil de rugosidad mediante perfilometría mecánica, b) topografía mediante perfilometría óptica en 3D.....	84
Figura 3.18 Perfilometría de un material compuesto con 60% metacaolín y 40% cascarilla de arroz a) perfil de rugosidad mediante perfilometría mecánica, b) topografía mediante perfilometría óptica en 3D.....	85
Figura 3.19 Imagen de AFM de un material compuesto con 20% metacaolín y 80% cascarilla de arroz tamaño 5 μm , a) morfología de la superficie del material, b) morfología en 3D, c) curva de rugosidad media aritmética.	87
Figura 3.20 . Imagen de AFM de un material compuesto con 60% metacaolín y 40% cascarilla de arroz tamaño 5X5 μm , a) morfología de la superficie del material, b) morfología en 3D, c) curva de rugosidad media aritmética.	88
Figura 3.21. Curvas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) correspondientes a: A) cascarilla de arroz (~0.6mm), B) metacaolín, C) material compuesto con 40% cascarilla y 60% metacaolín/sol-gel, D) material compuesto con 80% cascarilla y 20% metacaolín/sol-gel.	89
Figura 4.1. Geopolímeros elaborados con ceniza volante y sol-gel sin tratamiento térmico.	91
Figura 4.2 Geopolímeros elaborados con ceniza volante y sol-gel con tratamiento térmico.	92
Figura 4.3 Imágenes por LSCM de un material ligero cementante de ceniza volante sin tratamiento térmico; a) estructura interna del material ligero; b) imagen 3D de la parte interna del material ligero; c) fluorescencia de un punto marcado en la imagen del inciso anterior.	96
Figura 4.4 Imágenes por LSCM de un material ligero cementante de ceniza volante con tratamiento térmico; a) estructura interna del material ligero; b) imagen 3D de la parte interna del material ligero; c) fluorescencia de un punto marcado en la imagen anterior.....	97
Figura 4.5 Difractograma correspondiente a un geopolímero compuesto a base de cenizas volantes sin tratamiento térmico.....	97
Figura 4.6 Difractograma correspondiente a un geopolímero compuesto a base de cenizas volantes con tratamiento térmico.....	98

Figura 4.7 Micrografías del geopolímero elaborado con ceniza volante sin tratamiento térmico, a) y b) imágenes tomadas a diferentes aumentos, c) espectro general de la muestra por EDS, d) mapeo puntual de la muestra en tres colores.....	100
Figura 4.8 Micrografías del geopolímero elaborado con ceniza volante con tratamiento térmico, a), b) y c) imágenes tomadas a diferentes aumentos, d) espectro general de la muestra por EDS, e) mapeo puntual de la muestra en colores.....	102
Figura 4.9. Perfilometría de un geopolímero compuesto por ceniza volante sin tratamiento térmico a) perfil de rugosidad mediante perfilometría mecánica, b) topografía mediante perfilometría óptica en 3D.....	103
Figura 4.10 Perfilometría de un material geopolímero por ceniza volante con tratamiento térmico a) perfil de rugosidad mediante perfilometría mecánica, b) topografía mediante perfilometría óptica en 3D.....	104
Figura 4.11. Curvas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) correspondientes a: A) cenizas volantes, B) metacaolín, y C) cenizas volantes/sol-gel.	105

Introducción

La ciencia de los materiales ha enfocado una parte de su investigación en la reducción del uso de recursos naturales o de otros materiales contaminantes que son utilizados como materia prima en la industria de construcción. Por lo tanto, la preservación del medio ambiente se ha convertido en una fuerza impulsora detrás de la búsqueda de nuevos materiales compuestos sostenibles y amigables con el medio ambiente.

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 humana [1].

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 están trabajando en la reducción y eliminación de este problema.

A lo largo de la historia de la humanidad, el desarrollo de los materiales ha ido a la par con el avance tecnológico y en consecuencia de su desarrollo social, ya que en gran medida el descubrimiento o creación de nuevos materiales inciden sobre el ritmo de la vida de la sociedad.

La ciencia de los materiales juega un papel determinante en el desarrollo actual de la sociedad humana. Teniendo esto último en mente, y conociendo la amplia gama de conocimientos que la ciencia de materiales abarca, se puede enfocar sobre una sola área de estudio, en el caso de este proyecto, el enfoque será en el área de materiales compuestos geopoliméricos elaborados a través de residuos industriales y agroindustriales.

El avance de los materiales cambia nuestro día a día con una velocidad increíble. Por lo cual se confirma un concepto que ha sido manejado desde hace unos 30 años aproximadamente, la cuestión es que formamos parte de la *sociedad del conocimiento* [2].

Para el caso de los materiales, adquiere mayor relevancia su desempeño y eficiencia para la creación de productos con alto valor agregado, en lugar de la producción de grandes volúmenes de materia prima pero con bajo precio de venta.

Los materiales geopoliméricos han sido aplicados en una gran variedad de sectores en la ingeniería, incluyendo su utilización como sustituto del Cemento Portland Ordinario (CPO), para el encapsulamiento de desechos, paneles resistentes al fuego, cementos refractarios entre otros [23].

A continuación se describen brevemente los capítulos que componen este trabajo, todo lo necesario para llevar a cabo la elaboración de materiales compuestos utilizando residuos agroindustriales e industriales.

En el capítulo de antecedentes se describe un panorama general de los conceptos necesarios sobre los elementos que fueron empleados en este trabajo. Además se describen las reacciones químicas que se emplearon en el proceso de obtención del geopolímero, así como las bases del método sol-gel. Al igual se describen algunos trabajos previos a esta investigación sobre utilización de la cascarilla de arroz y las cenizas volantes. Cabe mencionar que existe una gama de trabajos en los que utilizan la cascarilla de arroz en las matrices de materiales geopoliméricos, pero a diferencia de esta investigación, la utilización que le dan es en base a la ceniza de cascarilla. Se calcina la cascarilla y se obtiene ceniza con una alta cantidad de sílice la cual es empleada en dichos materiales. En esta investigación se utilizó la cascarilla de arroz sin ningún tratamiento previo, a pesar de que la cascarilla solo fue utilizada como material de relleno, de acuerdo a los resultados de compresión, se puede observar que presenta buena resistencia. Para finalizar se describen los equipos utilizados para caracterizar tanto interna como externamente a los materiales.

En el capítulo dos se describe la metodología empleada para la fabricación de los geopolímeros de cascarilla de arroz-metacaolín y ceniza volante. Para los geopolímeros elaborados con cascarilla de arroz y metacaolín se elaboraron dos tipos de relaciones, una donde a la matriz se le incorporó cascarilla en alto porcentaje (80% cascarilla de arroz-20% metacaolín) y la otra donde a la matriz se le incorporó menor cantidad de cascarilla (40% cascarilla de arroz-60% metacaolín). Para los geopolímeros elaborados con ceniza volante,

la matriz fue la misma, solo que aquí la comparación que se realizó fue que se le aplicó tratamiento térmico a la mitad de los geopolímeros realizados, así que se hizo la comparación entre los geopolímeros a temperatura ambiente y con tratamiento térmico. Se describe la elaboración de las probetas y vigas para su posterior ensayo mecánico (compresión y flexión), al igual las especificaciones las características que debían poseer para someterlos a dichos análisis.

El capítulo tres y cuatro presenta los resultados obtenidos de acuerdo a la metodología empleada. Se explica a grandes rasgos los resultados que se fueron obteniendo en el transcurso de toda la experimentación, como fueron elaborados los primeros moldes y los resultados de los geopolímeros que se obtuvieron. Al principio los materiales que se obtuvieron eran de una manera deforme debido a que el molde en el que eran vertidos no les proporcionaba aireación, los cuales solo se secaban por la parte superior e inferior y en la parte media se almacenaba toda la humedad. En el transcurso de la metodología se siguieron buscando materiales que pudieran proporcionar buenas características para elaborar nuevos moldes, después de haber encontrado el material adecuado se hicieron nuevos moldes, ya con estos las características de los nuevos geopolímeros eran diferentes, ya la forma de secado era más homogénea en todo el material. A través de los capítulos se discuten los resultados de cada una de las técnicas en las cuales fueron analizados los geopolímeros, con esto se puede observar un panorama de la composición y estructura de cada matriz, así como las características que identifican a cada material.

De acuerdo a los resultados obtenidos se presentan las conclusiones del trabajo, se puede observar que es posible formar un material compuesto a base de metacaolín y sol-gel como matriz y cascarilla de arroz como agregado, obteniendo con esto propiedades favorables de resistencia. Al igual se logró conformar el geopolímero de ceniza volante con sol-gel, tratados térmicamente y a temperatura ambiente, y se puede observar que estos materiales son alternativos para soportar altas temperaturas.

Definición del proyecto

La idea fundamental de esta investigación es desarrollar un material compuesto que posea propiedades físicas y mecánicas resistentes (menor peso, flexibilidad, mayor resistencia a la corrosión, resistencia a la abrasión, compresión, flexión, etc.), con el fin de que pueda ser empleado en propósitos de construcción, además de darle valorización a residuos industriales, agroindustriales actualmente destinados a vertedero y que pueden tener un uso comercial. El proceso de investigación está formado por las siguientes cinco etapas: 1) Elaboración de matriz, que puede ser: a) geopolímero base metacaolín o ceniza volante b) gel de Silicato mediante la técnica Sol-gel; 2) mezcla de residuos industriales y agroindustriales; 3) secado del compuesto; 4) Etapa de pruebas y, por último, 5) armado de la estructura.

En el presente proyecto se buscan aplicaciones que permitan incrementar el valor comercial de residuos lignocelulósicos como cascarilla de arroz y residuos industriales como la ceniza volante, y aplicarlos en diversos materiales mediante el estudio de sus propiedades atribuidas a la sinergia producida al mezclarlos con polímeros orgánicos e inorgánicos. Con esto, se logra un valor agregado para los productos y se promueve la reutilización de dichos recursos que en este momento están siendo desperdiciados en nuestro país o incluso constituyen un problema, ya sea por la quema de los residuos agroindustriales, por la ocupación de grandes espacios y/o contaminación por lixiviados de los residuos industriales.

Justificación

El desarrollo y crecimiento económico de la industria de la construcción ha promovido un profundo interés en la producción y valorización de materiales de menor afectación ambiental, económicamente competitivos y con desempeños equivalentes o incluso superiores a los materiales tradicionales. Al respecto, la sustitución parcial del cemento Portland ordinario (CPO), material cuya producción se le atribuye la emisión del 5% de CO₂ a nivel global [3], o de materiales que puedan ser corroídos con facilidad por sub-productos como desechos industriales y agroindustriales, ha sido empleada exitosamente para mejorar una o varias propiedades. Actualmente, se vislumbra la necesidad de evaluar la utilización de nuevas fuentes que puedan contribuir aún más a la mitigación de ciertos problemas ambientales, así como la reducción en los costos de producción, sin afectar negativamente el desempeño y características del producto final.

En investigaciones revisadas se emplean diversos residuos para el desarrollo de materiales compuestos, sobre todo en el desarrollo de materiales compuestos en el cual se usan agro-residuos (materiales lignocelulósicos) más amigables con el ambiente, como cargas de refuerzo [4].

Se ha reportado el uso de cascara de arroz, que es un desecho agrícola disponible en abundancia [5]. La producción de cascarilla de arroz se estima de 110 mil toneladas por año. La cascara de arroz (RH) es un recubrimiento o capa protectora formada durante el crecimiento de granos de arroz [6]. Estos depósitos tienen bajo valor comercial, debido a que el SiO₂ y las fibras contenidas no tienen ningún valor nutricional y no se utilizan en los alimentos. Este desecho ha sido utilizado como fuente de sílice para, en combinación con carbonatos de calcio, obtener silicatos de calcio. Estos se usan en la fabricación de ladrillos de cal y arena, en la industria del cemento, como material de relleno, en las industrias de pinturas y plásticos y en la fabricación de porcelanas dieléctricas, entre otros. La mayoría de los trabajos se han enfocado en estudiar a la cascarilla de arroz en forma calcinada (ceniza de cascarilla de arroz), por su alto contenido de sílice. Sin embargo, un área que no ha sido ampliamente estudiada es el efecto que posee la cascarilla como material de relleno pero en su estado natural. Es por esto que tomar en cuenta el efecto que posee este material

incorporándose a una matriz geopolimérica es un campo de oportunidad para la investigación presentada en este documento.

Además que es necesario desarrollar nuevas técnicas que contribuyan a disminuir los costos de los materiales de construcción y minimizar el impacto en su uso o producción, por lo tanto se plantea la presente investigación como una alternativa para nuevas tecnologías destinadas a la fabricación de materiales compuestos a partir de residuos industriales y agroindustriales.

Hipótesis

La integración de alta proporción de residuos agroindustriales e industriales en materiales compuestos en matriz geopolimérica pueden llegar a conformar materiales con resistencias mecánicas de uso factible que superen al ladrillo rojo o al mortero de cal y ser alternativa para algunos usos actuales del concreto.

Objetivos

Objetivo General

Desarrollar y evaluar materiales compuestos geopoliméricos constituidos a base de residuos agroindustriales, industriales y otros agregados para la conformación de morteros que sean utilizados en diversas aplicaciones de construcción.

Objetivos Específicos

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

I. Elaboración, caracterización y prototipo de material compuesto con polímeros inorgánicos (sílice sol-gel, metacaolín y ceniza volante) o polímeros orgánicos; así como residuos agroindustriales (cascarillas de arroz).

II. Estudio de cambios en volumen o en el acabado superficial del prototipo hecho de material compuesto (cascarilla-metacaolín y ceniza volante) para mejorar su resistencia.

III. Realizar las caracterizaciones mecánicas de los materiales compuestos.

IV. Realizar caracterizaciones de los materiales usados en estructuras para determinar la interacción entre agregados y matriz: SEM, DSC, AFM, LSCM, DRX, Perfilometría, Prueba de Pull-Off.

V. Realizar caracterizaciones de las matrices usadas en materiales compuestos para determinar el grado de flexibilidad de las cadenas poliméricas inorgánica.

Capítulo I

Antecedentes

1. Antecedentes

Alrededor del planeta se están sumando esfuerzos para desarrollar productos que sean amigables con el ecosistema. Diversas organizaciones están preocupadas de mostrar un desempeño ambientalmente correcto, controlando el impacto de sus actividades productivas desde el inicio de su ciclo hasta el final del mismo, incluyendo en esto la reciclabilidad o degradación de sus productos y la disposición final de sus desperdicios. Debido a esto, están involucrando el uso de tecnologías ambientalmente sustentables como también en los trabajos involucrados en estos procesos.

En este capítulo se presenta las bases necesarias que fueron consultadas y que fundamentan la elaboración del presente estudio.

1.1 Materiales compuestos

Los materiales compuestos son por una parte materiales nuevos y modernos, pero también son materiales muy antiguos e incluso elementos que se encuentran en la naturaleza. Por ejemplo el adobe que se encuentra desde la antigüedad y es empleado para muchos fines en el campo de construcción, formado por unas fibras de paja recubiertas por barro, o bien la madera, en la que las fibras de celulosa se unen mediante una matriz de lignina.

El campo de los materiales compuestos es ilimitado, ya que pueden efectuarse tantas asociaciones para formar estos materiales como posibilidades haya de combinar fibras y matrices que conformen unidades entre sí.

Cuando se trata de explicar que son los materiales compuestos, que también son llamados composites, no existe una definición que sea ampliamente aceptada. Una bastante extendida es la siguiente: un material compuesto es un sistema que consta de dos o más materiales diferentes, en forma y composición química, e insolubles entre sí, de manera que las propiedades del compuesto son superiores a las de los componentes considerados individualmente en donde los materiales pueden ser separados mecánicamente.

El último punto de la definición es lo que impulsa al desarrollo de los materiales compuestos, ya que pueden seleccionarse materiales que proporcionen combinaciones poco usuales de resistencia mecánica, dureza, ligereza junto con resistencia a las altas temperaturas, resistencia a la corrosión o conductividad, por lo que es importante conocer las propiedades de cada material a elegir. La mayor ventaja de los materiales compuestos aparece cuando se considera el alto módulo de elasticidad (rigidez) y la alta resistencia mecánica con respecto al peso [7].

Desde 1930, los materiales compuestos empezaron a ser una alternativa para la sustitución de otros materiales como el acero, aluminio, hormigón o madera, en aplicaciones donde no se requerían propiedades mecánicas muy elevadas. Estos materiales pueden adquirir diversas formas, bajo peso o aislamiento térmico y lo más importante es que algunos pueden ser menos contaminantes. En los últimos años ha habido un rápido crecimiento de los materiales compuestos, los cuales han ido remplazando a otros materiales en especial a los metales (figura 1.1).

Los materiales compuestos están constituidos por tres fases: la fase continua o matriz, la discontinua denominada inclusión o refuerzo y una región que se genera entre ambas, la cual es llamada región interfásial [8].

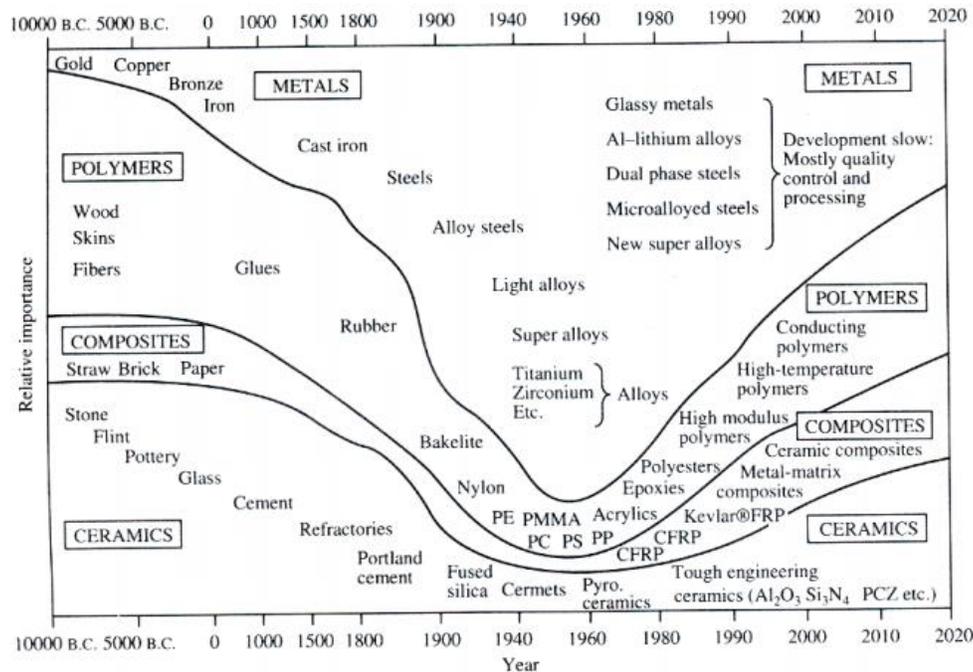


Figura 1.1: Importancia de los materiales compuestos a través del tiempo [9].

1.2 Geopolímero

El nombre *geopolímero* fue establecido por Davidovits [10], el cual lo utilizó para representar a un amplio rango de materiales conformados en sí 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 (80-100 °C) [11]. Los geopolímeros representan una innovación tecnológica ya que están ganando interés considerable en la industria de la construcción, particularmente en lo referente a sostenibilidad, como sustitución parcial o total del cemento Portland ordinario, ya que representan un material nuevo para recubrimientos y adhesivos, nuevos aglutinantes en materiales compuestos de fibra y en la encapsulación de residuos [12].

Los geopolímeros están formados por redes 3D amorfas de tetraedros alternados de AlO_4^- y SiO_4 de gran estabilidad térmica, química y con buenas propiedades mecánicas.

Además tienen la ventaja de tener bajas emisiones de CO₂ en su producción, ya que algunos no poseen carbono en su estructura, además poseen una gran resistencia química y térmica, y buenas propiedades mecánicas, tanto a temperatura ambiente como a temperaturas extremas.

En un principio, los geopolímeros se preparaban mediante una mezcla de minerales derivados de arcillas, es decir, caolinita con soluciones alcalinas de NaOH o KOH a temperaturas de 25 y 120 °C. Con el fin de lograr una mayor reactividad, la caolinita se convirtió en metacaolinita a través de la calcinación a 650 °C durante unas horas. La metacaolinita resultante tiene un alto contenido de aluminosilicatos amorfos y partículas de menor tamaño, lo que se traduce en una mayor reactividad al contacto con la solución alcalina [10].

Davidovits mostró la resistencia a la compresión de 60 MPa después de un día de curado. También mostró una dureza de 4-7 en la escala de Mohs y los geopolímeros fueron térmicamente estables a la sujeción a muy altas temperaturas (1000-1200 °C), donde todas las resinas orgánicas o el cemento no pueden soportar [10]. Estos hallazgos y muchos más han hecho que los geopolímeros sean materiales útiles en fines de construcción.

1.2.1 Geopolimerización

La geopolimerización se realiza cuando materiales ricos en sílice y alúmina reaccionan con una solución altamente alcalina para formar polímeros amorfos de aluminosilicato semi-cristalinos. De acuerdo con la literatura, geopolimerización es un proceso complejo, que se puede dividir en los siguientes pasos: (1) la disolución de fases amorfas por solución alcalina; (2) el transporte, la orientación y la condensación de iones precursores en monómeros; (3) policondensación y polimerización de monómeros en polímeros de aluminosilicato amorfo a semi-cristalinos. Los geopolímeros resultantes exhiben excelentes propiedades físicas y químicas y, se pueden usar en diversas aplicaciones, tales como material de aislamiento, material de cemento, y la fijación de residuos. Su composición química es

similar a la de los materiales zeolíticos naturales, pero son por lo general amorfos en vez de cristalinos [13].

1.2.2 Reacción de geopolimerización

La reacción de geopolimerización se produce bajo condiciones altamente alcalinas entre un polvo de aluminosilicato y una solución activadora, está basada en una mezcla de hidróxido de sodio y un silicato alcalino, puede ser de sodio a condiciones ambientales. En muchas investigaciones suelen usar metacaolín o ceniza volante como material para la síntesis de geopolímeros. Provis [14], explicó sus etapas de cierta manera. El indicó que el modelo de geopolimerización no es lineal como se muestra en la figura 1.2, si no que todas las etapas pueden ocurrir a la vez. Provis en forma simple menciona que la primera etapa involucra la disolución de los aluminosilicatos en monómeros. Posteriormente se forman dímeros, trímeros, tetrámeros, hasta llegar a la precipitación de un gel de aluminosilicatos. A este gel se le denomina gel 1 y es rico en Al. La siguiente etapa es la formación del gel 2, en donde el Si comienza a disolverse y se incorpora al gel ya presente. La reorganización que se lleva a cabo con la incorporación del silicio es la última etapa, y esta es importante para generar las propiedades mecánicas del material.

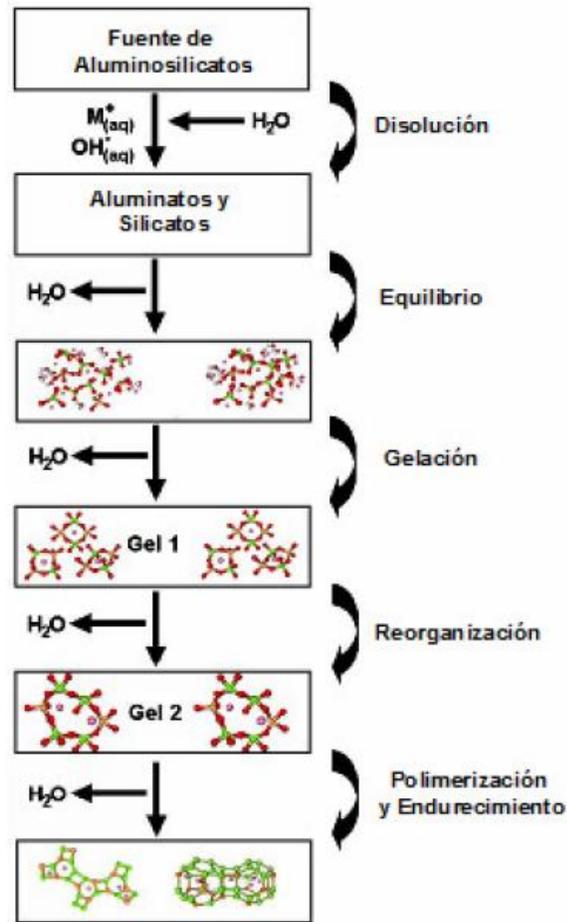


Figura 1.2: Proceso de geopolimerización [14].

Los geopolímeros están basados en aluminosilicatos llamados polisialatos. Este término es una abreviación de poli-(sílico-oxo-aluminato) o $(-Si-O-Al-O-)_n$, siendo n el grado de polimerización [15]. La reacción de polimerización produce enlaces poliméricos del tipo Si-O-Al-O.

1.2.3 Química de la geopolimerización

Los geopolímeros difieren de los cementos activados en términos de síntesis, química y propiedades. La síntesis de geopolímeros utiliza fuentes sólidas que son ricas en aluminosilicatos amorfos y soluciones activantes [10].

Se cree que los geopolímeros son una fase amorfa metaestable de precursores zeolíticos que se puede convertir en una fase cristalina definida (zeolitas), siempre que las condiciones y las concentraciones de reactivos que se utilizan sean adecuada [16].

Davidovits [10] menciona que las reacciones en la geopolimerización se pueden dividir en tres etapas mecánicas, es decir, disolución, reestructuración y policondensación / gelatinización. Al igual que Provis el menciona que estos tres mecanismos pueden ocurrir simultáneamente y son reversibles en cierta medida [14, 17]. La cinética de cada una de estas etapas varía según el tipo de aluminosilicato, relación sólido solución, concentración de silicato alcalino, contenido de agua y la condición de reacción.

