

GEOPOLÍMERO A PARTIR DE RESIDUOS DE LA INDUSTRIA CERÁMICA Y RESIDUOS AGROALIMENTARIOS

CAMPO DE LA INVENCION

5

La presente invención se encuentra en el campo de la ciencia de los materiales, particularmente geopolímeros a partir de residuos de la industria cerámica como precursores y residuos agroalimentarios como reemplazo parcial o total de activador alcalino. El geopolímero de la presente invención se caracteriza por tener propiedades mecánicas adecuadas para ser utilizado como material de construcción.

DESCRIPCION DEL ESTADO DE LA TECNICA

En la actualidad se desarrollan diversas investigaciones que buscan mitigar la contaminación ambiental y controlar el efecto invernadero en el planeta. Particularmente, se realizan estudios que permitan la incorporación de los residuos generados en las cadenas de producción con el fin de reducir las emisiones contaminantes y evitar el agotamiento de los recursos no renovables y la generación de residuos.

Entre dichas cadenas de producción, se identifica la de la industria cerámica que genera gran cantidad de residuos, como los productos que ya fueron sometidos al proceso de cocción pero que no cumplen con las especificaciones de calidad por lo que no se pueden comercializar y que se han empleado en vías no pavimentadas. En este mismo sentido se encuentran los residuos que provienen de la industria agroalimentaria, que se generan en cada fase de la cadena de producción y de suministro, así como en la fase de consumo. Sin embargo, estos pueden ser incorporados como materias primas en los procesos de producción para la elaboración de materiales alternativos como geopolímeros.

Los geopolímeros son un material de ingeniería con potencial para aplicaciones estructurales y funcionales como reforzamiento en la producción de moldes, cementos y concreto en varios ambientes, materiales resistentes al fuego, aislamiento térmico, materiales de construcción de bajo costo y refractarios resistentes al choque térmico. Están formados por redes 3D amorfas de tetraedros alternados de AlO_4 y SiO_4 de gran estabilidad térmica y química, no inflamables, con buenas prestaciones mecánicas y fácilmente procesables a temperaturas inferiores a $100^{\circ}C$ y presión atmosférica.

La patente US2015050486 divulga una composición de geopolímero precursor-aerogel que comprende un reactivo de aluminosilicato entre 10% al 90%, un activador alcalino 10% al 90%, un aditivo de aerogel entre 0,25% al 50% y un medio continuo entre 10% al 90%. Particularmente, el reactivo de aluminosilicato se selecciona de residuos industriales como cenizas volantes, arcilla calcinada y escoria metalúrgica; el activador alcalino se selecciona

de hidróxido de sodio e hidróxido de potasio; y finalmente el aditivo aerogel se selecciona de aerogel lumina y aerogel de carbono.

Por otro lado, la patente CN105330219 divulga una composición de ladrillos absorbentes del sonido a base de cenizas de planta eléctrica de biomasa libres de vegetales, y concreto aireado no autoclavado. Particularmente, la composición comprende: cemento portland entre 10 y 15%, cenizas volantes entre 45 y 54%, cáscara de arroz entre 12 y 20%, perlita entre 1 y 9%, activador entre 3 y -5%, cal entre 8 y 12%, yeso entre 2 y 4%, agua, y polvo de aluminio. Particularmente, el activador alcalino empleado en las composiciones corresponde a una mezcla de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, y silicato de sodio. Finalmente, CN105330219 señala que el proceso de fabricación de ladrillos no se usa presión de vapor, lo que reduce el consumo energético del proceso y la contaminación.

Finalmente, la patente CN104860706 divulga una composición de ladrillo de espuma a partir de ceniza de cáscara de arroz y un método de preparación del mismo. Particularmente la composición de ladrillo comprende residuos de la industria cerámica del 80% al 100% p/p, lodos de tratamiento de aguas residuales del 6% al 8% p/p, ceniza de cáscara de arroz del 8% al 10% p/p, cenizas de lutita del 4% al 6%p/p, lodo de boro del 4% al 6% p/p, vidrio de agua del 8% al 10%p/p, micropolvo de dióxido de silicio del 4% al 5%p/p, pulpa del 4% al 5%p/p, fibra de asbesto del 3% al 4% p/p, alcohol polivinílico del 1% al 2% p/p, agente antifúngico industrial del 1% al 2% p/p, jabón de resina del 1% al 2% p/p, ambientador del 6% al 8% p/p, y agua del 80% al 100% p/p. De acuerdo a lo divulgado, los ladrillos obtenidos se caracterizan por una alta resistencia mecánica y a la corrosión; y que la aplicación de un ambientador en la superficie de los ladrillos ayuda a mejorar la calidad del aire.

Si bien en el estado de la técnica se describen materiales que incorporan residuos industriales como cenizas volantes, arcilla calcinada, escoria metalúrgica y cemento portland, para obtener composiciones y geopolímeros. El presente desarrollo propone otra alternativa para el desarrollo de materiales como geopolímeros que incorporan residuos tanto de industria cerámica como de la industria agroindustrial, caracterizados por propiedades mecánicas óptimas para su uso en la producción de materiales de construcción y medioambientalmente sostenible.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención hace referencia a un geopolímero a partir de residuos de la industria cerámica como precursores; y residuos agroalimentarios como reemplazo parcial o total de un activador alcalino. Particularmente, el geopolímero de la presente invención contiene precursor entre 70 a 99% y residuos agroindustriales entre 0,1 y 30%. El geopolímero de la presente invención se caracteriza por tener propiedades mecánicas adecuadas como densidad, resistencia a la compresión, contracción lineal, absorción por inmersión en agua fría y

capacidad de absorción, que lo hacen útil por ejemplo para ser utilizado en la producción de materiales de construcción.

Adicionalmente, la presente invención se refiere al proceso de fabricación del geopolímero que comprende obtener cenizas de los residuos agroindustriales; preparar una mezcla con activador alcalino, cenizas y agua; adicionar a la mezcla los residuos de la industria cerámica (precursor) hasta obtener el geopolímero y finalmente almacenar el geopolímero en ausencia de oxígeno por un período entre 16 a 24 horas. El proceso de la invención es medioambientalmente sostenible al reducir la emisión de CO₂.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

FIG. 1 Espectro térmico de cenizas de harina de cáscara de plátano a 650 °C.

FIG. 2 Espectro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) para cenizas de harina de cáscara de plátano a 650°C y 950°C.

FIG. 3 Espectro DRX del geopolímero 2