Cada etapa se discute con mayor detalle.

a) Disolución. La geopolimerización comienza con la hidrólisis de H^+ con cationes monovalentes (Na^+ , K^+); esto es seguido por la disolución continúa de los aluminosilicatos precursores, producto de la disolución de la ruptura de los enlaces de Si-O-Si o Si-O-Al en las partículas de aluminosilicato (sol) para formar reactivos precursores $Si(OH)_4$ y $Al(OH)_4^-$ en la solución.

b) Reestructuración. En esta etapa, los aluminosilicatos precursores son móviles y son capaces de orientarse parcialmente a un mejor estado termodinámicamente estable.

c) Gelatinización. La condición supersaturada es alcanzada cuando la concentración de la disolución de las especies son mayores que las concentraciones de los saturados. En el punto de sobresaturación, la polimerización de Al^{3+} y Si^{4+} se produce de inmediato. El paso polimerización también se caracteriza por la expulsión de agua molecular del gel geopolimérico. Por lo tanto, la contracción de los materiales suelen observarse también.

1.3 Propiedades y aplicaciones del geopolímero

Entre las ventajas para la producción y aplicación de los geopolímeros se mencionan las siguientes:

- La gran variedad de materias primas que pueden ser aplicadas dentro de esta tecnología.
- Menor impacto ambiental debido a los bajos niveles de consumo energético y con ello una baja emisión de gases contaminantes a la atmósfera.
- Son preparados fácilmente, al no requerir equipos de elevado costo, esto se realiza por medio de una mezcla homogénea de las materias primas.
- Las temperaturas que promueven el endurecimiento de la pasta no superan los 200 °C, mayormente esto se hace a temperatura ambiente.
- Pueden adquirir elevadas resistencias mecánicas en corto tiempo, solo controlando las condiciones de curado.
- Alta durabilidad.

Estos materiales geopoliméricos han sido introducidos de manera satisfactoria en la industria de la construcción para casos y/o aplicaciones específicas, ya que presentan propiedades como elevada dureza superficial, estabilidad térmica y una precisa moldeabilidad [18].

Existe una cantidad muy amplia de posibles aplicaciones de los geopolímeros que van desde paneles resistentes al fuego hasta aplicaciones aeroespaciales. Sin embargo el impulso más grande a investigar este tema es que los geopolímeros son un candidato potencial para reemplazar al CPO y de paso contribuir al cuidado del medio ambiente [19].

1.4 Activadores alcalinos

Los elementos del grupo I de la tabla periódica son los metales alcalinos a excepción del Hidrógeno. Estos compuestos pueden formar compuestos de pH alto que actúan como bases y es posible emplearlos como activadores alcalinos para la producción de geopolímeros. Los

que más se utilizan son el hidróxido de sodio (NaOH), el carbonato de sodio (Na₂CO₃), el silicato de sodio (Na₂O•nSiO₂) y el sulfato de sodio (Na₂SO₄). La prioridad de utilizarlos se debe a que son los activadores más económicos y fáciles de conseguir [20]. En los experimentos elaborados en esta investigación se emplearon como activadores una mezcla de hidróxido de sodio, y de metasilicato de sodio, porque al utilizarse en la síntesis de geopolímeros base metacaolín origina una mayor resistencia a la compresión en comparación a otros activadores. La activación alcalina fue descubierta inicialmente por Purdon O. [21], a través del estudio del efecto que tiene la incorporación de hidróxido de sodio (NaOH) sobre una variedad de minerales que estaban contruidos por Si y Al.

Se han desarrollado sistemas geopoliméricos con diferentes materiales reactivos, los cuales presentan una composición química basada principalmente en sílice y aluminio y constan de elevadas cantidades de fases solidas altamente energéticas (fases vítreas); como en el caso de las cenizas volantes (CV) [22,23]. Cabe resaltar que los geopolímeros son materiales que se obtienen a partir de fuentes con un bajo contenido de calcio, siendo esta la principal diferencia de los cementos.

En la tabla 1.1 se describen los factores que intervienen en el proceso de geopolimerización y propiedades del producto final.

Tabla 1.1 Factores que determinan la geopolimerización

Fuente primaria	<ol style="list-style-type: none"> 1. Composición química 2. Mineralogía 3. Microestructura 4. Distribución de tamaño de partícula
Activador alcalino	<ol style="list-style-type: none"> 1. Alcalinidad 2. Tipo y naturaleza 3. Relación Si/catión 4. Relación especies iónicas/catión

Para la producción de los sistemas geopoliméricos y/o de activación alcalina se dispone una gran variedad de materias primas, que son potencialmente útiles como fuentes primarias y activadores alcalinos.

1.5 Técnica sol-gel

El proceso de sol-gel es un método químico que se usa en 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.

Un sol es una dispersión de partículas coloidales que se encuentran en fase líquida y son suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por movimiento Browniano. Un gel es un sólido consistente de al menos dos fases: una fase sólida que forma una red que atrapa e inmoviliza a una fase líquida. En el proceso sol-gel la solución o precursor puede incluir alcóxidos metálicos, soluciones salinas metálicas, y otras soluciones conteniendo complejos metálicos [24].

La técnica 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.

La técnica sol-gel ha sido referenciada 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.

Esta técnica es utilizada en este trabajo para la formación de un gel de sílice, el cual sirve como matriz en la fabricación de compuestos con residuos industriales y agroindustriales.

1.6 Metacaolín

La caolinita pertenece al grupo de las arcillas, y estos son aluminosilicatos hidratados los cuales pertenecen al grupo de los silicatos que están dentro de la familia de los filosilicatos. Su estructura se da en forma de capas, cada capa está conformada por láminas de tipo

tetraédrico $[(\text{Si}_2\text{O}_5)_2]_n$ y láminas de tipo octaédrico. Las láminas de tipo tetraédrico están conformadas por un ion silicio rodeado de cuatro oxígenos dispuestos simétricamente que dan lugar a un tetraedro, estos están unidos entre sí por sus vértices basales y conforman una red hexagonal. Las láminas de tipo octaédrico están constituidas por una unidad que es un octaedro que presenta en su centro un ion aluminio o magnesio, y en sus vértices tiene oxígeno o en su defecto grupos OH. Los octaedros comparten aristas y oxígenos.

El metacaolín es en sí mismo un material relativamente complejo, siendo generado por la calcinación de la arcilla caolinita a temperaturas que van desde 500 hasta 800 °C, dependiendo de la pureza y cristalinidad de la arcilla precursora. Las fuentes de metacaolín usadas en geopolimerización varían notablemente en tamaño de partícula, pureza y cristalinidad de la caolinita de las que se derivaron. Cada uno de estos factores es importante en el uso de metacaolín para la producción de geopolímeros, y significa que es muy poco probable que exista una receta específica que sea óptima para geopolímeros derivados de una amplia gama de fuentes [14].

La producción de sistemas geopoliméricos basados en minerales naturales, y en especial de arcillas como la caolinita se lleva a cabo la incorporación de la solución alcalina en la cual se destruye la estructura, la cual promueve su solubilización, para que finalmente se lleve a cabo el proceso de endurecimiento y adquisición de resistencia mecánica a través de la condensación del monómero a una red polimérica estable [25]. Como factores que pueden determinar el desempeño final del sistema geopolimérico basado en metacaolín se ha identificado que las características fisicoquímicas y en especial el contenido de fases reactivas, así como el tamaño de partícula juegan un papel importante en el desarrollo resistente del material. En sistemas geopoliméricos basados en metacaolín puede existir una cierta dependencia entre las resistencias mecánicas y la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del sistema. Stevenson M. [26] evaluó el efecto de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sobre el comportamiento mecánico y la microestructura de geopolímeros basados en metacaolín y Na^+ , donde encontró resistencias mecánicas de 3, 29 y 48 MPa para relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2.5, 3 y 3.5, respectivamente.

1.7 Cascarilla de arroz

La cascara o cascarilla de arroz representa aproximadamente una quinta parte del peso del grano recolectado. Las cantidades varían en función con las condiciones de cultivo y la variedad de arroz. La cascarilla presenta un aspecto reticulado y sobre la parte superior del lema suele extenderse una especie de filamentos, que dependen de la variedad del arroz [27,28].

Las características físicas más significativas son las siguientes: peso específico 0,78 g/cm³; densidad aparente sin compactar 0,108 g/cm³; densidad aparente compactado 0,143 g/cm³ [29].

La composición orgánica de la cascara de arroz es similar a la de la mayoría de las fibras orgánicas. Contiene celulosa, hemicelulosa, lignina, compuestos nitrogenados, lípidos y ácidos orgánicos [27]. La mayor parte de los hidratos de carbono presentes en la cascara de arroz lo constituyen la celulosa y la hemicelulosa. La proporción de celulosa en la cascara de arroz varía entre el 28% y el 49% y la de hemicelulosa entre el 16% y el 22% [27]. Además de celulosa, se pueden encontrar más polisacáridos en la cascara de arroz: xilosa, arabinosa y galactosa [29]. La lignina da rigidez a la estructura de la cascara y se concentra en sus paredes celulares. La proporción varía entre el 19% y el 25%. La tabla 1.2 muestra los porcentajes de los componentes que posee la cascarilla de arroz.

Tabla 1.2: Porcentaje de componentes, propiedades físicas y mecánicas de algunas fibras naturales en comparación con la cascarilla de arroz [32].

Fibra natural	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina	Ceniza	Resistencia a la tracción (N/mm ²)	Módulo de Young (GPa)	Densidad (g/cm ³)	Humedad (wt. %)
Caña	70,2-74,4	18-22,4	03.07-0.5-0.7		350-800	30-60	1.48	8
Bagazo	30.02	56.73	13	4.1	170-290	15-19	0.12	8.8
Cascarilla de arroz	34.4	24.3	19.2	15-20			0.55	6.5
Bambú	26-43	30	21-31	1.7-5	500-740	30-50	0.64	6.2
Algodón	82.7	5.7		0.82-2	300-700	6-10	1.51	8.5
Sisal	67-78	7-11	10-24	0.6-1	300-500	10-13	1.33	11

Habitualmente la cascarilla de arroz es un producto agroindustrial que se utiliza como combustible por su valor calorífico (16.720 kJ/kg) [29]. De esta manera se puede producir energía eléctrica o simplemente calor [30]. En el proceso de incineración, la cascarilla de arroz genera a su vez humos contaminantes que contienen partículas peligrosas en suspensión para las personas [31]. Debido a su bajo precio y más contenido de sílice, en comparación con las otras fibras naturales. La cascarilla de arroz se ha encontrado adecuada para una amplia gama de procesos de fabricación de materiales por la cantidad de sílice que contiene en forma calcinada.

Los principales inconvenientes que presenta el utilizar la cascara de arroz como material de construcción son su porosidad, su higroscopia, y la presencia de componentes orgánicos.

1.7.1 Aplicaciones de la cascara de arroz

Los países que fueron los primeros en utilizar la cascarilla de arroz fueron: India, Pakistán, Bangladesh, Sri Lanka, Australia, Tailandia, Indonesia y EE.UU., durante 1970-1985. La figura 1.3 representa algunas de las aplicaciones de la cáscara de arroz en diferentes campos de la industria, tomando ventajas de las características especiales de la cáscara de arroz.

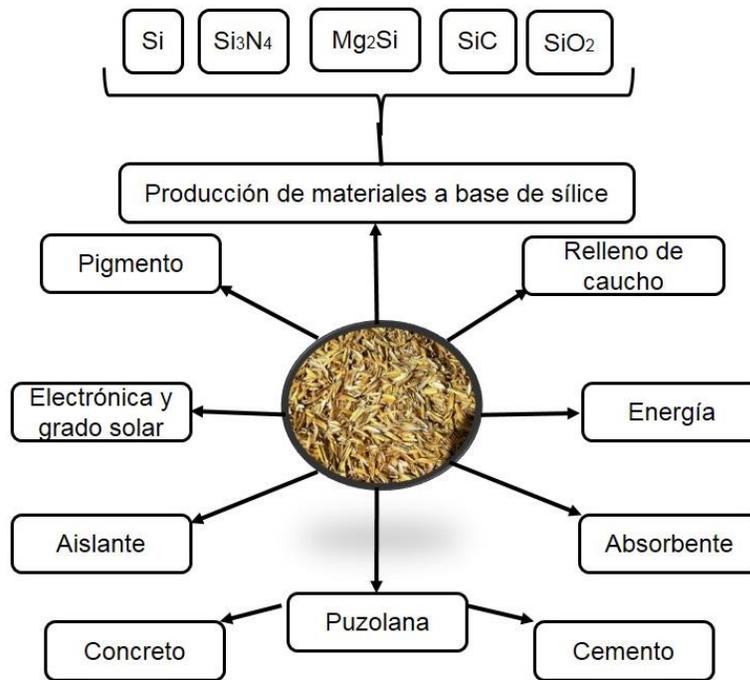


Figura 1.3: Esquemas de las aplicaciones derivadas de la cascara de arroz [32].

La cascarilla de arroz se está utilizando en muchos trabajos actualmente. En la tabla 1.3 se hace referencia a algunos trabajos en los que se aplica la cascarilla de arroz en la elaboración de materiales compuestos y en otros aspectos. Se observa en la mayoría de los casos la utilización de la cascarilla en su forma calcinada.

Tabla 1.3: Utilización de la cascara de arroz en la fabricación de materiales compuestos.

Objeto de estudio	Ruta de fabricación	Material de partida	Observaciones	Ref.
Determinación de las propiedades elásticas de un compuesto de cascarilla de arroz	Modelo Mori-Takana	Cascarillas de arroz y láminas de polipropileno delgado	El enfoque del modelo propuesto sirve como un método fácil de usar para determinar las propiedades elásticas del compuesto.	[33]
Producción de ceniza de cascara de arroz (RHA) como material suplementario para uso en hormigón.	Técnica de combustión mediante horno rudimentario.	Cascarilla de arroz, horno rudimentario.	Se encontró que el período de combustión, la duración de enfriado y el proceso de molienda son importantes en la obtención de RHA de finura y calidad estándar.	[34]
Ceniza de cascarilla y otros residuos como material de sustitución del cemento en la producción de bloques de hormigón ligero.	Proceso de combustión.	Ceniza de cascara de arroz, residuos de fibra de madera y residuos de polvo de piedra caliza.	Materias primas como solución factible al problema medioambiental y también al problema del diseño económico de los edificios.	[35]
Cascarilla de arroz como agregado en un concreto aislante liviano.	Aislamiento y conductividad térmica.	Cal (CL90), cascarilla de arroz, cañamo.	Resistencia media a la compresión de $0,33 \pm 0.03$ MPa a los 60 días	[36]
Microestructura de pastas de cemento con ceniza de cascarilla de arroz con bajo contenido de sílice amorfa.		Cascarilla de arroz.	Reducción del contenido de hidróxido de calcio y la relación de Ca / Si de hidrato de silicato de calcio (C-S-H), refinamiento de la estructura porosa de las pastas	[37]
Morteros de cemento que contienen nanosílice y ceniza de cáscara de arroz en virtud de la penetración de iones de cloruro	Absorción capilar, prueba rápida cloruro migración (RCMT) y análisis de resistividad eléctrica.	Cemento Portland, ceniza de cáscara de arroz, nano-SiO ₂ .	La incorporación de nanosílice mejora el rendimiento de los morteros.	[38]

1.8 Ceniza volante

La utilización y aprovechamiento de residuos sólidos provenientes de diversos sectores de la industria, para obtener materiales no convencionales con propiedades equivalentes o incluso superiores contribuyen significativamente con el desarrollo sostenible en el sector de la construcción [3]. Los residuos industriales tales como las cenizas volantes se emplean con

éxito en muchos trabajos [39] como sustituto parcial del CPO, contribuyendo así a la mejora de las propiedades físico-mecánicas y de durabilidad frente a los materiales convencionales.

La ceniza volantes (CV) está compuesta principalmente de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 y CaO [40]. Gran parte de las partículas tienen una estructura vítrea con dimensiones que oscilan entre 1-100 μm o más [41]. Presentan una morfología esférica o redondeada compuesta de 3 tipos de partículas: las cenoesferas que son huecas, las pleroesferas que son huecas pero contienen partículas dentro de ellas.

La CV presentan características distintas debido a varios factores, entre ellos la composición química del carbón que se quemó, el diseño de las plantas, el método de recolección, el manejo del material, etc. La norma ASTM C 618-05 (Coal Fly ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for use in Concrete) indica que si la suma de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ es mayor al 70%, la CV es clase F: cenizas con bajo contenido de cal y obtenidas a partir de la quema de carbón antracítico o bituminoso. Si es menor a 70% pero mayor a 50%, la CV es de clase C: cenizas con alto contenido de carbón proveniente de la quema de carbón y que a su vez puede presentar propiedades hidráulicas [42]. Algunas especificaciones recomendadas por esta normativa son listadas en la tabla 1.4. El cuarzo cristalino suele estar presente en forma de partículas discretas en las cenizas volantes de carbón [14].

Tabla 1.4: Especificaciones químicas y físicas recomendadas por la ASTM C618-05, para la utilización de cenizas volantes como adición en el hormigón.

Especificación	Ceniza volante	
	Clase F	Clase C
$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ mín (%)	70	50
SO_3 (% máx.)	5	5
Contenido de humedad (% máx.)	3	3
Pérdida por ignición a 950°C (% máx.)	6	6
Finura (Cantidad retenida en tamiz de 45 μm . máx.)	34	34
Índice de actividad resistente		
7 días (mín.)	75	75
28 días (mín.)	105	105
Estabilidad: expansión contracción en autoclave (máx.)	5	5
Requisitos de uniformidad: Variación con el promedio (% máx.)	5	5

1.9 Concreto

El concreto es un material compuesto que consiste en un medio conglomerante dentro del cual se hallan inmersas partículas o fragmentos de agregados. Generalmente una se encuentra en una combinación de agregado fino y agregado grueso [43].

La composición típica del concreto consta de tres componentes: el agregado, la pasta de cemento hidratada y la zona de transición entre la pasta y el agregado [44].

La microestructura del concreto es la fase sólida en la que éste ha alcanzado un desarrollo mecánico debido a las reacciones químicas del cemento con el agua. Esto produce una cierta rigidez otorgada por los productos que se generan de dichas reacciones.

1.10 Cemento Portland

El cemento es un material inorgánico finamente pulverizado que fragua y endurece por interacción química con el agua.

Los componentes básicos en la fabricación del cemento portland son el óxido de calcio, óxido de sílice, alúmina y el óxido de hierro. La materia prima necesaria para tener las cantidades correctas de los componentes básicos es una mezcla de materiales calcáreos (piedra caliza) y arcillosos [45].

1.10.1. Clasificación

Se conocen 5 tipos de cemento portland:

Tipo I: los cementos portland regulares son los productos acostumbrados en la construcción general.

Tipo II: los cementos portland que fraguan a un calor moderado y los resistentes al sulfato se emplean donde se requiere calor moderado de hidratación o para construcción en general con concreto expuesto a la acción moderada de los sulfatos.

Tipo III: Los cementos de alta resistencia rápida (ARR) se elaboran de materias primas con una relación cal-a-sílice mayor que la del cemento del tipo I y más finamente molidas.

Tipo IV: Los cementos portland de bajo calor contienen un porcentaje menor de C_3S y de aluminato tricálcico (C_3A), lo cual disminuye la evolución de calor.

Tipo V: Los cementos portland resistentes al sulfato comprenden los que por su composición o por su procesamiento resisten a los sulfatos mejor que los otros cuatro tipos [62].

1.10.2. Composición química del cemento

Durante la fabricación del Clinker de cemento portland, el óxido de calcio se combina con los componentes ácidos de la materia prima para formar cuatro compuestos fundamentales, que constituyen el 90% del peso del cemento. A continuación se describen los compuestos químicos del cemento (tabla 1.5) [46].

El silicato tricálcico se hidrata y endurece rápidamente al igual que es el responsable en gran medida del fraguado inicial y de la resistencia temprana. En general, mientras sean mayores los porcentajes de C_3S mayor será la resistencia temprana del concreto de cemento portland.

El silicato dicálcico, C_2S , se hidrata y este empieza a endurecer lentamente y contribuye en gran parte al incremento de resistencia a edades mayores de una semana.

El aluminato tricálcico, C_3A , libera una gran cantidad de calor durante los primeros días de hidratación y endurecimiento. También contribuye ligeramente al desarrollo de la resistencia temprana. El yeso, que se agrega al cemento durante la molienda final retrasa la velocidad de hidratación de C_3A . Sin el yeso, el cemento que contiene C_3A fraguara rápidamente. Los cementos con bajos porcentajes de C_3A son particularmente resistentes a los suelos y aguas que contienen sulfatos.

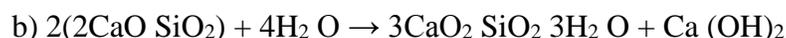
Tabla 1.5: Composición química del cemento [46].

Nombre	Composición de óxido	Abreviatura	Contenido (%)
Silicato tricálcico	3CaO SiO ₂	C ₃ S	45-60
Silicato dicálcico	2CaO SiO ₂	C ₂ S	15-30
Aluminato tricálcico	3CaO Al ₂ O ₃	C ₃ A	6-12
Aluminoferrito tetracálcico	4CaO Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	C ₄ AF	6-8

El aluminoferrito tetracálcico, C₄AF, reduce la temperatura de formación del clinker, ayuda por tanto a la manufactura del cemento. Se hidrata con cierta rapidez pero contribuye mínimamente a la resistencia.

La propiedad de liga de las pastas de cemento portland se debe a la reacción química entre el cemento y el agua, mediante su hidratación. Las propiedades del cemento como: el fraguado y endurecimiento, resistencia y estabilidad dimensional dependen principalmente del silicato de calcio hidratado. La relación agua/cemento determina la resistencia a la compresión. Entre mayor sea la relación agua cemento, disminuye la resistencia [47].

Las características de resistencia de la pasta de cemento endurecida se atribuyen, mayormente, a la contribución de los silicatos cuyas reacciones de hidratación son las siguientes:



La cantidad de hidróxido de calcio liberado mientras se produce la reacción de hidratación es notoria, y la importancia que este material reviste, no es sólo del punto de vista del incremento de la resistencia, sino, de la durabilidad del producto.

1.10.2 Especificaciones físicas y mecánicas

Las especificaciones mecánicas y físicas del cemento, tal como, resistencia a la compresión según la norma mexicana NMX-C-061-ONNCCE, tiempo de fraguado de acuerdo a la norma mexicana NMX-C-059-ONNCCE y estabilidad de volumen, según la norma mexicana NMX-C-062-ONNCCE se describen en la tabla 1.6 [48].

Tabla 1.6: Especificaciones mecánicas y físicas del cemento [48].

Clase resistente	Resistencia a la compresión (N/mm ²)			Tiempo de fraguado (min)		Estabilidad de volumen en autoclave (%)	
	3 días	28 días		Inicial	Final	Expansión	Contracción
	Mínimo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Máximo	Máximo
20	-	20	40	45	600	0.80	0.20
30	-	30	50	45	600	0.80	0.20
30R	20	30	50	45	600	0.80	0.20
40	-	40	-	45	600	0.80	0.20
40R	30	40	-	45	600	0.80	0.20

1.11 Equipos para caracterización

1.11.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscope)

El microscopio electrónico de barrido es un tipo de microscopio electrónico que tiene capacidad para producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra. Debido a la manera en la que se crea la imagen, estas tienen una apariencia tridimensional que las caracteriza y son útiles para explicar la estructura superficial de una muestra. En la figura 1.4 se muestra un esquema general de las partes de un SEM.

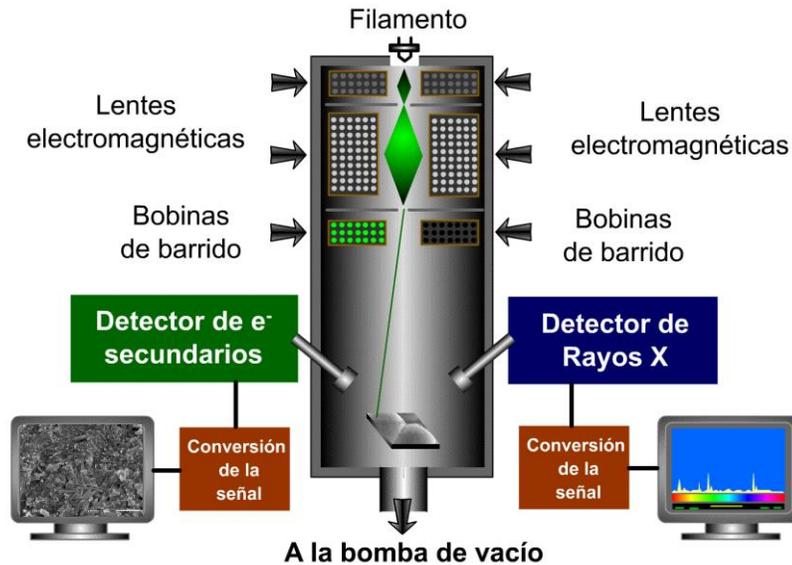


Figura 1.4: Esquema del microscopio electrónico de barrido [49].

1.11.2 Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS por sus siglas en inglés)

La espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) es utilizada para identificar la composición elemental de una muestra. Esta técnica se encuentra integrada al microscopio electrónico de barrido (SEM), ya que aprovecha la energía característica de los rayos X emitidos en el SEM debido a las interacciones de su haz de electrones con el material. La emisión de rayos X identifica la composición elemental de una muestra, ya que un átomo emite rayos X con cantidades únicas de energía durante este proceso de transferencia. Así, midiendo las cantidades de energía presentes en los rayos X que son emitidas por un espécimen en particular durante el bombardeo del haz de electrones, la identidad del átomo del cual los rayos X fueron emitidos puede ser establecida [63].

Un espectro de EDS exhibe normalmente los picos que corresponden a los niveles de energía para los cuales la mayoría de los rayos X han sido recibidos. Cada uno de estos picos corresponde a un átomo, y por lo tanto corresponde a un solo elemento, es decir, el pico en un espectro corresponde a un elemento presente en el sólido. Las posiciones de las líneas (picos con energías apropiadas) dan la información sobre la composición cualitativa de la

muestra. El número de cuentas de los rayos X corresponden a la concentración de los elementos (altura del pico).

Hay cuatro componentes primarios del EDS: la fuente del haz, el detector de rayos X, el procesador de pulso y el analizador.

1.11.3 Microscopia de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés)

El microscopio de fuerza atómica es un microscopio de tipo sonda de barrido de muy alta resolución, con resolución de fracciones de nanómetros, más de 1000 veces mayor que el límite de difracción óptica. El AFM es una de las principales herramientas para producir imágenes y medir propiedades a escala nanométrica. La información que proporciona el AFM es recopilada “sintiendo” la superficie de una sonda mecánica. En la figura 1.5 se muestra un esquema general sobre el principio de funcionamiento de este equipo.

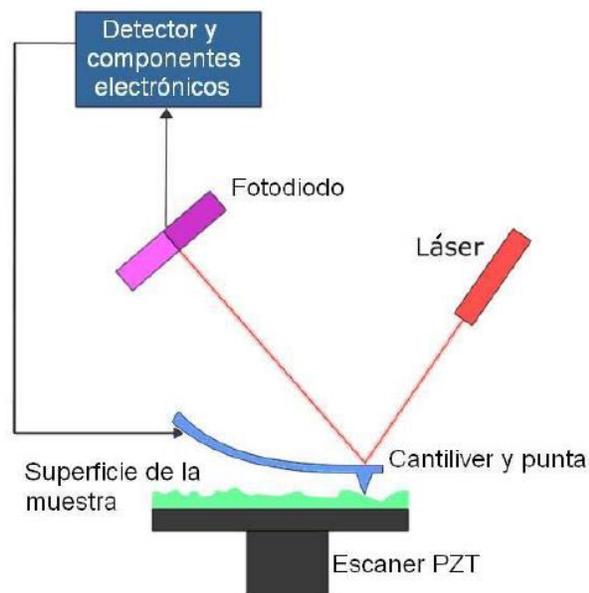


Figura 1.5 Funcionamiento del AFM [50].

El microscopio de fuerza atómica consiste en una sonda en cantiléver de tamaño microscópico, que posee una punta fina en el extremo utilizada para realizar un barrido en la superficie de la muestra. La sonda está fabricada normalmente de silicio o nitruro de silicio, con un radio de curvatura en la punta del orden de nanómetros. Cuando la punta se aproxima a la superficie de la muestra, las fuerzas entre la punta y la muestra generan una deflexión de la sonda de acuerdo a la ley de Hook (ec. 1), que establece que la cantidad de deformación que tiene el cuerpo de un material es linealmente proporcional al esfuerzo aplicado sobre este.

$$F = -K * x$$

Eq. 1: Ley de Hook

Donde F es la fuerza, x es la distancia de deformación y K es la constante de deformación del material.

Dependiendo de la situación, las fuerzas que se pueden medir en el microscopio de fuerza atómica incluyen la fuerza mecánica de contacto, las fuerzas de Van der Waals, las fuerzas capilares, el enlace químico, fuerzas electrostáticas, fuerzas magnéticas, etc. Comúnmente, la deflexión se mide utilizando un haz de luz láser que se refleja en la parte superior de la aguja hacia un conjunto de detectores de luz.

Generalmente, la muestra que se va a analizar se monta en un tubo piezoeléctrico, el cual puede mover la muestra en el eje Z para mantener una fuerza constante y en los ejes X y Y para barrer la muestra. De manera alternativa, un trípode de cristales piezoeléctricos se puede usar para barrer en los tres ejes X, Y y Z, con un cristal por dirección. El mapa que resulta del área barrida representa la topografía de la muestra.

El microscopio de fuerza atómica se puede utilizar en modos diferentes dependiendo de la aplicación.

1.11.4 Difracción de rayos X

Muchas de las propiedades y características de los materiales se pueden comprender gracias al conocimiento de su disposición atómica y molecular. Este conocimiento ha sido posible principalmente, con la técnica de difracción de rayos X.

Las técnicas de difracción de rayos x están basadas en la dispersión “elástica” de los rayos X de estructuras con orden de largo alcance.

La técnica de difracción de rayos X es utilizada para determinar la estructura completa de materiales cristalinos, teniendo como intervalo desde sólidos inorgánicos simples hasta macromoléculas complejas como las proteínas.

La difracción de rayos X es una técnica ampliamente utilizada en el análisis de la estructura cristalina de los materiales sólidos a través del análisis de la difracción de fotones de rayos X. Los rayos X son ondas electromagnéticas de longitud de onda corta y elevada energía.

El fenómeno de difracción depende de la estructura cristalina del material y de la longitud de onda del fotón incidente. Se utiliza para identificar las fases cristalinas de las muestras y determinar sus propiedades estructurales, tamaño y orientación de los cristales.

En esta técnica, un haz de rayos X con longitud de onda entre 0.5 y 2 Å se hace incidir en la muestra. Este haz es difractado por los planos cristalinos de la muestra, de acuerdo a la ley de Bragg:

$$2d \text{ Sen}\theta = n\lambda$$

Eq. 2: Ley de Bragg

Donde d es la distancia entre los planos atómicos de la fase cristalina, λ es la longitud de onda de los fotones incidentes y θ es el ángulo de incidencia. Si la longitud de onda de fotones de rayos X es comparable o más pequeña que la constante de red ($\lambda < 2d$), resultan haces difractados en direcciones diferentes a las del haz incidente. La intensidad de rayos X

difractados se mide como una función del ángulo de difracción 2θ . La interferencia constructiva ocurrirá cuando se cumpla la ley de Bragg.

La técnica de difracción más utilizada es el *Análisis de difracción de rayos X* por el método del polvo. El material a examinar se utiliza en forma de una muestra pulverizada, generando una orientación al azar de muchos cristales y así asegurar que algunas de las partículas están orientadas adecuadamente para que los planos cristalográficos cumplan las condiciones de difracción [7].

1.11.5 Microscopía confocal de barrido laser (LSCM por sus siglas en ingles)

La microscopía confocal de barrido laser es una técnica ampliamente utilizada en muchos campos, incluyendo la ciencia de los materiales, la ingeniería textil y, principalmente, el campo de la biología; sin embargo, el uso de esta técnica para caracterizar materiales con propiedades cementantes ha sido relativamente poco explorado. La microscopía confocal ofrece muchas capacidades que hacen que esta técnica sea única y muy adecuada para el examen de este tipo de materiales. Además que presenta muy buena resolución (mayor que con microscopía óptica ordinaria) y un amplio rango de ampliación, la formación de imágenes confocal se puede realizar a temperatura y presión estándar, es decir, las muestras no tienen que ser sometidas a secado durante el examen y en la formación de imágenes, además es posible la cuantificación de superficies rugosas. A partir de las imágenes confocal, se pueden generar representaciones volumétricas que pueden proporcionar información adicional no evidente en secciones delgadas o caracterización superficial [41, 52].

Con microscopía confocal se forman imágenes en tres dimensiones mediante la adquisición de una serie de imágenes del mismo objeto en planos focales consecutivos. El principio básico de la microscopía confocal es iluminar solamente una localización a la vez en la muestra, produciendo una mayor resolución axial y la capacidad de realizar seccionamiento óptico no invasivo de tal manera que se puedan adquirir los datos de imágenes tridimensionales. Esto se logra mediante una serie de diafragmas que concentran

la luz suministrada por un láser sobre la muestra. La luz reflejada y fluorescente pasa a través de un detector de punto que descarta los rayos que se reflejan o fluorescen en un plano que no está enfocado.

En la figura 1.6, se observa un diagrama esquemático del microscopio confocal de barrido laser, se describe como el agujero de alfiler detector el cual recibe luz del plano confocal de la muestra.

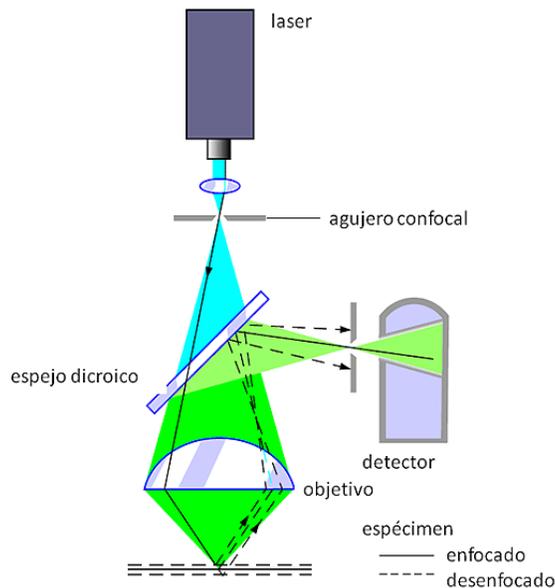


Figura 1.6: Esquema que describe el principio confocal [53].

A pesar de las ventajas potenciales de la microscopía confocal para el análisis de materiales con propiedades cementantes, la revisión de la literatura revela información limitada de la microscopía confocal para examinar materiales de este tipo. La mayor parte de estos estudios implican análisis del estado de la superficie, incluyendo la cuantificación de la rugosidad de la superficie en las muestras fracturadas y la medición de la distribución de vacío de aire y el volumen en una superficie. Se cree que el uso de la microscopía confocal para la caracterización de materiales con propiedades cementantes se ampliaría para un mayor desarrollo de los protocolos de preparación y análisis de muestras [54].

1.11.6 Perfilometría

El estudio de las superficies de los cuerpos es muy complejo, ya que en ellas la composición química es de manera diferente de la composición dentro de ellos. El ordenamiento atómico también es muy distinto en las superficies y es mucho más complicado y difícil de describir. Aunque las superficies pueden considerarse como partes “muy lisas”, cuando son analizadas muestran una compleja diversidad de particularidades geométricas a escala suficientemente fina [55].

Desde el punto de vista de la ciencia e ingeniería de los materiales, la topografía se ocupa de la descripción del conjunto de particularidades geométricas naturales o artificiales que caracterizan a una superficie. Uno de los conceptos que se usa en topografía para describir la irregularidad de las superficies es el de rugosidad.

El método más usado para cuantificar la rugosidad de las superficies se basa en el registro de perfiles de alturas mediante un rugosímetro o perfilómetro. El tratamiento estadístico de los datos permite determinar parámetros como la rugosidad rms (R_{rms}) y la rugosidad promedio (R_a) [56].

1.11.6.1 El Perfilómetro

El perfilómetro es el equipo más utilizado para medir la rugosidad de componentes comunes de ingeniería. El principio de operación de este equipo es simple: una punta en contacto con la superficie a analizar realiza un barrido controlado en línea recta y las variaciones de alturas se convierten en señales eléctricas y se registran o grafican.

Es posible construir imágenes de la topografía en 3D mediante barridos sucesivos. Un parámetro muy importante de estos equipos es la forma y el radio de la punta, ya que esta influye de forma importante en la resolución lateral de las mediciones. Típicamente se utilizan puntas con radios de algunos micrómetros, 2 μm es un valor común. Aunque la resolución vertical es generalmente menor que el radio de las puntas, no pueden detectarse con alta precisión valores de rugosidad menores al radio de la punta.

1.11.7 Calorimetría Diferencia de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) consiste en calentar una muestra así como un compuesto de referencia (S) de tal manera que la temperatura es en todo momento igual en R y en S. Esto se consigue midiendo las temperaturas con sensores y ajustando las potencias de calentamiento. Se aplican velocidades de calentamiento (en grados/s) uniformes a la muestra y a la referencia para realizar el barrido de temperaturas. La representación de la potencia de calentamiento frente a la temperatura es lo que se denomina diagrama DSC o, dado que se realiza frente a la temperatura, termograma. La DSC detecta transiciones que implican intercambio de energía, sea almacenamiento de energía (procesos endotérmicos) o liberación de energía (procesos exotérmicos). Ejemplos de estos procesos son las transiciones de fase (por ejemplo, sólido-sólido o sólido-líquido), procesos de cristalización, oxidaciones irreversibles, deshidrataciones, etc. Esta técnica también resulta muy adecuada para comprobar la pureza de un material, examinando la forma y la anchura del pico obtenido.

Capítulo II

Metodología

2. Metodología

Este capítulo presenta el desarrollo experimental del proyecto para la obtención del material compuesto deseado. Se describe la metodología empleada para la preparación de las matrices establecidas, el proceso de mezcla con los residuos industriales (ceniza volante) y agroindustriales (cascarilla de arroz) y las pruebas realizadas a estos compuestos.

2.1 Caracterización de la materia prima

Las materias primas que se utilizaron para la preparación de los geopolímeros fueron metacaolín y cenizas volantes como fuente de aluminosilicatos. Como residuo agroindustrial la cascarilla de arroz, y como activador alcalino la solución de sol-gel. Para la preparación del sol-gel se utilizó una mezcla de sílice coloidal, silicato de sodio, hidróxido de sodio en forma de pellets y agua desionizada.

El metacaolín usado en este estudio fue un producto del caolín, arcilla calcinada a 750 °C de acuerdo con los métodos descritos por Davidovits [10].

La ceniza volante utilizada fue de clase F clasificada de acuerdo a la norma ASTM C618. Se obtuvo de la estación carboeléctrica José López Portillo ubicada en el estado de Coahuila, México. Lo primero que se realizó con la ceniza volante fue secarla a temperatura ambiente y tamizarla con una malla con un tamaño de apertura de 100 µm. De esta manera se logró estandarizar el tamaño de partícula. Posteriormente se sometió a difracción de rayos X para conocer las fases cristalinas presentes en el material.

La cascarilla de arroz se obtuvo de la empresa Procesadora de Ingredientes S.A de C.V. del estado de Jalisco, México. La densidad de la cascarilla fue de 570 g/L. La sílice coloidal estabilizada fue suministrada por OPTACOL[®] (30% de nanopartículas de sílice, 20-30 nm de tamaño promedio). El silicato de sodio fue proporcionado por Insumos Químicos del Centro[®], y el hidróxido de sodio fue suministrado por KISKAM[®]. Todos los materiales y reactivos se utilizaron sin ningún tratamiento previo o purificación. Las cascarillas utilizadas (figura 2.1) tenían un tamaño aproximado de 0.6 mm.



Figura 0.1 Cascarilla de arroz.

2.2 Preparación de la solución activadora alcalina (sol-gel)

La solución química alcalina de sílice (solución sol-gel), se preparó mediante la incorporación de la sílice coloidal y el silicato de sodio a una solución alcalina, compuesta de agua destilada e hidróxido de sodio. El hidróxido de sodio (NaOH) al 98.63% en pellets se disolvió en agua destilada hasta que se obtuvo una concentración 5M. Después se le incorporo la sílice coloidal (SiO₂), al igual se mezcló con el metasilicato de sodio (Na₂SiO₃). Las proporciones se describen en la tabla 2.1.

Tabla 0.1 Elementos requeridos para la preparación del sol-gel.

Para 200 ml de solución activadora.	
NaOH	50 gr
SiO ₂	200 ml
Na ₂ SiO ₃	50 ml
H ₂ O	50 ml

La relación de los componentes se basó en trabajos realizados anteriormente en el grupo de trabajo [57]. 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. La mezcla se realizó de manera manual hasta obtener un líquido uniforme, se introdujo una barra magnética y se colocó sobre una placa de agitación.

La mezcla se tapó con plástico parafilm y se continuó agitando por 24 horas en un agitador magnético (CIMAREC) a una velocidad constante promedio de 400 rpm. Después de 15 minutos de haber puesto la mezcla en el agitador esta se tornó totalmente transparente y viscosa. Al estar en el punto deseado se retiró de la placa de agitación y se dejó en un lugar fresco durante 24 horas. Posteriormente se mezcló con la matriz de metacaolín y con la ceniza volante.

2.3 Elaboración de matriz compuesta por 20% metacaolín y 80% cascarilla de arroz

Para una cantidad de 500 g de mezcla, primero se colocaron 100 g de metacaolín en un recipiente, después se le aplicaron 250 ml de sol-gel. Se mezcló hasta que quedó una pasta homogénea. A medida que se realizaba la mezcla ésta tomó una consistencia espesa y dura, lo que hizo difícil el manejo de esta. La pasta se dejó reposar por 30 minutos y se le incorporaron 400 g de cascarilla de arroz, la figura 2.2 muestra cómo fue preparada dicha mezcla. La mezcla se realizó manualmente entre 10 y 15 minutos a temperatura ambiente. La relación de peso que se determinó 20/80 metacaolín-cascarilla de arroz, permitió a la cascarilla integrarse totalmente en la matriz.



Figura 0.2 Imágenes de la preparación de la matriz compuesta por 20% metacaolín y 80% cascarilla de arroz.

2.4 Elaboración de matriz compuesta por 60% metacaolín y 40% cascarilla de arroz

La relación de peso que se estableció para la elaboración de esta matriz fue de 60/40 metacaolín-cascarilla. La elaboración fue similar a la anterior a excepción de las proporciones de cada material. La figura 2.3 muestra el proceso de elaboración. Para una cantidad de 500 g de mezcla, se colocaron 300 g de metacaolín en un recipiente y se le aplicaron 300 ml de sol-gel hasta obtener la pasta homogénea similar a la anterior, después de que la pasta reposara por 30 minutos se le agregaron 200 g de cascarilla de arroz. Al igual la mezcla se realizó manualmente 10 y 15 minutos a temperatura ambiente.



Figura 0.3 Imágenes de la preparación de la matriz compuesta por 60% metacaolín y 40% cascarilla de arroz.

2.5 Elaboración de matriz compuesta por ceniza volante y sol-gel.

Para la elaboración de este material primero se colocaron 500 g de ceniza volante y 120 g de sol-gel en un recipiente y se sintetizó mezclando durante un tiempo de 5-10 minutos hasta obtener una pasta homogénea del material. En la figura 2.4 se observa el proceso de la elaboración del material con ceniza volante.

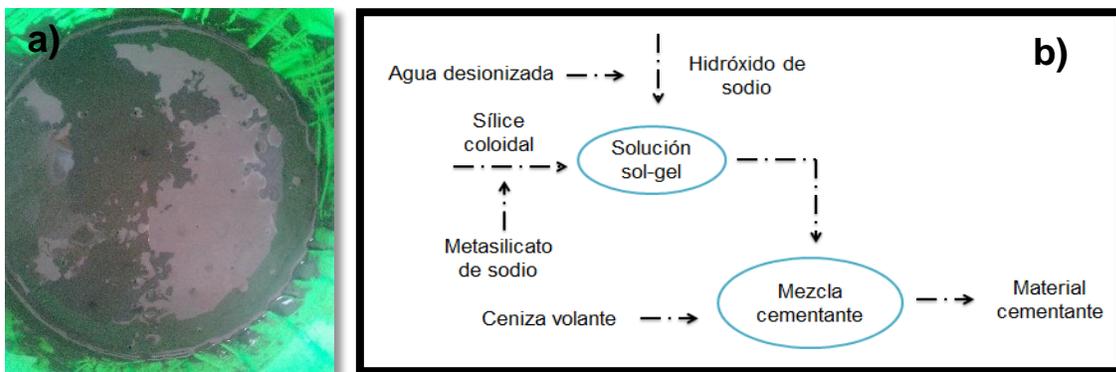


Figura 0.4 Proceso para la elaboración de la matriz compuesta por ceniza volante, a) preparación de la mezcla, b) diagrama del proceso.

2.6 Elaboración de muestras para ensayo de compresión y flexión

Para la preparación de las probetas se siguió el siguiente proceso:

Las mezclas homogenizadas se colocaron en moldes de malla de acero inoxidable cilíndricos con las siguientes dimensiones: 5 cm de diámetro por 10 cm de alto. Los moldes se lavaron con agua destilada, se secaron y se prepararon para el vaciado de las mezclas. Después que la mezcla fue vaciada se retiró el exceso de pasta en los moldes y se compactó la pasta vertida como se observa en la figura 2.5. Los moldes con la pasta se dejaron secar a temperatura ambiente sobre una superficie seca para que fraguaran. Se voltearon en el transcurso de los días para un secado más uniforme. Cuando dejaron de presentar humedad se sometieron a tratamiento térmico (80 °C por 90 minutos en una mufla), para que se terminara con el proceso de secado y reacción de la matriz.

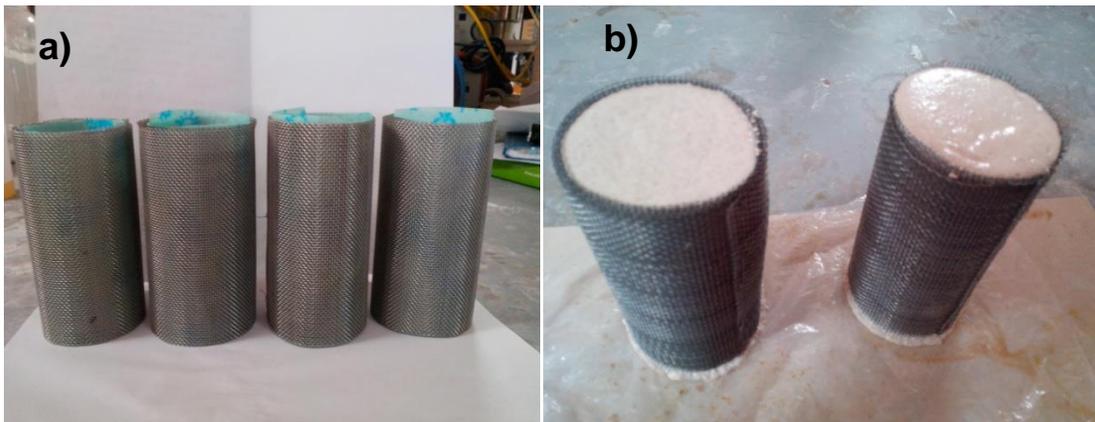


Figura 0.5 a) Moldes de malla de acero inoxidable en forma cilíndrica, b) llenado de los moldes con la pasta

Bajo los mismos procedimientos se elaboraron muestras (vigas) para realizar los ensayos de flexión, en moldes con las siguientes dimensiones: 5 x 24 x 1.5 cm aproximadamente (figura 2.6).

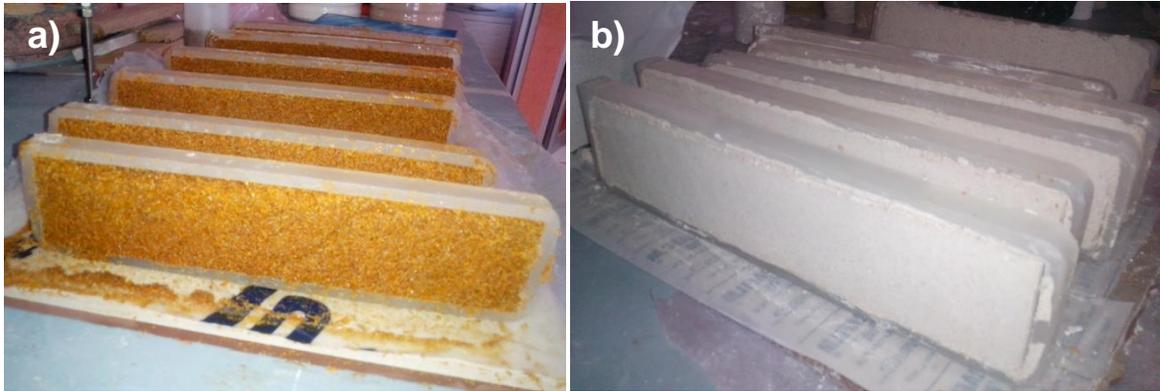


Figura 0.6 Muestras realizadas para los ensayos de flexión, a) proporción 20% MK-80%CA, b) proporción 60% MK-40%CA.

2.7 Ensayos y análisis realizados a las probetas y a las vigas

Los ensayos realizados a las probetas y a las vigas se realizaron con el fin de caracterizar las propiedades mecánicas de las diferentes mezclas y para determinar su utilización en la industria de construcción.

2.7.1 Ensayos mecánicos

Entre las propiedades mecánicas de los materiales más frecuentemente medidas se encuentran la resistencia tanto a tracción, a flexión y a compresión. Además de esta propiedad, también se encuentran la deformación, el coeficiente de Poisson y el módulo de elasticidad (módulo de Young).

Estas pruebas se realizan empleando una maquina universal la cual es capaz de ejercer fuerzas de tracción y de compresión. Después de los ensayos, se obtienen los resultados de los esfuerzos a los que están sometidas las muestras, así como la deformación de las mismas.

2.7.1.1 Ensayos de compresión

Cuando se realizan pruebas de compresión a un material es con el propósito de describir el comportamiento del material al someterlo a una fuerza compresiva con una

velocidad de carga relativamente baja. Esta propiedad incluye valores de módulo de elasticidad, esfuerzo de cedencia, deformación que va más allá del punto de cedencia, fuerza de compresión y deformación compresiva [58].

Las muestras cilíndricas fueron sometidas a ensayo de compresión en una Máquina Universal Tinius Olsen (figura 2.7).

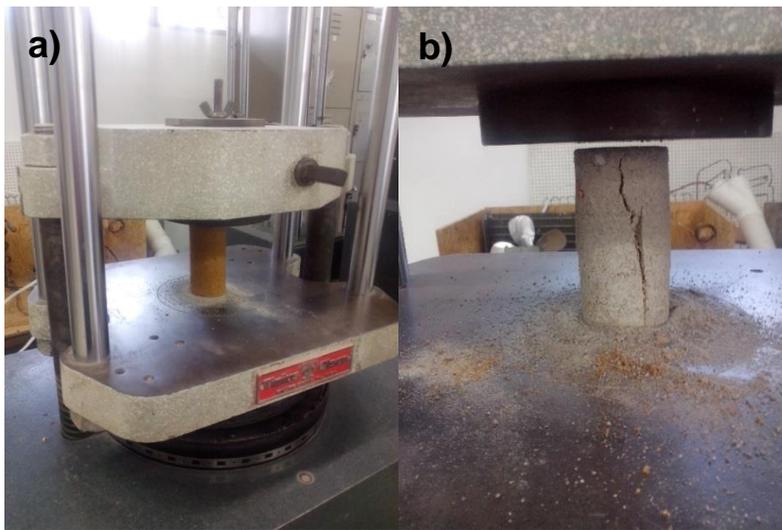


Figura 0.7 Muestras sometidas a pruebas de compresión, a) proporción 20% MK-80%CA, b) proporción 60% MK-40%CA.

El cálculo de la resistencia a la compresión se realizó mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma_c = \frac{P}{A}$$

Eq. 3: Resistencia a la compresión

Donde:

σ = máxima resistencia a la compresión en kg/cm²

P = carga máxima en kg

A = área de la sección transversal de la probeta antes de realizar el ensayo en cm^2

2.7.1.2 Ensayos de flexión (módulo de ruptura)

Las muestras (vigas), fueron sometidas al ensayo de flexión en una Máquina Universal Tinius Olsen. Cada muestra fue identificada y se le midió tanto el ancho, el largo como el espesor. La figura 2.8, esquematiza el ensayo de flexión y en la figura 2.9 se puede observar dos muestras que fueron sometidas a ensayo de flexión.

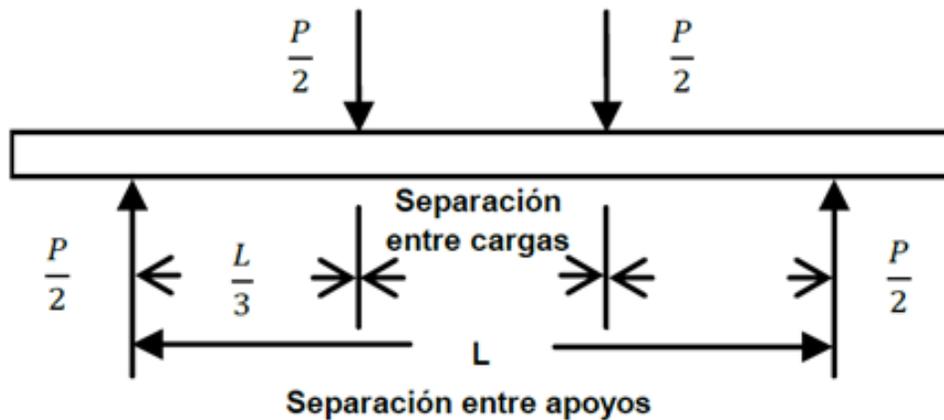


Figura 0.8 Diagrama de cargas del ensayo de flexión a cuatro puntos.

Para el cálculo de la resistencia a la compresión o módulo de ruptura se utiliza la siguiente ecuación:

$$MOR = \frac{3Pl}{2ah^2}$$

Eq. 4: Modulo de ruptura

Donde:

MOR: módulo de ruptura, en kg/cm²

P= máxima carga de ruptura aplicada en kg

l= longitud entre apoyos de las probetas en cm

a= ancho de la probeta en cm

h= espesor de la probeta en cm



Figura 0.9 Muestras sometidas a ensayo de flexión, a) proporción 20% MK-80%CA, b) proporción 60% MK-40%CA.

2.7.2 Difracción de rayos X (XRD)

Con el fin de distinguir las fases cristalinas presentes en los materiales, se realizó el análisis de difracción de rayos X. Se utilizó un difractómetro Bruker AXS, modelo D8Avance con una radiación $K_{Cu\alpha 1}$ (1.5406 Å) con una rejilla de salida con apertura de 1.0 mm, 40 mA, 40 kV. Las condiciones de medición fueron las siguientes: velocidad de escaneo de 3 s/paso, un incremento de 0.04 pasos/ $^{\circ}2\theta$, y un rango de medición de 1.5 a 70° (2θ).

2.7.3 Microscopía Confocal de Barrido Laser

El análisis por microscopía confocal de barrido laser se realizó utilizando un Microscopio Confocal de Barrido Laser LSM 710 NLO (Carl Zeiss) con cuatro líneas laser para iluminar la muestra (405nm, 488nm, 561nm y 633nm).

2.7.4 Microscopía Electrónica de Barrido y análisis por energías dispersivas de rayos X (SEM y EDS)

Las imágenes microestructurales de los geopolímeros se obtuvieron usando un Microscopio electrónico de barrido JEOL•JSM-6510 LV, resolución de 3.0 nm (a 30 kV WD = 8 mm), con aumentos que van de 5X hasta 300, 000X en 149 pasos. Las muestras fueron evaluadas en alto vacío. Adicionalmente, se empleó la unidad de análisis de EDS para la determinación de la composición química semicuantitativa de los materiales evaluados. Las muestras que se utilizaron para los análisis fueron metalizadas con oro en un sputter (SPI-MODULE* Sputter Coater). Las imágenes se obtuvieron a partir de muestras cortadas de una muestra cilíndrica pulida en forma gradual hasta obtener un acabado plano.

2.7.5 Microscopía de Fuerza Atómica

El punto de desviación conjunto para medir AFM fue 2V con una sensibilidad de 184,4 nm / V, la velocidad de barrido fue de 1 Hz.

2.7.6 Perfilometría óptica

Las imágenes de Perfilometría óptica se obtuvieron mediante Countour GT-K Sytems un sistema de perfiles de superficie óptica.

2.7.7 Adherencia Pull-off

Se midió la adhesión (fuerza de tracción) de los geopolímeros obtenidos. Estos se hicieron con un medidor de adherencia automático (PosiTest AT-A) marca DEFELSKO, de acuerdo a la Norma ASTM D4541, D7234, ISO 4624.

Capítulo III

Resultados de los geopolímeros elaborados con metacaolín y cascarilla de arroz

3. Resultados

En este capítulo se muestran los resultados relacionados con la elaboración de los geopolímeros al igual que los resultados de las caracterizaciones que les fueron realizadas.

De acuerdo a la experimentación realizada, se determinó que para producir materiales de este tipo se deben de tomar en cuenta dos factores de gran importancia.

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. Cuando el secado del material geopolimérico se realiza a temperatura ambiente, el molde deberá tener la mayor ventilación posible. Cuando el material no tiene una buena ventilación por la parte media o interna, al momento de desmoldar este se empieza a deformar, ya que la humedad empieza a buscar por donde salir y al material se le empiezan a hacer grietas por la parte superior e inferior o bien por la parte de los lados. En el caso de aplicar tratamiento térmico para el secado, temperaturas de aproximadamente de 40-80°C han sido en las cuales el material alcanza mejores propiedades físicas (mejor perdida de humedad para que el material se haga más ligero).

El segundo factor los componen la humedad y temperatura ambiental, ya que estas condiciones afectan la reacción de los elementos del compuesto. Cuando persisten bajas temperaturas y ambientes húmedos, la mezcla demora mayor tiempo para llegar a la gelación. Lo anterior requiere mayor tiempo para solidificar, esto puede ir en orden de días o incluso tiempos más prolongados.

3.1 Resultados respecto a la metodología utilizada: cambios que se llevaron a cabo durante la obtención del compuesto.

En un principio los moldes que se utilizaron fueron de la forma en que se presentan en la figura 3.1. Estos moldes fueron hechos de material de poliestireno, las medidas que se le proporcionaron fueron las siguientes: 5cm de diámetro por 10 cm de altura, esto de acuerdo

a la norma, ya que estaban hechos con las dimensiones requeridas para el ensayo de compresión.



Figura 0.1 Moldes elaborados de poliestireno.

En el transcurso de la experimentación los resultados que proporcionaron estos moldes con respecto al secado de los geopolímeros no fueron favorables, ya que por el tipo de material del que estaban hechos no dejan entrar ventilación y por lo tanto las muestras no se secaban del todo. Las formas que tomaron las muestras cuando eran desmoldadas se visualizan en la imagen 3.2. Se puede observar que estas se deformaban por la parte media debido a que todavía se encontraban húmedas y solo se secaban por la parte superior. Se puede observar cómo se formaban grietas por la parte de los lados, esto se debe al proceso en que la humedad busca salir del material.



Figura 0.2 Primeros geopolímeros elaborados con los moldes de poliestireno.

Se probaron diferentes materiales para elaborar más moldes con el fin de encontrar el adecuado en el cual el secado fuera de forma uniforme. Finalmente se empleó malla de acero inoxidable. Las medidas fueron las mismas solo que ya en estos la ventilación era de forma uniforme ya que debido a la malla el aire entraba por la parte de los costados. Cabe mencionar que existía un inconveniente en éstos moldes, al momento de verter la mezcla dentro de los mismos esta se adhería a las paredes y al momento de desmoldar se quedaban pegadas muchas partes de la muestra. Una solución para este inconveniente fue ponerles tela de “tejido abierto” en las paredes para evitar este tipo de problema. Las imágenes de las nuevas formas de los moldes elaborados con malla se muestran en la imagen 3.3.



Figura 0.3 Estructura de los moldes elaborados con malla de acero inoxidable y tela “tejido abierto”.

En el transcurso de la elaboración de los geopolímeros se probaron varias posibles mezclas con distintos materiales, esto con el fin de encontrar más posibilidades de darle valor agregado a varios residuos y lo más importante encontrar materiales que fueran de gran utilidad para el fin que se requiere.

Aparte de la mezcla del geopolímero de metacaolín y cascarilla de arroz en baja y alta proporción y de los geopolímeros de ceniza volante, se elaboraron mezclas con polímeros orgánicos las cuales fueron de residuos de PVA, urea formaldehído, y PVA, cabe mencionar que solo se estuvieron probando en el transcurso de la elaboración de las muestras.

Con respecto al material elaborado con el residuo de PVA (figura 3.4), este no fue favorable ya que al momento de secar y desmoldar el material se empezaba a deshacer (desmoronar) y no soporto ninguna resistencia. Como se puede observar en la figura estos materiales fueron descartados ya que de esa forma no podían ser empleados para el fin que se requería.



Figura 0.4 Geopolímeros elaborados a base de residuo de PVA.

Otro tipo de mezcla que se preparó fue la de urea formaldehído y cascarilla de arroz, en la figura 3.5 se pueden visualizar como quedaron las pastillas con este tipo de material. La adherencia de la cascarilla de arroz dentro de esta matriz era muy buena, casi no se notaba desprendimiento alguno. El motivo por el cual no se procedió trabajando con este material fue porque la urea endureció y fue muy difícil poder manejarla después.



Figura 0.5 Pastillas elaboradas a base de urea formaldehído y cascarilla de arroz.

Estas pastillas fueron elaboradas con ayuda de una prensa mecánica a la cual se le aplicó una fuerza de dos toneladas, los agregados de color naranja que se ven en la pastilla fueron pedazos de fibras de plástico que se le incorporaron como material de refuerzo, estos que se visualizan quedaron expuestos en la parte exterior.

Las muestras elaboradas con PVA se les incorporaron cascarilla y metacaolín, estas se visualizan en la figura 3.6. Se puede observar que al igual que las elaboradas con residuos, estos materiales se rompían con facilidad, no soportaban mucha resistencia por lo cual fueron descartados.

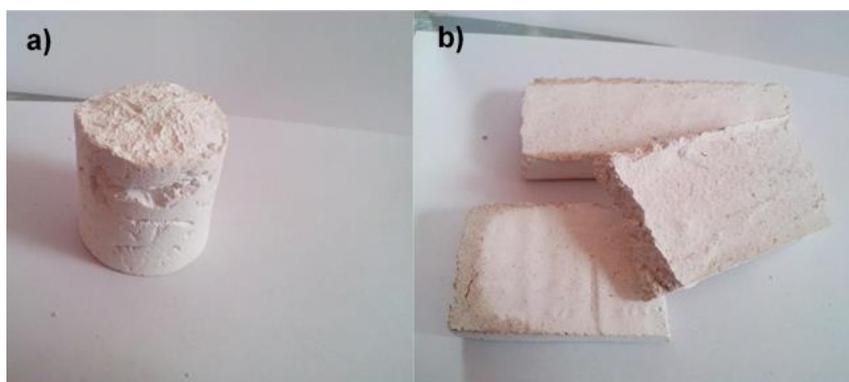


Figura 0.6. Material elaborado a base de: a) PVA con metacaolín, b) PVA con cascarilla de arroz.

Cabe la posibilidad de que este tipo de materiales puedan funcionar para algún fin, incluso para el que se estaba buscando, solo que debe seguirse una metodología de estar realizando pruebas con diferentes mezclas e incorporando varios agregados hasta encontrar una relación con las propiedades requeridas. Estos materiales presentan características de buena estética, por ejemplo los que fueron elaborados con PVA o residuos de PVA al darles cambios de colores distintos su apariencia cambia.

Todos estos pasos se siguieron en el transcurso de la experimentación y se llegó a la conclusión de que los materiales más viables a aplicarse en esta investigación fueron los geopolímeros elaborados a base de metacaolín con cascarilla de arroz y los de cenizas volantes con y sin tratamiento térmico.

Los resultados obtenidos de dichos geopolímeros se describen a continuación.

Al principio se aplicó tratamiento térmico a los geopolímeros elaborados con 80% cascarilla y 20 % metacaolín, esto para determinar las características físicas que adquirirían. La temperatura que se les aplicó fue de 300 °C durante dos horas, los geopolímeros resultantes después del tratamiento térmico se visualizan en la figura 3.7, los geopolímeros resultaban más ligeros debido a que se les eliminaba del todo la humedad.



Figura 0.7 Geopolímeros de metacaolín y cascarilla de arroz con tratamiento térmico.

Por otra parte, estos materiales se tornaron de un color grisáceo debido a que la cascarilla se calcinó y quedó en forma de ceniza, al igual se hicieron más porosos, presentando propiedades cerámicas.

3.2 Ensayos mecánicos de los geopolímeros obtenidos

3.2.1 Resistencia a la compresión

En la tabla 3.1 se ilustran los valores de la resistencia a la compresión de probetas geopoliméricas producidas con cascarilla de arroz y metacaolín. Las pruebas se realizaron a los 14 días de fraguado, para esto se elaboraron tres especímenes por mezcla. De esta manera, los materiales geopoliméricos producidos con 80% cascarilla - 20% metacaolín, exhiben valores de resistencia alrededor de 110 kg/cm² en comparación con los geopolímeros producidos con 40% cascarilla – 60% metacaolín cuyos valores promedio obtenidos fueron

alrededor de 104 kg/cm². No obstante se observa que no existe un intervalo grande de diferencia en el comportamiento mecánico entre los dos tipos de geopolímeros.

Tabla 0.1 Valores de resistencia a la compresión de los geopolímeros elaborados con metacaolín y cascarilla de arroz

Muestra	80% cascarilla / 20% metacaolín (kg/cm ²)	40% cascarilla / 60% metacaolín (kg/cm ²)
1	137.8	90.2
2	93.7	112.5
3	100.3	109.2
Promedio	110.6	104

Estos valores fueron cercanos a los reportados en morteros de concreto empleando como material de relleno ceniza de bagazo de caña en un 10% a los 14 días de curado (promedio 165.502 kg/cm²) [45]. Sin embargo los valores obtenidos son similares con los requeridos para morteros de concreto para mampostería (125 kg/cm²).

3.2.2 Resistencia a flexión (módulo de ruptura)

Los resultados de resistencia a la flexión o módulo de ruptura elaborados de acuerdo al procedimiento que se explicó en el capítulo anterior se muestran en la tabla 3.2.

Los valores promedio del módulo de ruptura indican que los geopolímeros elaborados con mayor porcentaje de cascarilla son más resistentes a la flexión (4.15 kg/cm²) que los geopolímeros que contienen menor porcentaje (2.9 kg/cm²), estos presentaron mejor módulo elástico ya que al momento de realizar el ensayo se observó que el espécimen no se rompió por completo, una vez sometido a su máximo esfuerzo el material volvió en su totalidad a su estado original.

Tabla 0.2 Resistencia a la flexión de los geopolímeros elaborados con metacaolín y cascarilla de arroz.

Muestra	80% cascarilla / 20% metacaolín (kg/cm ²)	40% cascarilla / 60% metacaolín (kg/cm ²)
1	3.4	3.8
2	4.9	2.0
Promedio	4.15	2.9

Sin embargo se observa que los valores de resistencia a la flexión de los geopolímeros son muy bajos en los dos tipos de matrices en comparación con los morteros de concreto con agregados los cuales presentan valores hasta de 33 kg/cm² [60].

3.2.3 Pruebas de adherencia pull-off

Se realizaron pruebas pull-off en los dos tipos de geopolímeros a través de la superficie. Los resultados son presentados en la tabla 3.3.

En general se puede afirmar que los valores medios de resistencia pull-off son 2.58 MPa para los geopolímeros con alto porcentaje de cascarilla de arroz y 1.80 MPa para los que contienen bajo porcentaje de cascarilla, aquí se puede comprobar una vez más la adherencia que tiene la cascarilla dentro de la matriz de metacaolín.

Tabla 0.3 Análisis pull-off de los geopolímeros elaborados con metacaolín y cascarilla de arroz.

	80% cascarilla / 20% metacaolín (MPa)	40% cascarilla / 60% metacaolín (MPa)
1	2.57	1.84
2	2.59	1.77
Promedio	2.58	1.80

Valores similares se obtuvieron en dos tipos de cementos con la adición de fibras, esto a los 14 y 90 días de curado, estos fueron de 3.03 MPa y 2.82 MPa [59].

3.3 Estructura física de los geopolímeros elaborados con cascarilla de arroz y metacaolín

3.3.1 Geopolímeros elaborados con alto porcentaje de cascarilla de arroz y bajo porcentaje de metacaolín (80% CA – 20% MK)

Los resultados obtenidos conforme a los materiales compuestos con 80% de cascarilla de arroz y 20% de metacaolín se muestran en la figura 3.8. Estas son las formas que obtuvieron dichos compuestos al final del proceso de secado.

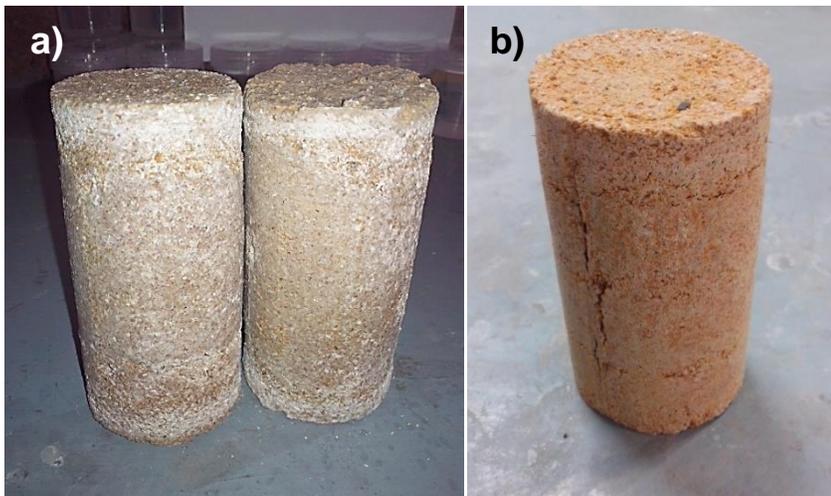


Figura 0.8 Geopolímeros elaborados con la proporción de 20% metacaolín y 80% cascarilla de arroz, a) primeros geopolímeros obtenidos, b) últimos geopolímeros obtenidos.

Se puede observar físicamente que los compuestos presentan pequeñas fisuras. Esto es debido al proceso de secado, ya que la humedad que se encuentra en la parte media del material al llegar a la superficie provoca que el material empiece a agrietarse para su posterior salida. En la imagen 3.8a se muestran los primeros geopolímeros que se obtuvieron ya con las características adecuadas para las pruebas mecánicas. En estos se visualiza un color blanquecino en la parte exterior, debido a la cantidad de sodio no disuelta en el material, esto se fue corrigiendo en el transcurso de la elaboración de los geopolímeros. En la imagen 3.8b ya se puede observar el color normal del cual se tornó el material.

De este material se sacaron muestras representativas las cuales se acondicionaron para realizarles las posteriores caracterizaciones.

3.3.2 Geopolímeros elaborados con bajo porcentaje de cascarilla de arroz y alto porcentaje de metacaolín (40% CA – 60% MK)

Los resultados obtenidos de los geopolímeros compuestos con 40% de metacaolín y 60% de cascarilla de arroz se muestran en la figura 3.9. Físicamente el color que presentan estos es diferente a los geopolímeros descritos anteriormente. Estos se tornaron de un color claro debido a su alto porcentaje de metacaolín.



Figura 0.9 Geopolímeros elaborados con la proporción de 60% metacaolín y 40% cascarilla de arroz.

Se pueden visualizar los geopolímeros recubiertos por una tela de “tejido abierto” la cual se utilizó en el proceso de vaciado de la muestra en los molde. Esto se hizo para que la pasta al momento de vaciado en el molde no se pegara o adhiriera a las paredes del molde y así poder retirarlos con facilidad. Los geopolímeros no presentan grietas, el proceso de secado dentro del material se dio de forma diferente y más que nada en este material la matriz de metacaolín al ser mayor que la cascarilla de arroz pudo embeber con más facilidad y el proceso de secado verse más favorecido.

3.4 Caracterización de los geopolímeros elaborados con cascarilla de arroz y metacaolín

Para realizar los análisis de los materiales se prepararon muestras representativas de cada material, por lo que se cortó un pedazo de muestra de cada geopolímero y se sometió a proceso de pulido. En la figura 3.10 se puede observar las muestras para los análisis de cada material.



Figura 0.10 Muestras representativas de cada material para su caracterización.

Las muestras representativas para los análisis fueron sometidas a un proceso de metalizado (recubiertas en oro), para poder ser analizadas con claridad en los equipos y poder obtener una mejor calidad de imagen en las micrografías.

En la figura 3.11 se pueden visualizar las características intrínsecas del material compuesto de metacaolín y cascarillas de arroz, como es la ubicación y tamaño de la cascarilla dentro de la matriz. De acuerdo a su composición química la emisión se da en dos colores, la fluorescencia emitida proviene de la cascarilla, en tanto que el metacaolín no presentó emisión de fluorescencia en el rango visible. Esto permite distinguir entre la parte orgánica y la parte inorgánica del material, así como la distribución, tamaño y forma de las cascarillas de arroz. Se puede observar que en la cascarilla la forma interna es muy diferente a la parte externa, en la parte interna se encuentra en forma plana en comparación con la parte de afuera que se ve como en forma dentada. Además, en una misma cascarilla hay una

sección con emisión marcada en rojo y otra marcada en verde, mismas que corresponden a la gráfica de emisión de puntos.

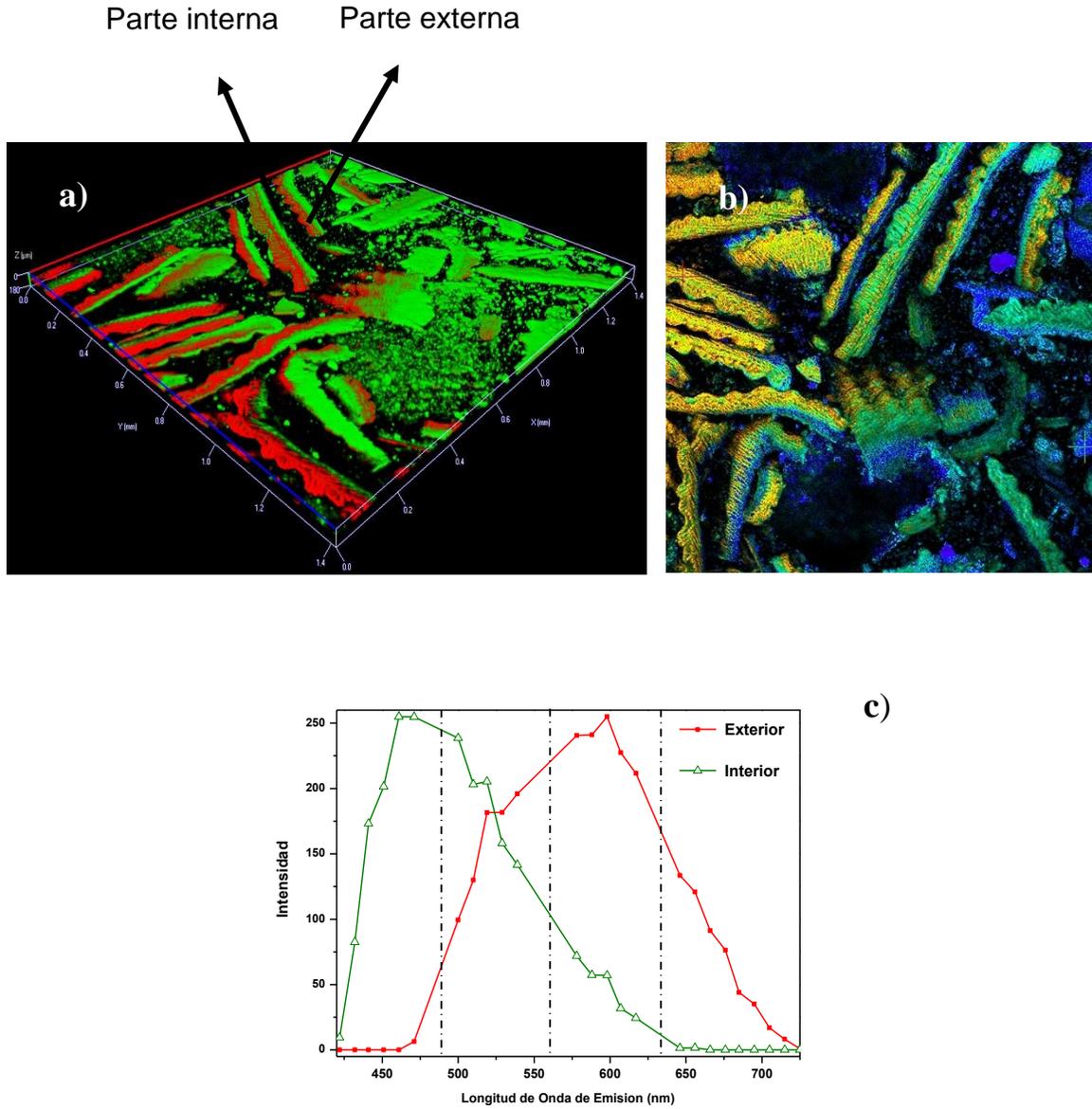


Figura 0.11 Imágenes por LSCM de un material compuesto por polímero inorgánico y cascarilla de arroz: a) reconstrucción 3D de la parte interna del geopolímero, b) estructura interna del geopolímero compuesto a una proporción 20/80 metacaolín-cascarilla y profundidad de 61.1 mm, c) fluorescencia de dos puntos marcados en la imagen del inciso anterior, sección amarilla (marca roja), sección azul (marca verde).

La imagen 3.11a representa en forma tridimensional la estructura interna del material, esta se tomó de una sección del material, en dicha imagen se visualiza de forma más extendida la fluorescencia emitida de la cascarilla, se observa que la matriz está del todo cubierta por cascarilla, se puede notar que la emisión verde se atribuye a hemicelulosa-lignina mientras que la emisión roja corresponde a celulosa ya que esta se encuentra distribuida en la pared celular de la cascarilla. La imagen 3.11c representa los espectros de fluorescencia en dos puntos de la imagen. Las líneas punteadas que se encuentran dentro del gráfico corresponden a las líneas laser que se emplearon para excitación de la muestra, en el rango donde emite fluorescencia la cascarilla.

Las superficies externas de las cascarillas de arroz fluorescen diferente (Fig. 3.11c, línea verde) a las superficies internas (Fig. 3.11c, línea roja).

En la figura 3.12, al igual que en la anterior, se puede visualizar las características intrínsecas del material compuesto con 60% metacaolín y 20% cascarillas de arroz, se observa cómo se encuentra la cascarilla dentro de la matriz, esta se encuentra en poca cantidad ya que la proporción que se utilizó fue menor que la anterior. Al igual en la imagen se observa que la fluorescencia emitida proviene de la cascarilla, en tanto que el metacaolín no presentó emisión de fluorescencia en el rango visible. Esto permite distinguir entre la parte orgánica y la parte inorgánica del material, así como la distribución, tamaño y forma de las cascarillas de arroz. La imagen 3.12c representa los espectros de fluorescencia en dos puntos de la imagen, es decir en donde se hizo visible la cascarilla. Las líneas punteadas que se encuentran dentro del gráfico corresponden a las líneas laser que se emplearon para excitación de la muestra.

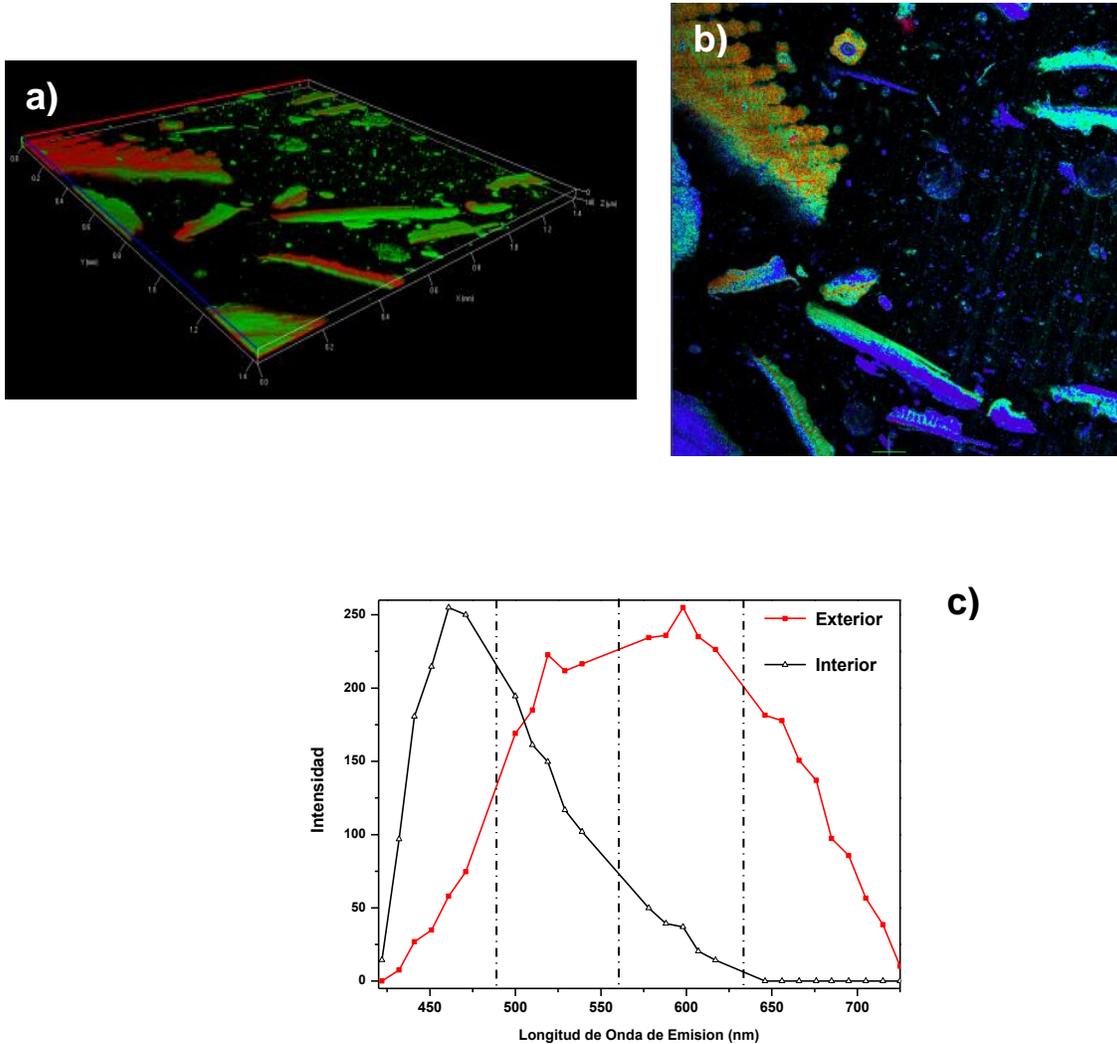


Figura 0.12 Imágenes por LSCM de un material compuesto por polímero inorgánico y cascarilla de arroz: a) imagen 3D de la parte interna del geopolímero, b) estructura interna del geopolímero compuesto a una proporción 60/40 polímero-cascarilla y profundidad de 61.1 mm, c) fluorescencia de dos puntos marcados en la imagen del inciso anterior, sección amarilla (marca roja), sección azul (marca verde).

En la superficie de los materiales la composición química difiere de la composición dentro de ellos, al igual el ordenamiento de los átomos es muy distinto en las superficies que dentro de ellos. En la figura 3.13 se muestran los patrones de difracción de rayos X de muestras de un geopolímero elaborado a base de 20% metacaolín y 80% cascarilla de arroz. Los análisis se realizaron para la parte interna y superficial del geopolímero. De acuerdo a

los resultados de DRX de la estructura interna del geopolímero (curva A) es más amorfa que la parte superficial. Se puede observar que el desplazamiento del hombro amorfo va en el rango 2θ de 13° a 35° en comparación con el hombro amorfo de la parte superficial donde el desplazamiento va de 20° a 35° . Esto puede atribuirse al carácter vítreo de los silicatos y aluminatos presentes en la parte interior del geopolímero. Los espectros del geopolímero muestran que en este caso existen diferencias entre la parte interna y externa esto se puede observar en los difractogramas. Se observa que en el material existe tanto parte cristalina como parte amorfa. La principal fase cristalina que se identifica en el material es calcita $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ y se observa que esta crece en la orientación preferencial (2 2 2) para la parte externa y (1 1 0) para la parte interna.

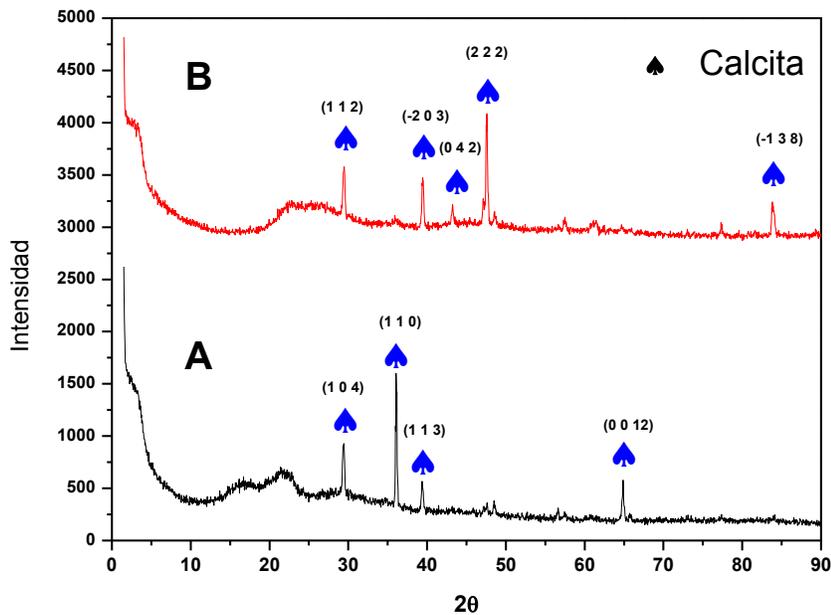


Figura 0.13 Difractogramas correspondientes a un material compuesto de 20% metacaolín y 80% cascarilla de arroz: A) estructura interna, y (B) superficie del material.

La figura 3.14 muestra los patrones de difracción de rayos X de muestras de un geopolímero elaborado a base de 60% metacaolín y 40% cascarilla de arroz (parte interna y superficial del geopolímero). Se observa que el patrón de difracción de DRX de la estructura interna del geopolímero (curva A) es más amorfa que la parte externa (superficie). La

intensidad del hombro amorfo en ambos difractogramas se centra alrededor de 22° . Los patrones de difracción del geopolímero muestran que casi no hay diferencias entre los difractogramas tanto externa como internamente excepto por un pico intenso que se ubica en $\theta = 70^\circ$.

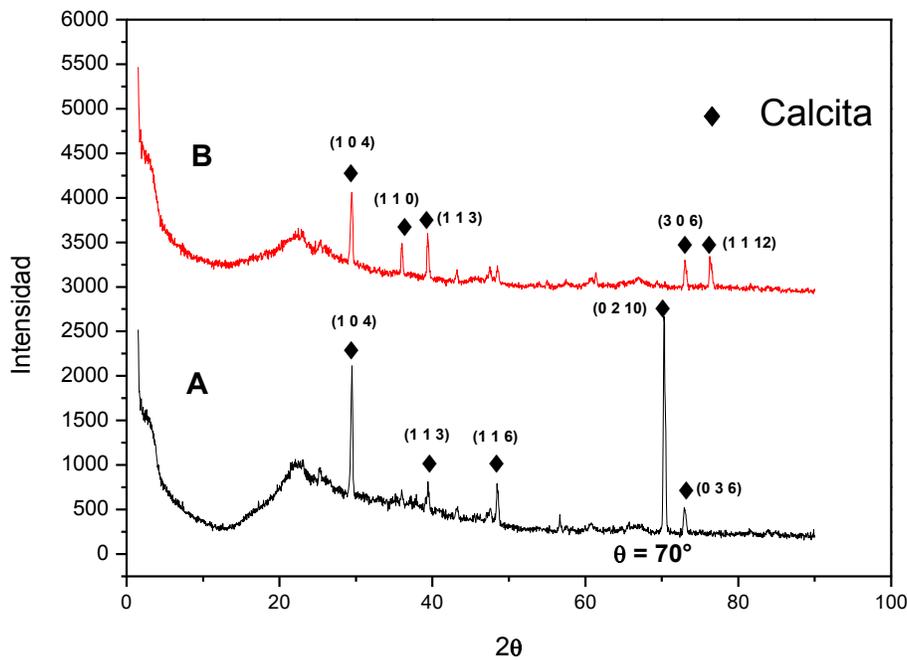
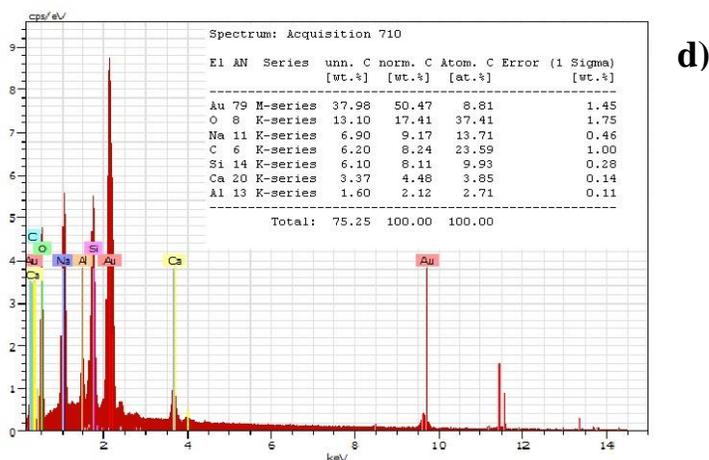
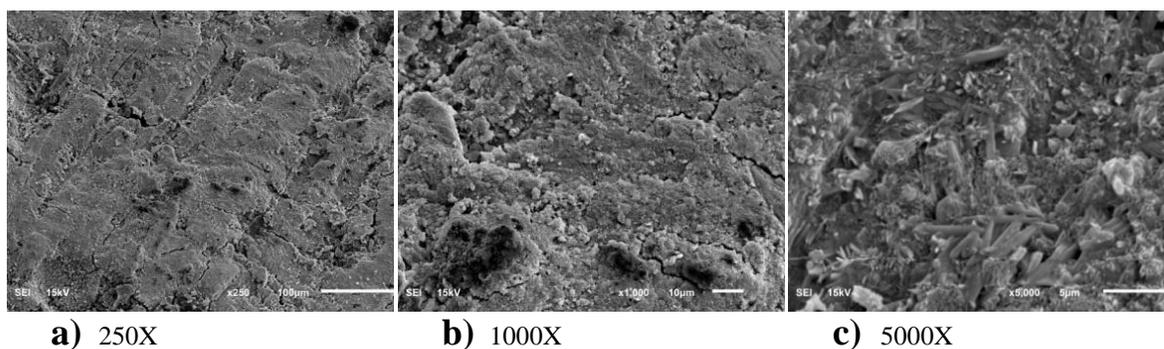


Figura 0.14 Difractogramas correspondientes a un material compuesto de 60% metacaolín y 40% cascarilla de arroz: A) estructura interna, y (B) superficie del material.

Se observa que en este material la principal fase cristalina que se identificó fue calcita, y esta crece en la orientación preferencial (0 2 10) para la parte interna y (1 0 4) para la parte externa.

Observar materiales a través de la técnica de SEM permite llevar a cabo un análisis más detallado de la morfología y micro-estructura de los elementos que lo constituyen. Por medio de esta técnica se puede visualizar como se da la interacción física de los componentes que conforman la muestra, como por ejemplo en este caso como se encuentra distribuido el material de relleno en la matriz.

Inicialmente se presenta el análisis de la morfología superficial de los compuestos desarrollados con la proporción de 20% metacaolín y 80% cascarilla, por medio de microscopía electrónica de barrido (figura 3.15). Se muestran las micrografías obtenidas, estas se presentan en diversos ajustes de aumentos, también se muestra el análisis químico mediante EDS, y un mapeo puntual de Si-Al-O en colores.



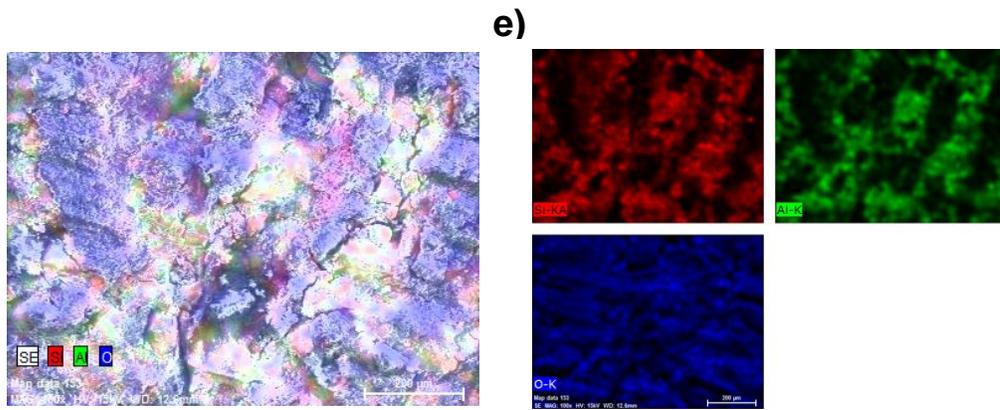


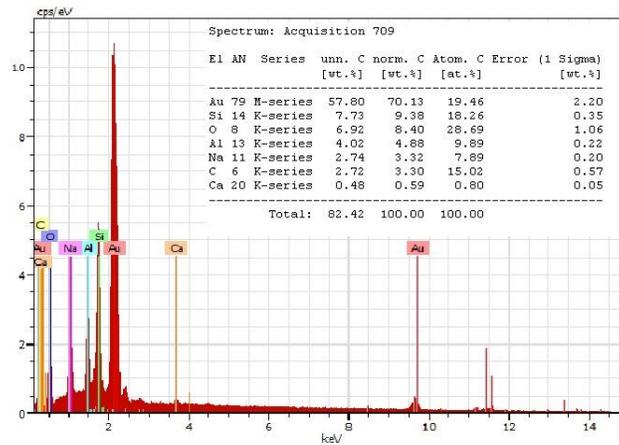
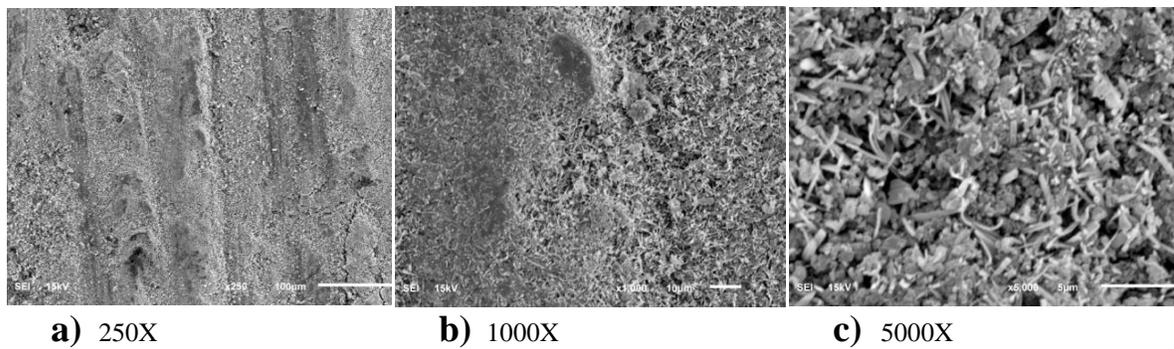
Figura 0.15 Micrografías del material compuesto con 20% metacaolín y 80% cascarilla de arroz, a), b) y c) imágenes tomadas a diferentes aumentos, d) espectro general de la muestra por EDS, e) mapeo puntual de la muestra en tres colores.

En la Figura 3.15 se observan las micrografías obtenidas de una pieza de material compuesto por 20% metacaolín y 80% cascarilla de arroz. Inicialmente se presenta un análisis morfológico del material, las imágenes son obtenidas a diferentes aumentos: a) 250x, b) 1000x, c) 5000x. En las imágenes 2.15a y 3.15b se presenta una morfología con una superficie mayormente porosa, presentando algunas grietas, cabe mencionar que el material es poroso. Las muestras utilizadas para el análisis presentaban imperfecciones en forma de grietas. La presencia de dichas grietas se atribuye a la tensión ocasionada en la superficie por la pérdida de agua en la estructura. En la imagen 3.15b como vista general destaca una matriz compacta, se observan pequeños poros con tamaños de 10 μm que se formaron en el material. En la imagen, 3.15c se observan remanentes expuestos de la cascarilla distribuida en gran cantidad en forma de láminas o formas alargadas, todo lo demás puede atribuirse a partículas que quedaron sin reaccionar en el material. En la figura se observa cómo se encuentra la cascarilla de arroz dentro de la matriz. Los fragmentos de cascarilla, a pesar de haber sido expuestos por el corte de la muestra, se encuentran adheridos y no se desprenden. Generalmente, esto es un factor favorable que habla de la integración del material compuesto y la relación entre la cascarilla y la matriz de geopolímero.

Con respecto a la imagen 3.15d se observa el espectro del análisis químico de la muestra mediante EDS. Se indica el porcentaje atómico de los elementos presentes en el material, el análisis se realizó en un punto representativo de la muestra, la proporción del elemento oro que se observa se atribuye a que las muestras fueron metalizadas con dicho

elemento. Se identifican los elementos químicos principales presentes en el material, los cuales son aluminio, silicio y oxígeno, pero además se encuentra otros elementos como el sodio y el calcio, este se puede corroborar en los análisis de difracción. En la imagen 3.15e se observa un mapeo puntual en colores de la muestra para tres elementos, se identifica a Si, Al y O considerando la presencia de aluminosilicatos dentro del material. En la imagen se puede observar cómo se encuentra la distribución de cada uno en comparación con los otros.

En la figura 3.16 se muestran las micrográficas obtenidas de un material compuesto con 60% metacaolín y 40% cascarilla de arroz.



d)

e)

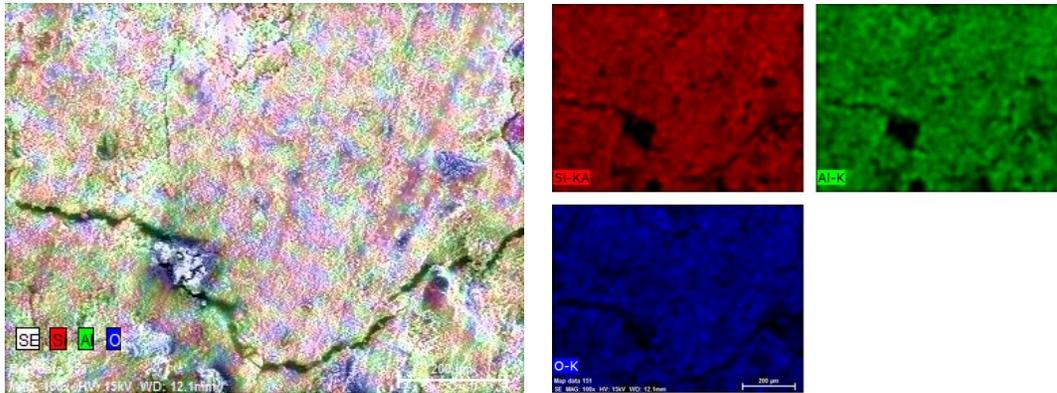


Figura 0.16 . Micrografías del material compuesto con 60% metacaolín y 40% cascarilla de arroz, a), b) y c) imágenes tomadas a diferentes aumentos, d) espectro general de la muestra por EDS, e) mapeo puntual de la muestra en tres colores.

Las micrografías de SEM fueron obtenidas a diferentes aumentos: a) 250x, b)1000x, c)5000x. En la imagen a) se observa una superficie porosa presentando algunas grietas que al igual pueden atribuirse a la pérdida de agua del material. En la imagen 3.16b se observa la formación de poros y pequeñas agujas en las paredes del poro, las cuales pueden asociarse al sodio contenido en estos compuestos, que está siendo expulsado. En la imagen 3.16c se observa cómo se encuentra la cascarilla de arroz dentro de la matriz. Los filamentos en formas de agujas que se visualizan en la matriz es atribuido a la cascarilla de arroz, la forma que esta se presenta dentro de la matriz de metacaolín, o bien puede atribuirse a la insolubilidad que revelan algunas partículas de metacaolín o de la fuente de sílice agregada, esto se presenta de manera homogénea.

El cálculo del grado de rugosidad en la superficie de un material es muy importante, en ocasiones es deseable tener rugosidad alta y, en otras ocasiones, esto es indeseable. La perfilometría realiza un barrido en línea dentro de un área sobre la superficie de la muestra, los barridos se dan de manera sucesiva y suelen ser paralelos.

En este estudio se aplican los análisis de dos tipos de perfilometría para medir la rugosidad de la muestra, estos análisis fueron mediante perfilometría mecánica [imagen 3.17a] y óptica [imagen 3.17b]. A partir del tratamiento estadístico de los datos obtenidos en el equipo de perfilometría, se determinaron dos parámetros para definir la rugosidad superficial: la rugosidad máxima R_{ms} y la rugosidad promedio R_a . La gráfica de la imagen

3.17a muestra los patrones de rugosidad del material elaborado con 80% CA – 20% MK, en ella se puede observar la altura máxima de rugosidad presente en la superficie del material. La imagen topográfica 3.17b, en un área de barrido, se puede apreciar la evolución de la superficie de dicho material. Se observa cómo se encuentran valles muy característicos de rugosidad. De acuerdo con este material se puede decir que es de forma muy irregular.

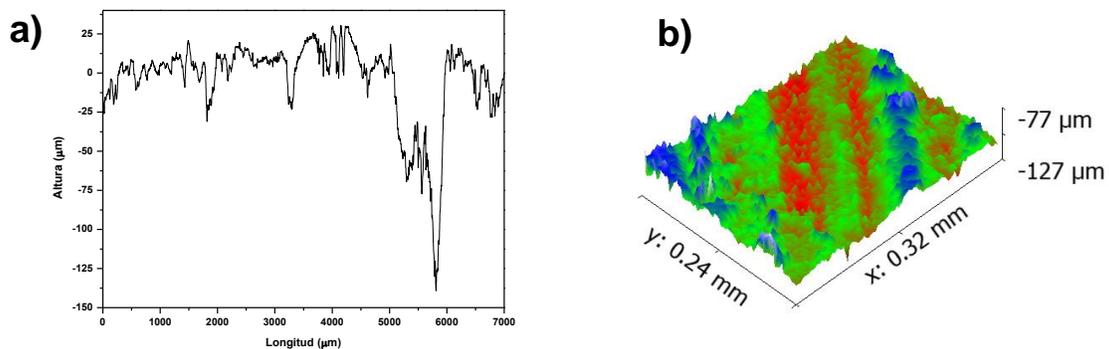


Figura 0.17 Perfilometría de un material compuesto con 20% metacaolín y 80% cascarilla de arroz. a) Perfil de rugosidad mediante perfilometría mecánica, b) topografía mediante perfilometría óptica en 3D.

Tabla 0.4 Parámetros de rugosidad promedio de un material compuesto con 20% metacaolín y 80% cascarilla de arroz.

Perfilometría mecánica (Ra)	Perfilometría óptica (Ra)
5.341 µm	4.206 µm

De acuerdo a la figura 3.17 se puede observar que el perfil del material se encuentra de forma irregular presentando algunos microporos del tamaño de micrómetros. En la tabla 3.4 se puede observar los valores de rugosidad promedio de este material para los dos tipos de análisis de perfilometría realizados, se observa que los valores de rugosidad son casi similares en ambos análisis sin embargo en perfilometría mecánica el valor fue de 5.341 µm y en perfilometría óptica fue de 4.206 µm.

En la figura 3.18 se puede observar el perfil del material conformado por 40% CA – 60% MK, en la gráfica de la figura 3.18a se observa el perfil de altura de rugosidad, en este se puede observar menos irregularidades en comparación con el material anterior, sin embargo en la imagen 3.18b se observa una topografía que presenta valles más grandes que el material anterior, por lo cual el perfil de rugosidad se ve incrementado.

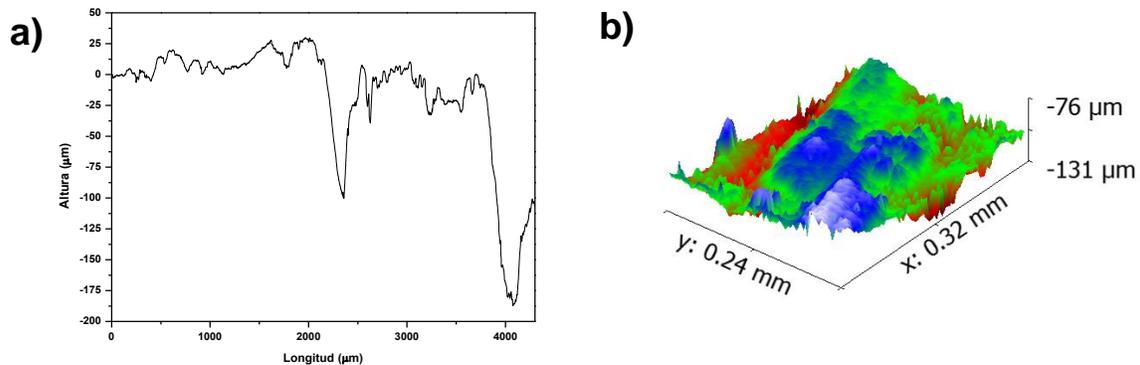


Figura 0.18 Perfilometría de un material compuesto con 60% metacaolín y 40% cascarilla de arroz a) perfil de rugosidad mediante perfilometría mecánica, b) topografía mediante perfilometría óptica en 3D.

La tabla 3.5 muestra los valores de rugosidad promedio de dicho material se observa que los valores son casi similares en los dos tipos de mediciones y al igual que el material anterior los parámetros de rugosidad fueron más altos en perfilometría mecánica ($5.827 \mu\text{m}$) que en la óptica ($4.548 \mu\text{m}$). En conclusión ambos materiales presentan rugosidades promedio muy similares.

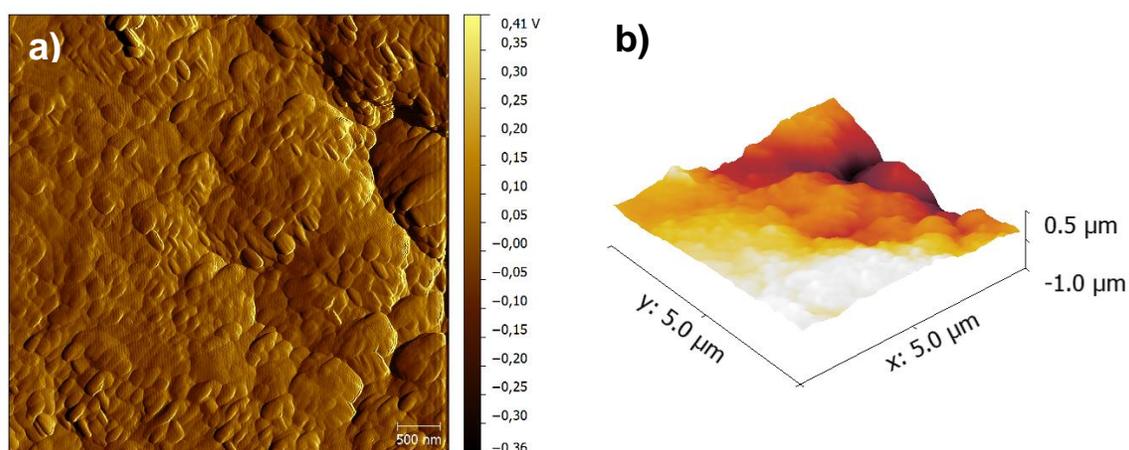
Para poner en perspectiva, un vidrio porta objetos tiene una R_a de aproximadamente 4 nm , mientras que un metal con granallado (sanblasting), empleando una granalla de 4 mm , la R_a puede ser de alrededor de $40 \mu\text{m}$. Por ello, este material puede considerarse como medianamente rugoso entre estos dos parámetros.

Tabla 0.5 Parámetros de rugosidad promedio de un material compuesto con 60% metacaolín y 40% cascarilla de arroz.

Perfilometría mecánica (Ra)	Perfilometría óptica (Ra)
5.827 μm	4.548 μm

Otra técnica que se empleó para determinar la morfología y la porosidad del material fue la de microscopia de fuerza atómica. Se logró visualizar la topografía de los geopolímeros. De esta técnica se genera una imagen de la superficie del material, la cual es muy útil para analizar sus propiedades.

En la figura 3.19, se muestra la imagen obtenida por AFM del geopolímero compuesto por 20% cascarilla y 80% metacaolín. En la imagen 3.19b se observa la topografía en 3D, se puede ver el estado de la superficie, así como la distribución de los poros. La rugosidad que se obtuvo en este material fue de 132.4 nm, la imagen 3.19c muestra la curva de rugosidad media aritmética del material. Se puede observar que este material presentó rugosidad a escala nanométrica, además la uniformidad que se muestra en la imagen 3.19a es buen indicativo de que el material es compacto y con posibilidad de poseer dureza elevada.



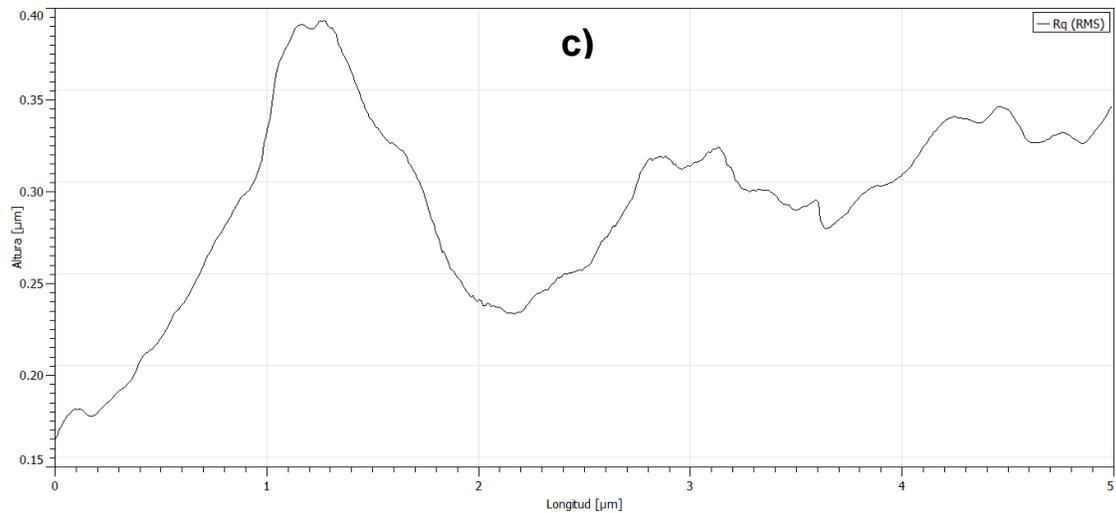


Figura 0.19 Imagen de AFM de un material compuesto con 20% metacaolín y 80% cascarilla de arroz tamaño 5 μm , a) morfología de la superficie del material, b) morfología en 3D, c) curva de rugosidad media aritmética.

Los análisis de AFM realizados sobre la superficie del geopolímero compuesto por 60% metacaolín y 40% cascarilla, que se muestran en la figura 3.20, permitieron estudiar su morfología así como la rugosidad de la superficie. Las imágenes se capturaron barriendo una región de 5 X 5 μm , el valor de rugosidad fue de 0.207 μm . La imagen 3.20c muestra la curva de rugosidad (R_{ms}). En la imagen 3.20a se puede observar a escala microscópica que la morfología consiste principalmente de una estructura granular o microporosa. En tanto la imagen 3.20b presenta de manera tridimensional como se puede ver el estado de la superficie. La superficie está en su totalidad llena de valles, esto puede atribuirse al exceso de tensión en la superficie, o bien puede ser causado por el alto potencial utilizado durante la prueba.

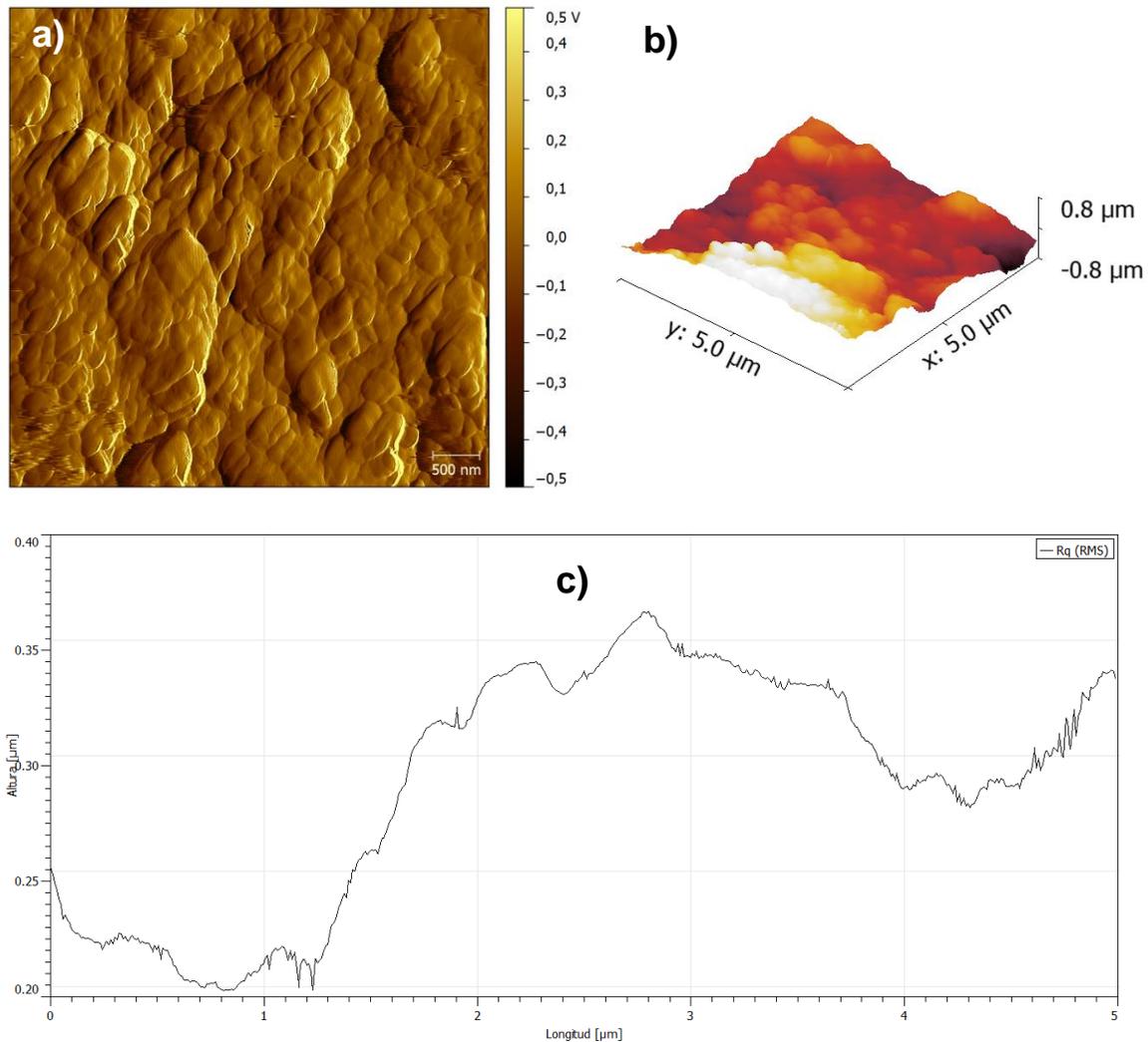


Figura 0.20. Imagen de AFM de un material compuesto con 60% metacaolín y 40% cascarilla de arroz tamaño 5X5 μm , a) morfología de la superficie del material, b) morfología en 3D, c) curva de rugosidad media aritmética.

En conclusión de acuerdo a los resultados obtenidos para los dos tipos de matrices que se elaboraron se encontró que la matriz compuesta por 20/80 metacaolín-cascarilla resulto ser la mejor en términos de resistencia mecánica en comparación con la matriz compuesta por 60/40 metacaolín-cascarilla. Sin embargo los dos tipos de compuestos formados cuentan con propiedades estéticas y buena adherencia.

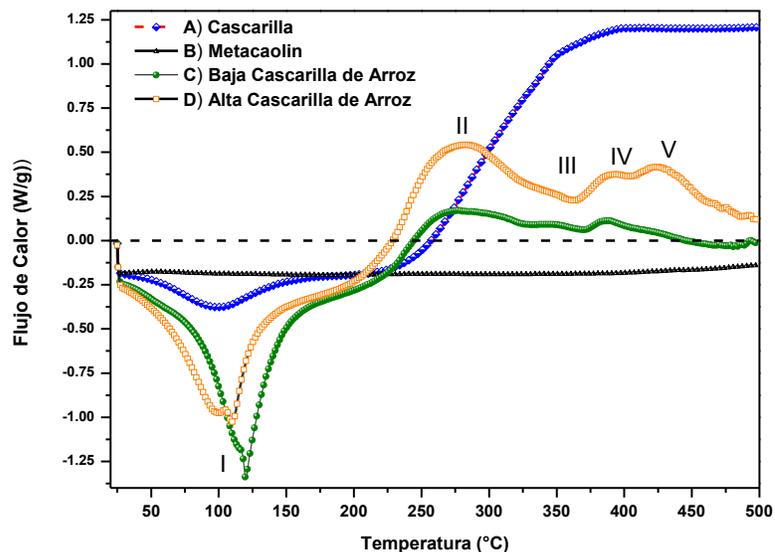


Figura 0.21. Curvas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) correspondientes a: A) cascarilla de arroz (~0.6mm), B) metacaolín, C) material compuesto con 40% cascarilla y 60% metacaolín/sol-gel, D) material compuesto con 80% cascarilla y 20% metacaolín/sol-gel.

En la Figura 3.21 se presentan las curvas del análisis de DSC para los materiales compuestos en baja y alta proporción de cascarilla de arroz y, como referencia, los materiales de metacaolín y cascarilla de arroz. En todos los casos se presentó inicialmente una ligera caída, posiblemente atribuible a condensación en el crisol de aluminio. En el caso del metacaolín presento una gran estabilidad en el rango de análisis de 25-500 °C. La cascarilla de arroz presenta un pico simétrico endotérmico centrado en 100 °C y posteriormente un proceso de carbonización. Este inicio alrededor de 225 °C, llega a su cúspide alrededor de 400 °C y se prolonga más allá de 500 °C. Se identifican cinco regiones para los casos de alta y baja proporción de cascarilla. Al igual que en la cascarilla, hay un proceso de evaporación de agua alrededor de 100 °C (sección I). En las secciones II-V hay un proceso de carbonización de la cascarilla hasta consumirla, ocasionando un descenso alrededor de 400 °C ó 450 °C para baja y alta cascarilla, respectivamente. Se propone que en las secciones II y III, se da lugar un proceso endotérmico atribuible a las reacciones de los silicatos contenidos en el sol-gel para conformar aluminosilicatos (entre 300 y 420 °C).

Capítulo IV

Resultados de los geopolímeros elaborados con cenizas volantes y sol-gel

Capítulo IV: Resultados

4.1 Estructura física de los geopolímeros de cenizas volantes

4.1.1 Geopolímero sin tratamiento térmico

Los materiales compuestos elaborados con ceniza volante sin tratamiento térmico se muestran en la figura 4.1. Se puede observar que estos materiales presentan una superficie plana presentando algunas imperfecciones (huecos) en la parte superior, estos se forman durante el proceso de secado.



Figura 0.1. Geopolímeros elaborados con ceniza volante y sol-gel sin tratamiento térmico.

4.1.2 Geopolímero con tratamiento térmico

Los resultados obtenidos por los materiales compuestos elaborados con ceniza volante con tratamiento térmico se muestran en la figura 4.2. Los geopolímeros se tornaron de un color amarillo-grisáceo, presentando internamente un color rosa claro, esto es debido al cambio en la ceniza volante al exponerse a altas temperaturas. La parte externa del material presenta unos pequeños poros esto se atribuye a los espacios que quedan como consecuencia de la evaporación del agua y la contracción posterior del material.



Figura 0.2 Geopolímeros elaborados con ceniza volante y sol-gel con tratamiento térmico.

4.2. Ensayos mecánicos de los geopolímeros obtenidos

4.2.1. Resistencia a la compresión.

Se les aplicó una carga a los geopolímeros hasta que ocurriera la falla. La resistencia a la compresión de cada geopolímero se midió dividiendo la carga máxima alcanzada hasta el momento de la falla por el área de sección transversal del geopolímero. Se ensayaron dos geopolímeros con tratamiento térmico y dos de los que estaban a temperatura ambiente. El tiempo de fraguado fueron 14 días.

La resistencia a la compresión de cada geopolímero ensayado se muestra en la tabla 4.1.

Tabla 0.1 Valores de resistencia a la compresión de los geopolímeros elaborados con cenizas volantes y sol-gel.

Muestra	Ceniza volante sin tratamiento térmico (kg/cm ²)	Ceniza volante con tratamiento térmico (kg/cm ²)
1	177.69	66.17
2	238.65	110.77
Promedio	208.17	88.5

Se observa una reducción de resistencia a la compresión de los geopolímeros que fueron tratados térmicamente. La mayor resistencia a la compresión obtenida en geopolímeros sin tratamiento térmico fue de 238.65 kg/cm², en comparación de los geopolímeros tratados térmicamente que el valor más alto fue de 110.77 kg/cm². En estos geopolímeros el intervalo de valores de resistencia es muy grande entre ellos.

Valores similares han sido reportados en sistemas geopoliméricos de cenizas volantes a 28 y 90 días [60].

Al comparar la resistencia a la compresión de los sistemas geopoliméricos con la que ofrecen morteros de CPO a los 28 días, la cual oscila entre los 300 - 400 kg/cm², se observa que los geopolímeros de ceniza volante sin tratamiento térmico presentan valores cercanos a tan solo 14 días de ser preparados.

4.2.2. Resistencia a la flexión (módulo de ruptura)

Los resultados de resistencia a la flexión de los geopolímeros elaborados con cenizas volantes y sol-gel se presentan en la tabla 4.2. Esta fue medida a los 14 días de haberse preparado los geopolímeros.

Tabla 0.2 Resistencia a la flexión de los geopolímeros elaborados con cenizas volantes y sol-gel.

Muestra	Ceniza volante sin tratamiento térmico (kg/cm ²)	Ceniza volante con tratamiento térmico (kg/cm ²)
1	1.2	1.2
2	3.4	2.6
Promedio	2.3	1.9

Los resultados revelan que la resistencia a la flexión disminuye cuando se le aplica tratamiento térmico al material. El valor promedio de resistencia a flexión de los

geopolímeros sin tratamiento térmico es de 2.3 kg/cm² en comparación del valor promedio de los geopolímeros a los cuales se le aplicó alta temperatura que fue de 1.9 kg/cm².

4.2.3. Pruebas de adherencia pull-off

En la tabla 4.3 se presentan los resultados de los análisis de adherencia pull-off de los geopolímeros elaborados con cenizas volantes y sol-gel. Se observa que los geopolímeros a los cuales se les aplicó tratamiento térmico presentan los valores más altos de adherencia pull-off. El valor promedio que se obtuvo fue de 0.53 MPa en comparación con los geopolímeros sin tratamiento térmico que el valor promedio de adherencia fue de 0.17 MPa.

Tabla 0.3 Análisis pull-off de los geopolímeros elaborados con ceniza volante y sol-gel.

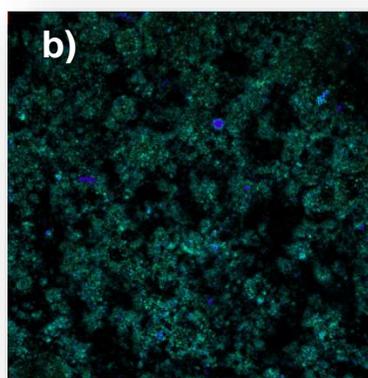
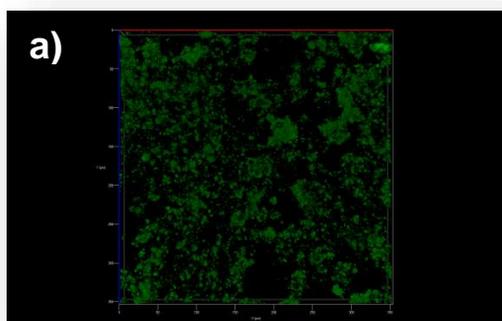
	Ceniza volante sin tratamiento térmico (MPa)	Ceniza volante con tratamiento térmico (MPa)
1	0.25	0.43
2	0.10	0.62
Promedio	0.17	0.53

Los valores obtenidos de los geopolímeros de cenizas volantes con y sin tratamiento térmico son similares a los valores reportados de la adherencia de la superficie de una capa de sustrato de concreto, los cuales oscilan entre 0.90-0.40 MPa [61].

4.3. Caracterizaciones de los geopolímeros elaborados con cenizas volantes

Como ya se mencionó anteriormente, la técnica de microscopía confocal de barrido láser presentada en las figuras 4.3 y 4.4, proporciona información de la estructura superficial y, hasta cierta penetración, también con base en su fluorescencia, la cual está estrechamente asociada a la composición de los materiales.

En la figura 4.3, se puede visualizar la diversidad y distribución de las emisiones de fluorescencia de un geopolímero de ceniza volante a temperatura ambiente. Aun siendo una composición del todo inorgánica, con remanentes de carbono solo a nivel de ppm, la fluorescencia proviene de casi todas las áreas de superficie. No obstante, no todas las partículas que la conforman, son fluorescentes. La imagen 4.3a muestra la topografía del material en forma 3D, se observan pequeños remanentes en donde no hubo fluorescencia del material, puede atribuirse a partículas orgánicas que no emiten del todo fluorescencia. En la imagen 4.3b se observa la topografía del material en un punto específico de la muestra, se puede ver que el material se encuentra compuesto internamente de forma homogénea. En la imagen 4.3c se observan las líneas laser que se usaron para excitar la muestra.



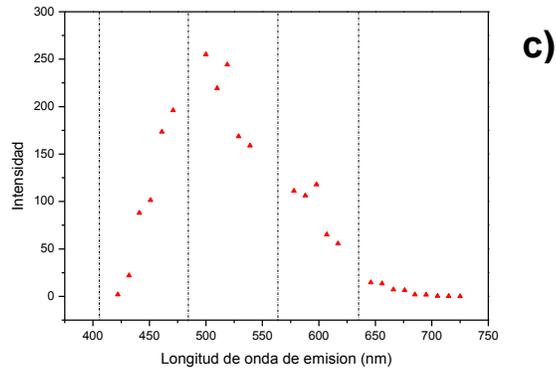
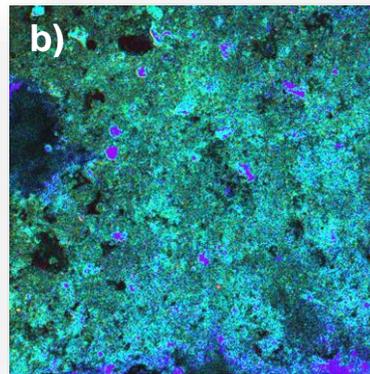
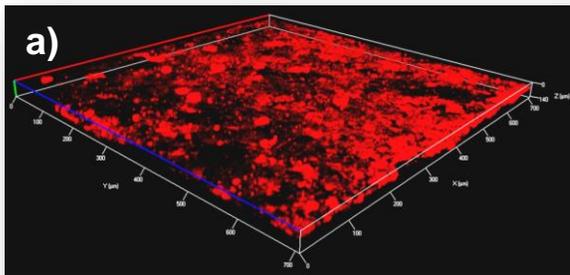


Figura 0.3 Imágenes por LSCM de un material ligero cementante de ceniza volante sin tratamiento térmico; a) estructura interna del material ligero; b) imagen 3D de la parte interna del material ligero; c) fluorescencia de un punto marcado en la imagen del inciso anterior.

En la figura 4.4 se observa la microestructura de la superficie de un geopolímero de ceniza volante con tratamiento térmico. La imagen 4.4a permite visualizar la topografía del material en forma 3D, se puede observar que aún existen algunas partículas que no emiten fluorescencia (parte negra). La imagen 4.4c, representa los espectros de fluorescencia en un punto de la imagen topográfica de las cenizas volantes, se observa que la morfología es muy homogénea en todo el material. El gráfico de la imagen 4.4c representa los espectros de fluorescencia en dos puntos de la imagen, las líneas punteadas corresponden a las líneas laser que se emplearon para excitación de la muestra.



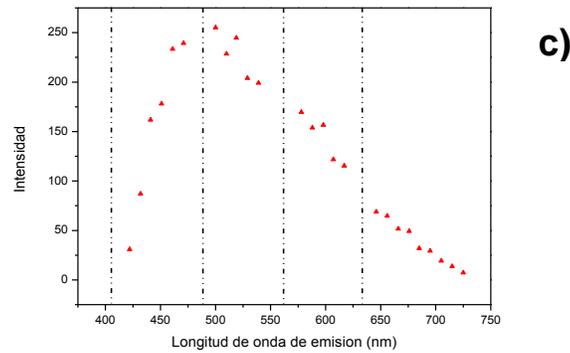


Figura 0.4 Imágenes por LSCM de un material ligero cementante de ceniza volante con tratamiento térmico; a) estructura interna del material ligero; b) imagen 3D de la parte interna del material ligero; c) fluorescencia de un punto marcado en la imagen anterior.

La microestructura de estos materiales está constituida fundamentalmente por una fase amorfa, tal como se observa en el difractograma DRX de la figura 4.5, donde la desviación del hombro amorfo se ubica en el rango 2θ entre 17° y 35° es atribuido a la fase gel de aluminosilicatos. La intensidad de esta desviación, centrada alrededor de 25° , permite concluir que el material está constituido por una cantidad de fase en estado amorfo. Las principales fases cristalinas que se observan después de la activación de la ceniza volante son cuarzo y mulita.

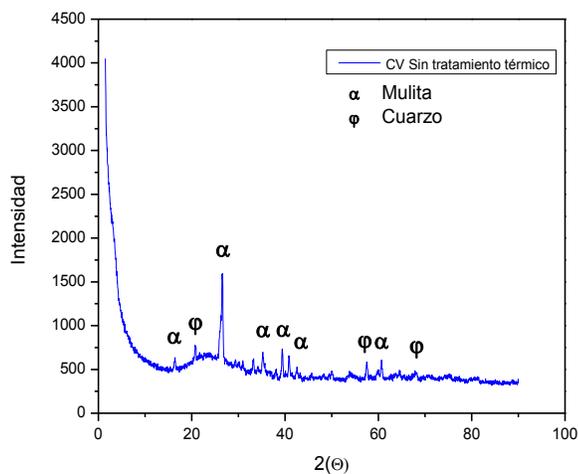


Figura 0.5 Difractograma correspondiente a un geopolímero compuesto a base de cenizas volantes sin tratamiento térmico.

La figura 4.6 representa el difractograma de una muestra de geopolímero a base de cenizas volantes procesado a alta temperatura. Como se puede apreciar en la figura, los picos del difractograma del geopolímero de ceniza volante con tratamiento térmico presentan más intensidad en comparación con el geopolímero sin tratamiento térmico. Esto puede deberse al proceso de cristalización que hubo en el material debido al tratamiento térmico que se le aplicó.

La intensidad de la desviación de la línea base, centrada alrededor de 25° permite concluir que el material después de haber sido sometido a tratamiento térmico aún sigue constituido por una gran cantidad de fase en estado amorfo. Se observa que el geopolímero con tratamiento térmico presenta mayor cantidad de material amorfo que el geopolímero sin tratamiento. Lo anterior se atribuye a que el arreglo de los átomos internamente sea menor cuando se le aplica tratamiento térmico.

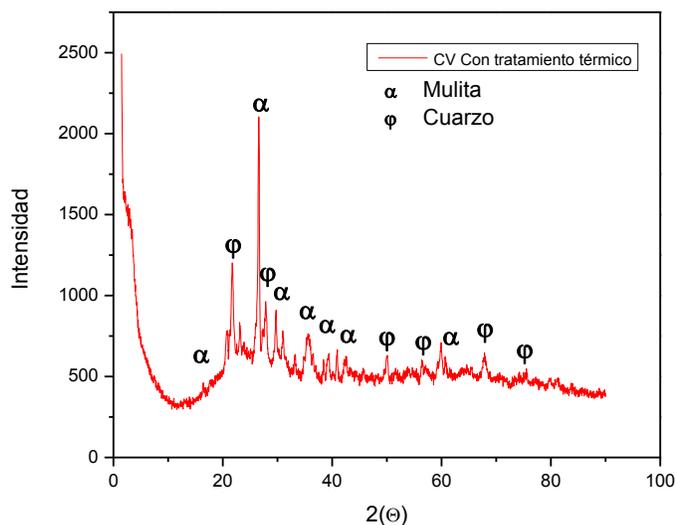


Figura 0.6 Difractograma correspondiente a un geopolímero compuesto a base de cenizas volantes con tratamiento térmico.

El desplazamiento observado en la desviación del hombro amorfo del difractograma que va de 21° a 38° , tras la activación alcalina y posteriormente geopolymerización podría haber sido inducido por cationes alcalinos, que promueven la disolución y posterior

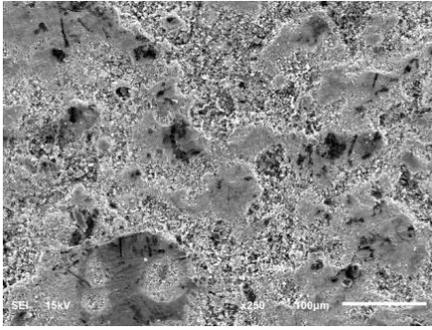
destrucción de la estructura de silicoaluminatos del sólido, para dar lugar al gel de aluminosilicato de sodio, principal compuesto que atribuye propiedades de un material cementante.

Las fases cristalinas de mulita y cuarzo se siguen manteniendo después de que el material fue sometido a tratamiento térmico.

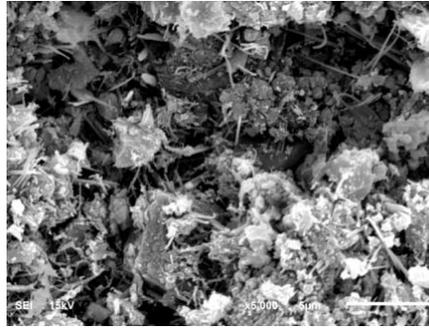
Resultados similares son reportados por Fernández y Palomo [23], ellos encontraron que el material de cenizas volantes es básicamente constituido por una fase vítrea (halo registrado entre $2\theta = 20^\circ$ y $2\theta = 35^\circ$) y fases cristalinas como mulita y cuarzo.

El contenido de componente vítreo de las cenizas volantes está estrechamente relacionado con la termodinámica y la cinética del proceso de activación ya que afecta a la cantidad de aluminosilicatos que se disuelven en el medio alcalino, así como a su velocidad de disolución cuando las cenizas volantes se mezclan con la disolución alcalina, el componente vítreo se disuelve rápidamente. En tal situación, no hay tiempo suficiente y el espacio para el gel o pasta para crecer en una estructura bien cristalizada [23]. Es por esta razón por la que el producto de reacción principal es un material con contenido amorfo y contenido cristalino.

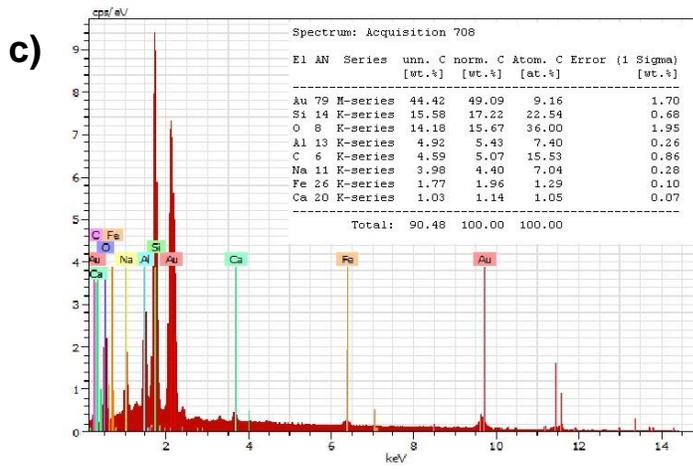
Cuando se añaden los activadores alcalinos gran parte de las partículas se disuelven pero quedan algunas que no lo hacen. Las partículas que son disueltas tienden a formar una matriz que contiene los productos de reacción [64]. Cuando solidifica el material, la reacción continúa en la superficie de aquellas partículas que no se disolvieron y forman un anillo de reacción en estado sólido alrededor de ellas, estos anillos indican que una vez que el material solidificó los activadores continúan atacando la superficie de las partículas y la reacción de geopolimerización continúa.



a) 250X



b) 5000X



d)

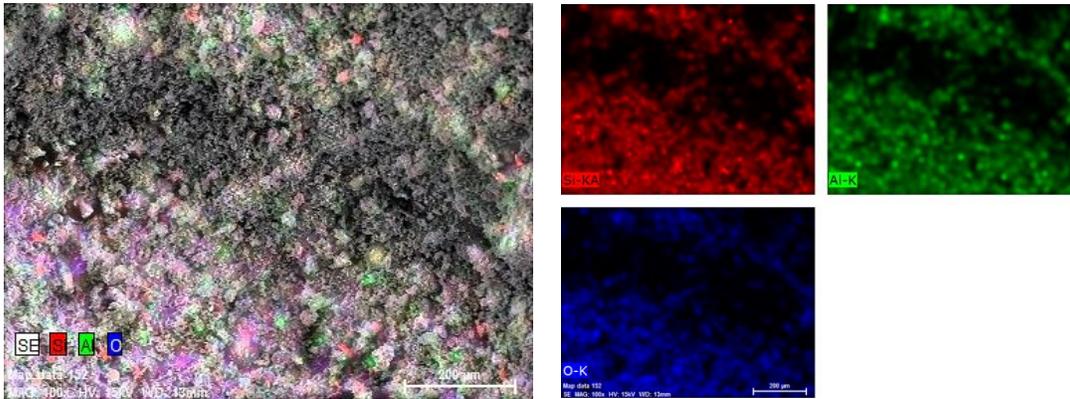


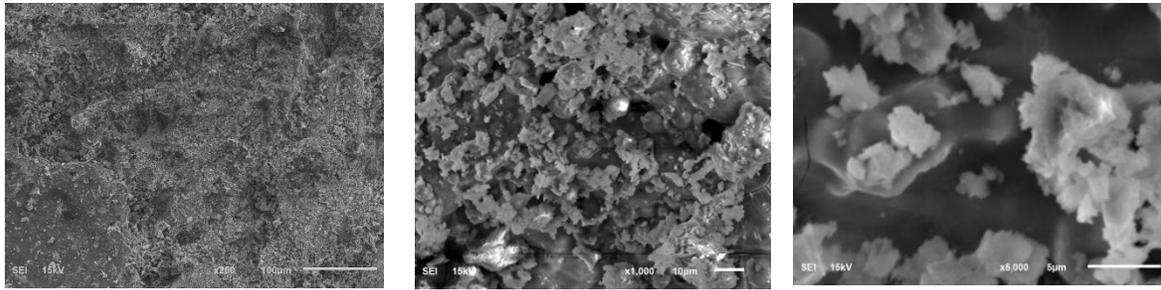
Figura 0.7 Micrografías del geopolímero elaborado con ceniza volante sin tratamiento térmico, a) y b) imágenes tomadas a diferentes aumentos, c) espectro general de la muestra por EDS, d) mapeo puntual de la muestra en tres colores.

En la figura 4.7 se observan las micrografías así como el análisis químico de los geopolímeros elaborados con ceniza volante si tratamiento térmico. En las imágenes 4.7a y 4.7b se observa la morfología del material a diferentes aumentos, en la imagen 4.7a se observa un perfil poroso y en la imagen 4.7b se observan filamentos en forma de agujas

La imagen 4.7d muestra la distribución del Si-Al-O dentro de la matriz de la ceniza volante. El mapeo de Si no muestra mucha diferencia entre las partículas y la matriz esto debido a que posiblemente es mucha la cantidad de activadores alcalinos. El mapeo de Al muestra una concentración más distribuida en las partículas, esto puede contribuirse a la presencia de mulita. Finalmente el mapeo de oxígeno tiene una presencia intermedia dentro de la matriz.

De manera general cada uno de los sistemas geopoliméricos está constituido por una matriz de sílice-aluminio-oxígeno tal como lo revelan los análisis de EDS, la presencia de partículas de cenizas volantes embebidas en dicha matriz. Las micrografías revelan la insolubilidad de algunas partículas de la fuente de sílice adicional.

En la figura 4.8 se observan las imágenes obtenidas de una pieza de un geopolímero compuesto por cenizas volantes con tratamiento térmico. En la imagen 4.8a se observa una superficie porosa presentando algunos pequeños huecos, en la imagen 4.8b se alcanzan a distinguir pequeñas esferas, esto es debido a que no todas fueron disueltas al momento de que el material reaccionó. En la imagen 4.8c se observan fragmentos en forma de ramificaciones con huecos, se observa una forma heterogénea.



a) 250X

b) 1000X

c) 5000X

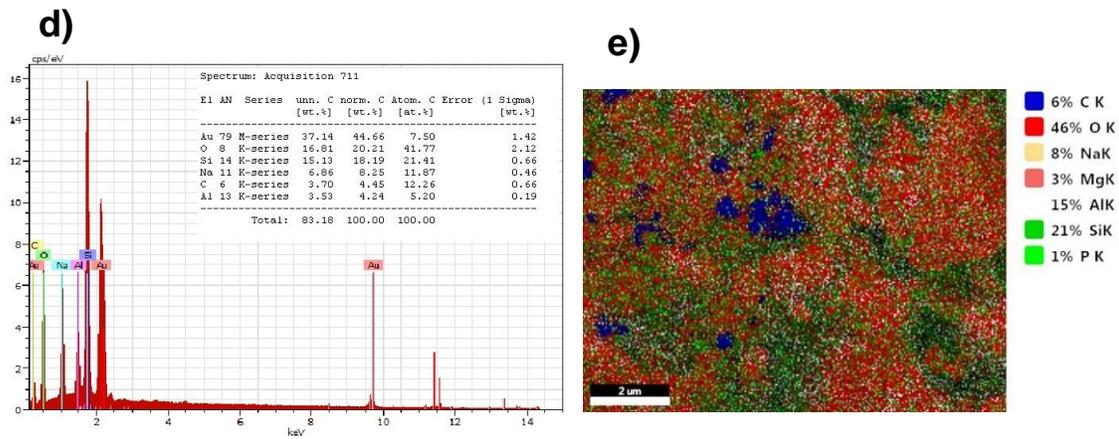


Figura 0.8 Micrografías del geopolímero elaborado con ceniza volante con tratamiento térmico, a), b) y c) imágenes tomadas a diferentes aumentos, d) espectro general de la muestra por EDS, e) mapeo puntual de la muestra en colores.

Es posible observar espacios vacíos entre las partículas de cenizas volantes embebidas y la matriz geopolimérica, esto como consecuencia de la evaporación de agua que inicialmente fue adherida durante el proceso de batido. El agua libre es atrapada en el interior de la estructura y conforme la reacción de geopolimerización avanza esta puede evaporarse o intervenir en las diferentes reacciones, contribuyendo a la formación de poros en el interior del material.

Los parámetros de rugosidad presentes en los geopolímeros elaborados con cenizas volantes y sol-gel son menores a los geopolímeros descritos anteriormente.

Para los geopolímeros sin tratamiento térmicos la gráfica de la figura 4.9a muestra un perfil uniforme, presentándose algunos poros en algunos puntos. En la imagen 4.9b se

observa que la topografía del material en 3D, en ella se observa una superficie no muy rugosa, sin que se formen muchos valles. Se observan unos pequeños canales los cuales indican algunas formaciones de poros.

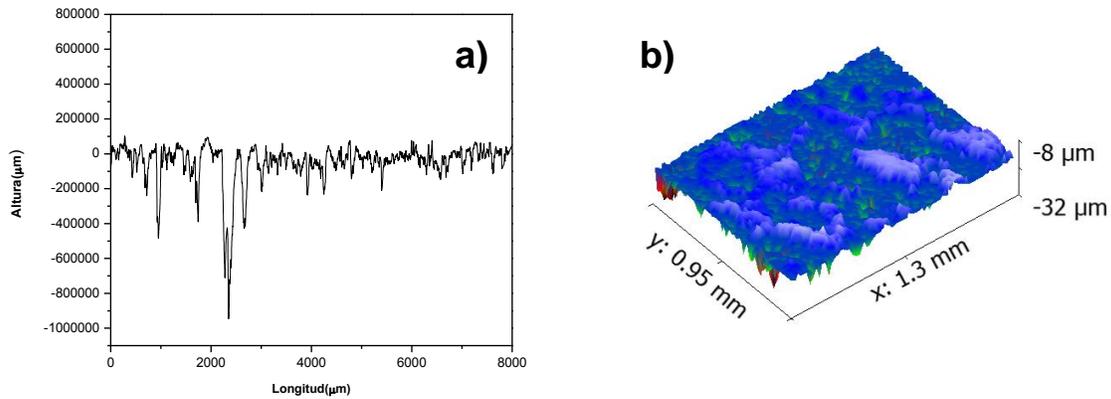


Figura 0.9. Perfilometría de un geopolímero compuesto por ceniza volante sin tratamiento térmico a) perfil de rugosidad mediante perfilometría mecánica, b) topografía mediante perfilometría óptica en 3D.

En la tabla 4.4 se presenta los valores de rugosidad promedio del geopolímeros de ceniza volante sin tratamiento térmico, se observa que la diferencia de valores en ambos tipos de perfilometrías (mecánica y óptica) es de 21.5 %, sin embargo el valor que se obtuvo en perfilometría mecánica fue superior (4.068 µm) al obtenido en la óptica (3.190 µm).

Tabla 0.4 Parámetros de rugosidad promedio de un material compuesto con ceniza volante sin tratamiento térmico

Perfilometría mecánica (Ra)	Perfilometría óptica (Ra)
4.068 µm	3.190 µm

Los resultados de perfil que se obtuvieron para los geopolímeros a los cuales se les aplico tratamiento térmico se muestran en la figura 4.10. La gráfica de la figura 4.10a muestra

el perfil mecánico de rugosidad, se puede observar que el material presenta un perfil no muy rugoso al igual se puede observar en la imagen 4.10b que la topografía es homogénea en el material a excepción de algunos pequeños poros que se observan en la imagen.

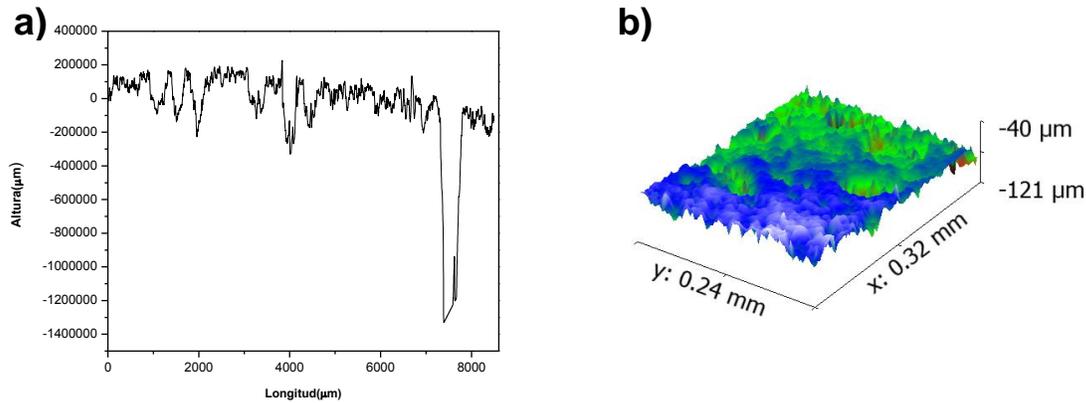


Figura 0.10 Perfilometría de un material geopolímero por ceniza volante con tratamiento térmico a) perfil de rugosidad mediante perfilometría mecánica, b) topografía mediante perfilometría óptica en 3D.

Los valores de la rugosidad promedio se presentan en la tabla 4.5, se observa que los valores varían entre los dos tipos de análisis de perfilometría en un 18.4%, sin embargo estos se mantienen en la escala de 3 µm.

Tabla 0.5 Parámetros de rugosidad promedio de un material compuesto con ceniza volante con tratamiento térmico.

Perfilometría mecánica (Ra)	Perfilometría óptica (Ra)
3.743 µm	3.053 µm

Se puede observar que los geopolímeros no presentan diferencias muy notables entre sus topografías.

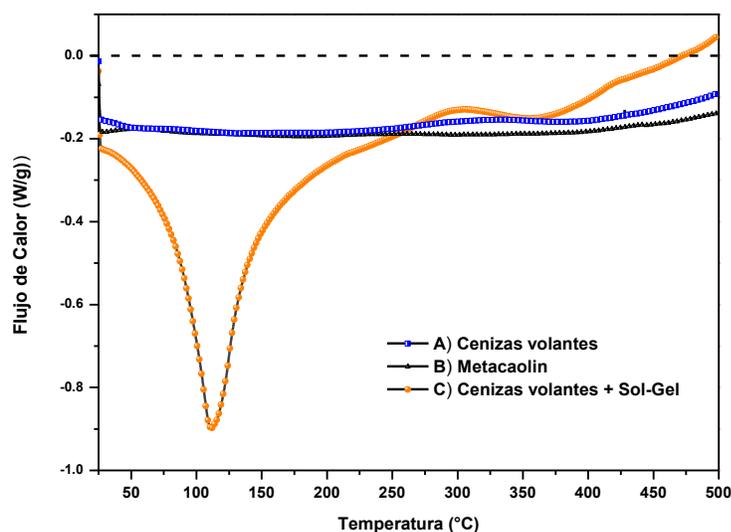


Figura 0.11. Curvas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) correspondientes a: A) cenizas volantes, B) metacaolín, y C) cenizas volantes/sol-gel.

En la Figura 4.11 se presentan las curvas del análisis de DSC para el material compuesto de cenizas volantes y sol-gel, así como las cenizas volantes y el metacaolín con fines de comparación. En todos los casos se presentó inicialmente una ligera caída, posiblemente atribuible a condensación en el crisol de aluminio. En el caso de las cenizas volantes, al igual que con el metacaolín como ya se había visto previamente en la Figura 3.21, se presentó una gran estabilidad en el rango de análisis de 25-500 °C. El material compuesto de cenizas volantes y sol-gel presenta un pico simétrico endotérmico centrado en 111.6 °C asociado con la evaporación del agua residual en el polvo y, posteriormente, un proceso paulatino exotérmico. Se propone que el valle ubicado en el rango 300 – 420 °C, se da lugar un proceso endotérmico atribuible a las reacciones de los silicatos contenidos en el sol-gel para conformar aluminosilicatos (entre 300 y 420 °C).

Como resultado de los análisis de DSC, se propone que el material compuesto de cenizas volantes y sol-gel, presenta la conformación de aluminosilicatos en el rango de 300 a 420 °C. Por ello, un tratamiento térmico menor a 300 °C, no afectaría la condición de solubilidad en agua que presenta este material. Por otro lado, a temperaturas superiores a

420°C, el material se vuelve insoluble en agua, dándole la característica requerida en algunas potenciales aplicaciones, como la construcción. Un tratamiento térmico al material en el rango 300 a 420 °C, podría conferir una estructura parcialmente soluble que sería directamente proporcional al tiempo del tratamiento y la masa de silicatos presentes.

Una de las aportaciones del trabajo, corresponde al planteamiento de la diferencia presentada en los análisis de DSC, entre el material compuesto de cenizas volantes + sol-gel y el de metacaolín + sol-gel, específicamente al hecho de que el proceso de geopolimerización se realiza a temperatura ambiente y se obtiene un material insoluble en agua en tanto que el de cenizas volantes + sol-gel, aún con la presencia de aluminio y cadenas poliméricas de silicio, no conforma un geopolímero (cadenas poliméricas con aluminosilicatos) y solo deja de ser soluble en agua hasta que los silicatos reaccionan en el rango 300 a 420 °C.

Conclusiones

La cantidad de silicatos solubles presentes en la solución sol-gel tiene un efecto importante en la cinética de la reacción de geopolimerización, así como en las características de los geopolímeros y en sus propiedades físico-mecánicas.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede concluir que, en los materiales obtenidos, la matriz geopolimérica (metacaolín) cubrió completamente a la cascarilla de arroz, ya que al segmentarse el material por la mitad no hubo desprendimiento de cascarilla, estas se encontraban adheridas a la matriz. Esto da un punto de referencia sobre la posible conformación de un material reforzado a través del material de relleno, en este caso la cascarilla de arroz, ya que los componentes se encuentran adheridos entre sí.

Los análisis de microscopía confocal, permitieron identificar la distribución de las cascarillas dentro de la matriz de forma clara, siendo algo que no ocurre para el caso de otros materiales analizados por la misma técnica. Se presenta un marcado contraste entre el exterior y el interior de las cascarillas, mismo que se atribuye a la celulosa en el exterior ya que de acuerdo con la literatura, esta se encuentra en mayor proporción en la pared celular de la cascarilla y a la hemicelulosa-lignina en el interior. Por la naturaleza de composición de elementos similares entre estas, no hubo tal diferencia por análisis químicos de EDS.

Las micrografías SEM de los materiales elaborados con metacaolín y cascarilla de arroz revelan una microestructura compacta y homogénea. Sin embargo, se identificaron algunas partículas dentro de la matriz, posiblemente de metacaolín embebidas en la fase gel. Esto da una idea de la forma como interactúa la cascarilla de arroz dentro de la matriz, la buena adherencia que se da entre la matriz y el agregado.

Los resultados de los ensayos realizados para determinar el desarrollo de la resistencia mecánica en los morteros geopoliméricos, mostraron que factores como: la humedad, temperatura, proceso de secado, afectan el proceso de fabricación así como propiedades finales (porosidad, resistencia mecánica) del geopolímero.

La producción de morteros con la matriz de metacaolín y cascarilla de arroz con relación de 20/80 y 60/40, presentaron una resistencia a la compresión del 50% menor en relación a los morteros de concreto. Sin embargo este tipo de morteros presentan cualidades mecánicas y de durabilidad que los catalogan como materiales aceptables para ser utilizados en estructuras simples.

De acuerdo con los resultados de resistencia a la flexión o módulo de ruptura los valores presentados estuvieron 80% por debajo de los presentados por los morteros de concreto, sin embargo las vigas presentaron características elásticas y de acuerdo a estas características estos materiales pueden tener ventajas para ser utilizados en factores de construcción.

Sin embargo estos materiales presentan valores de adherencia aceptables (entre 1-3 MPa), esto quiere decir que no existe fácil desprendimiento en ellos.

Al igual, se logró la conformación de materiales compuestos a base de cenizas volantes y solución sol-gel. Estos materiales aplicándoles tratamiento térmico se vuelven muy ligeros sin necesidad de incorporarles algún agregado de peso ligero o algún agente químico espumante.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se observa que sus propiedades de resistencia varían en un 70% mayor cuando son expuestos a temperatura ambiente que cuando son sometidos a altas temperaturas.

Los resultados revelan que los valores de resistencia a la compresión de los geopolímeros de ceniza volante sin tratamiento térmico presentaron valores cercanos (208.17 kg/cm^2) a los de un concreto de CPO común (300 kg/cm^2), en comparación con los presentados por los geopolímeros con tratamiento térmico que estuvieron muy por debajo. Más bien los geopolímeros con tratamiento térmico presentaron propiedades cerámicas.

Sin embargo el tratamiento térmico que se le da a los materiales de ceniza volante logra una estructura porosa y no soluble en agua.

De acuerdo a pruebas previas y las proporciones utilizadas en reportes de residuos incorporados a concreto, se esperaba que los materiales inorgánicos no pudiesen obtenerse a altas proporciones del agregado, ya que este no aporta cohesión o adherencia entre sus partículas. No obstante, la conformación de un gel y de llevarse a cabo polimerización en vez de cristalización, como ocurre con concreto, confirió propiedades de cobertura y adherencia con el agregado de cascarillas de arroz. Estas, además de tener una geometría exterior con gran tracción que resulta favorable para una buen anclaje físico y mejora la adherencia, contiene sílice amorfa haciéndola aún más compatible con el geopolímero. Por todo ello, se presenta la evidencia de que en el caso de haber cadenas poliméricas, estas pueden cubrir y adherirse a los agregados. Finalmente, este resultado es del todo favorable y supera ampliamente las expectativas. También, cuando hay un alto porcentaje de cascarilla el material toma aspectos estéticos y características que asemejan a maderas naturales. Y sin embargo, pudiesen incluso ampliar opciones estéticas o superar el comportamiento, por ejemplo, ante fuego, UV, abrasión, etc., por el hecho de estar unidas por un geopolímero no inflamable.

Los geopolímeros preparados a base de materiales inorgánicos pueden ser considerados como materiales alternativos para cuestiones de construcción. Ya que, de acuerdo a los análisis realizados, algunos de estos materiales cuentan con características cercanas en términos de resistencia a las de morteros de concreto, y otros presentan características que los hacen ser materiales con potencial en el ámbito de construcción. Aunado a la ausencia de emisiones directas de CO₂, estos materiales son considerados eco-amigable, pues se produce a partir de la utilización de residuos industriales y agroindustriales, mitigando de esta manera el problema ambiental de confinamiento que genera este tipo de residuos a corto y largo plazo.

Perspectivas

De manera general, y analizando los resultados se puede proponer que se vislumbra el gran potencial que estos materiales tienen para su posible aplicación como sustituto del cemento Portland en estructuras simples. Sin embargo, aún se busca afinar ciertos detalles en ellos. Así mismo, se evidencia el gran panorama para el desarrollo de nuevos proyectos de investigación con el objetivo de profundizar el conocimiento de aquellos factores que intervienen en las reacciones de geopolimerización que permitan desarrollar materiales más competitivos tanto económica como ambientalmente.

De acuerdo a la utilización de la cascarilla de arroz esta no solo actuó como material de relleno sino también como una fuente alternativa de sílice, lo cual es muy importante ya que al estar constituida con fases altamente energéticas presenta un gran potencial para su incorporación como materia prima en la producción de materiales geopoliméricos. Sería de interés profundizar en las pruebas de flexibilidad de estos materiales compuestos, ya que los materiales resultaron elásticos e incluso recuperan la forma original, incluso sin presentar rompimiento total en las pruebas bajo carga.

Bibliografía

1. Peavy, H.S. Rowe, D.R. and Tchobanoglous, G. (1985). Environmental engineering. McGraw-Hill. New York.
2. Drucker, P.F. (1968). The age of discontinuity, Harper & Row. London, England.
3. Damtoft, J. S., Lukasik, J., Herfort, D., Sorrentino, D. and Gartner, E. M. (2008). Sustainable development and climate change initiatives. Cement and Concrete Research. 38: 115-127.
4. Simbaña, A. y Mera, M. (2009). Ensayo de materiales compuestos en la elaboración de tableros mixtos para el aprovechamiento de residuos agroindustriales. II Simposio: Aprovechamiento de residuos agro-industriales como fuente sostenible de materiales de construcción. Valencia, España.
5. Saravanana, S.D., and Senthil Kumarb, M. (2013). Effect of Mechanical Properties on Rice Husk Ash Reinforced Aluminum alloy (AlSi10Mg) Matrix Composites. Procedia Engineering 64: 1505 – 1513.
6. Alfaro, E.F., Dias, D.B., and Silva, L.G.A. (2013). The study of ionizing radiation effects on polypropylene and rice husk ash composite. Radiation Physics and Chemistry. 84: 163–165.
7. Martin, S.J., Madre, S.M.A. y Franco, G.J.M. (2004). Ingeniería de materiales para industria y construcción. MIRA EDITORES. España.
8. Sampieri, B.S. (2012). Caracterización de un compuesto fibrorreforzado. Tesis Doctoral, CINVESTAV, Querétaro.
9. Derek Hull, T.W. (1996). An introduction to composite materials. 2nd Edition. Cambridge University Press. Cambridge.
10. Davidovits, J. (2011). Geopolymer Chemistry & Applications. 3rd Edition. Institut Géopolymère. Saint-Quentin, Francia.

11. Muntingh, Y. (2006). Durability and diffusive behavior evaluation of geopolimERIC material. Master of Science in engineering (chemical engineering) thesis. University of Stellenbosch. Stellenbosch, South Africa.
12. Van Dam, T.J. (2010). Geopolymer concrete. Tech Brief. U.S. Department of transportation, Federal highway Administration. FHWA-HIF-10-014.
13. He, J., Jie, Y., Zhang, J., Yu, Y. and Zhang, G. (2013). Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash-based geopolymer composites. Cement & Concrete Composites 37: 108–118.
14. Provis, J.L., and van Deventer J.S.J. (2009). Geopolymers: structure, processing, properties and industrial applications. CRC and Woodhead Publishing Limited. USA.
15. Davidovits, J. (1991). Geopolymers: inorganic polymeric new materials. Journals of Thermal Analysis. 37: 1633-1656.
16. Xu, H. and Van Deventer, J.S.J. (2000). Geopolymerisation of multiple minerals. Minerals Engineering. 15: 1131-1139.
17. Phair, J.W. and Van Deventer, J.S.J. (2001). Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymer. Minerals Engineering. 14 (3): 289-304.
18. Davidovits J. (2002). 30 years of successes and failures in geopolymer applications market trends and potential breakthroughs. Proceedings Geopolymer 2002 conference. Melbourne, Australia.
19. Shi, C., Fernández, A., Palomo, A. (2011). New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. Cement and Concrete Research. 41: 750-763.
20. Puertas F., Martínez-Ramírez S., Alonso S., and Vázquez T. (2000). Alkali-activated fly ash/slag cements: Strength behavior and hydration products. Cement and concrete research. 30: 1625-1632.

21. Purdon, A.O. (1940). The action of alkalis on blast-furnace slag. J Soc Chem Ind- Trans Commun. 59: 191-202.
22. Duxson P., Provis J.L., Lukey G.C., and van Deventer, J.S.J. (2007). The role of inorganic polymer technology in the development of “green concrete”. Cement and Concrete Research. 37: 1590- 1597.
23. Fernández-Jiménez, A. and Palomo, A. (2003). Characterization of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements. Fuel. 82: 2259-2265.
24. . Gonzáles-Hernández, J. and Pérez-Robles, J.F. (2000). Vidrios SiO₂ nanocompuestos preparados por sol-gel: revisión. Superficies y vacío, 11: 1-16.
25. Cioffi, R., Maffucci, L. and Santoro L. (2003). Optimization of geopolymer synthesis by calcination and polycondensation of a kaolinitic residue. Resourc Conserv Recyc. 40: 27-38.
26. Steveson M. and Sagoe-Crentsil K. (2005). Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers Part I Metakaolin-derived inorganic polymers. Journal of Materials Science. 40: 2023 – 2036.
27. Serrano, T., Borrachero, M.V., Monzó, J.M. y Payá J. (2012). Morteros aligerados con cascarilla de arroz: diseño de mezclas y evaluación de propiedades. Dyna, 175: 128-136.
28. Treviño, B., Gómez, I. (2002). Obtención de fases del cemento utilizando deshechos agrícolas e industriales. Ciencia UANL. 5 (2): 190-196.
29. Mafla, B.A. (2009). Uso de la cascarilla de arroz como material alternativo en la construcción. Inventum. Facultad de Ingeniería Uniminuto, 6: 74-78.
30. Ahumada, L.M., Rodríguez-Páez, J.E. (2006). Uso del SiO₂ obtenido de la cascarilla de arroz en la síntesis de silicato de calcio. Revista Acad. Coloma. Cien. 30 (117): 581-594.

31. Ferreira-Leitao, V., Fortes Gottschalh, L.M., Ferrara, M.A., Lima Nepomuceno, A., Correa Molinari, H.B. (2010). Biomasa residues in Brazil: availability and potencial uses. Waste and Biomass Valorization. 1(1): 165-176.
32. Soltani, N., Bahrami, A., Pech-Canul, M.I. and González, L.A. (2015). Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials. Chemical Engineering Journal. 264: 899–935.
33. Jearanaisilawong, P., Eahkanong, S., Phungsara, B., Manonukul. A. (2015). Determination of in-plane elastic properties of rice husk composite. Materials and Design. 76: 55–63.
34. Zain, M.F.M., Islam, M.N., Mahmud, F., Jamil, M. (2011). Production of rice husk ash for use in concrete as a supplementary cementitious material. Construction and Building Materials. 25: 798–805.
35. Torkaman, J., Ashori, A., Momtazi, A.S. (2014). Using wood fiber waste, rice husk ash, and limestone powder waste as cement replacement materials for lightweight concrete blocks. Construction and Building Materials. 50: 432–436.
36. Chabannes, M., Bénézet, J-C., Clerc, L., Garcia-Diaz, E. (2014). Use of raw rice husk as natural aggregate in a lightweight insulating concrete: An innovative application. Construction and Building Materials. 70: 428–438.
37. Rêgo, J.H.S., Nepomuceno, A.A., Figueiredo, E.P., Hasparyk, N.P. (2015). Microstructure of cement pastes with residual rice husk ash of low amorphous silica content. Construction and Building Materials. 80: 6–68.
38. Zahedi, M. A., Ramezani pour, A., Ramezani pour, A. M. (2015). Evaluation of the mechanical properties and durability of cement mortars containing nanosilica and rice husk ash under chloride ion penetration. Construction and Building Materials. 78: 354–361.
39. Ahmaruzzaman, M. (2010). A review on the utilization of fly ash. Progress in energy and combustion science. 36: 327-363.
40. Shi, C., Krivenko, P., Della, R. (2006). Alkali-Activated Cements and Concretes. Taylor & Francis. New York.

41. Oshi, R., Lohtia, R. (1997). Fly ash in concrete: Production properties and uses. Overseas publishes association. Netherlands.
42. Norma ASTM C 618-99. (1999). Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for use as a Mineral Admixture in Concrete. ASTM International.
43. ASTM C 125-13 a. (2013). Standard terminology relating to concrete and concrete aggregates.
44. Neville, A.M. and Brooks, J.J. Concrete technology. 2^{da} Edition. Pearson education limited. 2010.
45. Eduardo Ríos Gonzales. (2011). Empleo de la Ceniza de Bagazo de Caña de Azúcar (CBCA) como Sustituto Porcentual del Agregado Fino en la Elaboración de concreto Hidráulico. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ingeniería Civil, Universidad Veracruzana, Veracruz, México.
46. S.H. Kosmatka, B. Kerkhoff. W.C. Panarese y J. Tanesi. (2004). Diseño y control de mezclas de concreto. Portland cement association. Skokie, Illinois, EE.UU.
47. Uriel Hernández Jaén. (2011). Comportamiento mecánico y físico del mortero a base de CBCA como árido en aplanados en muro. Tesis de Especialidad. Facultad de Ingeniería Civil, Universidad Veracruzana, Veracruz, México.
48. NMX-C-061-ONNCCE- Industria de la construcción.-Cementos- Determinación de la resistencia a la compresión de cementantes hidráulicos.
- NMX-C-059-ONNCCE- Industria de la construcción.- Determinación del tiempo de fraguado de cementantes hidráulicos (método Vicat).
- NMX-C-062-ONNCCE- Industria de la construcción. Método de prueba para determinar la sanidad de cementantes hidráulicos.
49. <http://quimica.unab.cl/> (17/06/2015)
50. <http://journals.aps.org/> (28/05/2015)

51. Corle, T.R. and Kino, G.S. (1996). Confocal scanning optical microscopy and related imaging systems. Academic Press, Nueva York.
52. Yuan, C., Peng, Z. and Yan, X. (2005). Surface characterization using wavelet theory and confocal laser scanning microscopy. Journal of Tribology. 127: 394-404.
53. <http://www.medic.ula.ve/> (02/07/2015)
54. Kurtis, K.E., El-Ashkar, N.H., Collins, C.L. and Naik, N.N. (2003). Examining cement-based materials by laser scanning confocal microscopy. Cement & concrete. 25:695-701.
55. Hinojosa, M., Bouchaud, E. y Nghiem, B. (2000). Rugosidad a larga distancia en superficies de fractura de materiales heterogéneos. Ingenierías, Vol. III. 7: 16-21.
56. Hinojosa, M. y Reyes, M. (2001). La rugosidad de las superficies: topometría. Ingenierías, Vol. IV, 11: 7-33.
57. Estrada-Arreola F. (2010). La química aplicada para la obtención de nuevos materiales compósitos. Editorial Académica Española.
58. Velásquez, R. (1998). Preparación y caracterización de polímeros no contráctiles vía separación de fases monómeros acrílicos. Tesis de maestría. Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, México.
59. Ghavidel, R., Madandoust, R., Ranjbar, M. M. (2015). Reliability of pull-off test for steel fiber reinforced self-compacting concrete. Measurement, 73: 628–639
60. Mendoza, S.J.F. (2013). Efecto de la ceniza volante tipo F y del hule reciclado de neumáticos en las propiedades mecánicas del concreto. Tesis de Maestría. Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro, México.
61. Hola, J., Sadowski, L., Reiner, J., Stach, S. (2015). Usefulness of 3D surface roughness parameters for nondestructive evaluation of pull-off adhesion of concrete layers. Construction and Building Materials. 84: 111–120.

62. Toirac, C.J. (2009). La resistencia a compresión del hormigón, condición necesaria pero no suficiente para el logro de la durabilidad de las obras. Ciencia y sociedad. 4(34): 463-504.

63. Márquez, E.A. (2005). Crecimiento y caracterización de películas delgadas ferroeléctricas de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ por la técnica de RF-SPUTTERING. Tesis de Maestría. Instituto Politécnico Nacional. Altamira, Tamaulipas.

64. Rodríguez, M.E.D. (2009). Eficiencia de activadores alcalinos basados en diferentes fuentes de sílice para la producción de sistemas geopoliméricos de ceniza volante. Trabajo de Investigación CST/MIH-05. Universidad Politécnica de Valencia. Valencia, España.

Anexo I

En este apartado se presentan algunos resultados que se fueron obteniendo en el transcurso de la experimentación y, aunque presentan evidencia de las características de los materiales compuestos conformados, no fueron utilizados en el texto para el análisis y discusión.

Microscopía confocal de barrido laser

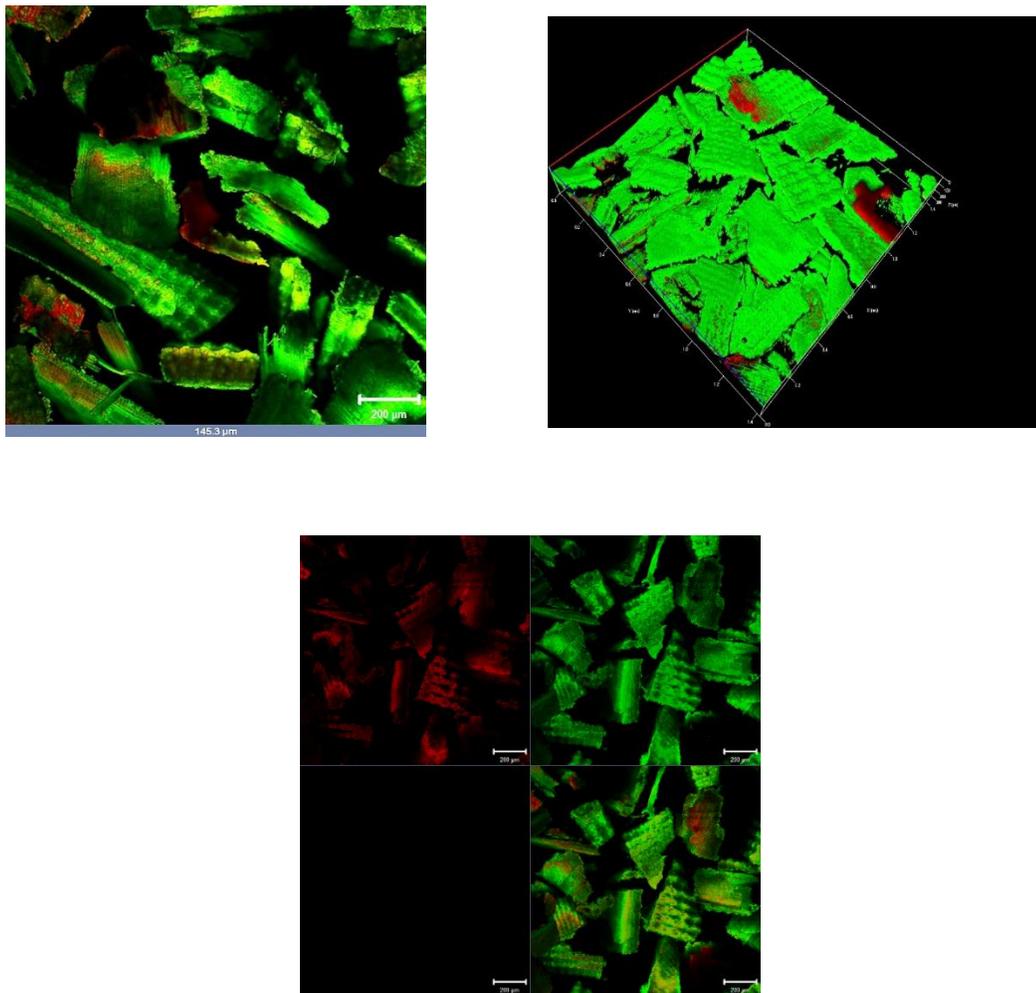


Figura 1. Imágenes por LSCM de cascarilla de arroz con tratamiento de NaOH a) estructura de la cascarilla a una profundidad de 145.3 μm , b) reconstrucción 3D de la parte interna de la cascarilla, c) fluorescencia de composición química en dos colores.

Microscopia metalográfica de cascarilla de arroz.

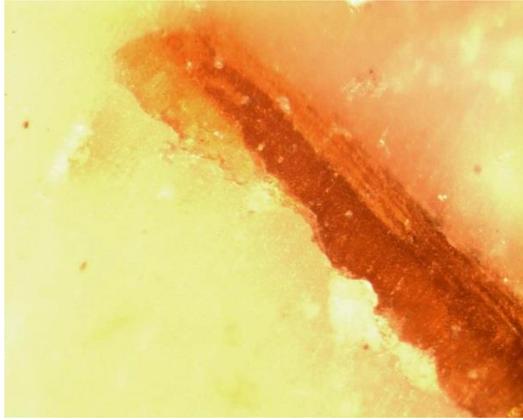
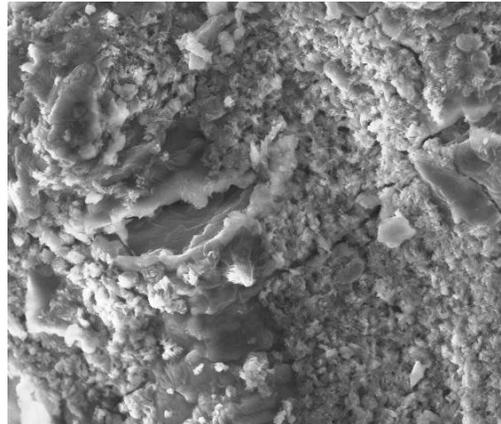


Figura 2. Imagen de la cascarilla de arroz mediante microscopia metalográfica.

Microscopia electrónica de barrido



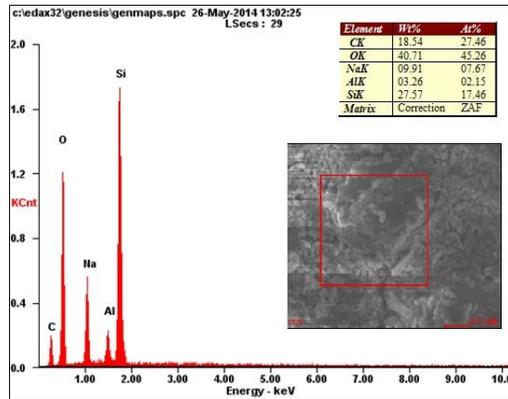


Figura 3. Imágenes obtenidas mediante SEM de una pieza de material compuesto por polímero inorgánico y cascarilla de arroz y análisis químico mediante EDS.

Microscopia óptica

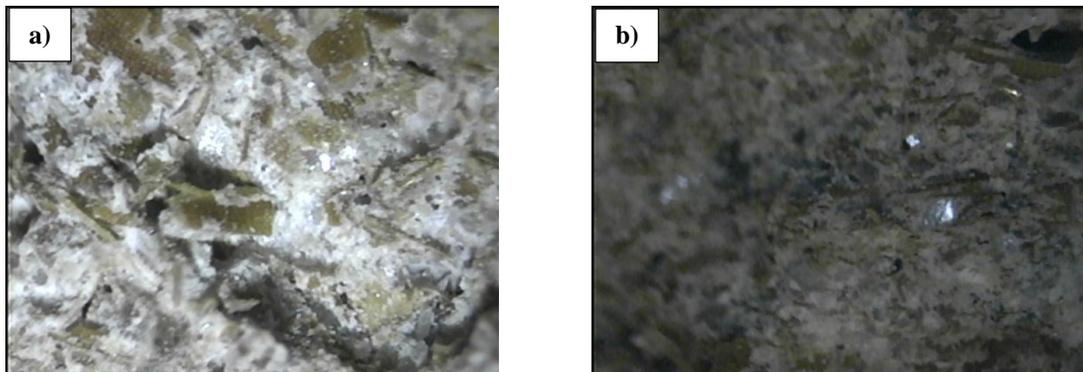


Figura 4. Imágenes mediante microscopia óptica correspondientes: a) geopolímero compuesto con 80% CA – 20% MK, b) geopolímero compuesto con 40% CA – 60% MK.

Anexo II

Asistencia a congresos

C. Magdaleno López; J.J. Pérez Bueno; J.C. Rubio Ávalos. Obtención y caracterización de un geopolímero hecho con metacaolín y cascarilla de arroz en alta proporción. 11° Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales. Morelia, Mich., México, Noviembre 26,27 y 28,2014.

Coraquetzali Magdaleno López, José de Jesús Pérez Bueno. Material ligero de ceniza volante tipo concreto celular. XXXVI Encuentro Nacional: Retos de la Ingeniería Química en la Globalización. AMIDIQ. Cancún, Quintana Roo, México, 5 al 8 de mayo de 2015.

Monserrat Gutiérrez Muñoz, José de Jesús Pérez Bueno, Yunny Meas Vong, Guy Stremstoerfer, **Coraquetzali Magdaleno López**. Recubrimientos multicapas metal/orgánico, inorgánico o híbrido para concentradores solares. XXXVI Encuentro Nacional: Retos de la Ingeniería Química en la Globalización. AMIDIQ. Cancún, Quintana Roo, México, 5 al 8 de mayo de 2015.

F. Estrada, **C. Magdaleno**, J.J. Pérez, F.J Flores, E. León, F.J Espinoza. The effect of temperature on micro-mechanical properties of fly ash based geopolymers activated with nano-SiO₂ solution by sol-gel technique. The International Congress on Applications of Nanotechnology 2014 and the 6th Annual Meeting of the Nanoscience and Micro-Nanotechnology Network of the National Polytechnic Institute that was held from September 29th to October 2nd, 2014 in Mexico City, Mexico.

Jose de Jesus Perez Bueno, **Coraquetzali Magdaleno Lopez**. "A composite made with a metakaolin based geopolymer and rice husks in high proportions as an alternative to concrete and wood". VIII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum September 21 -25, 2015 - Puebla, Puebla.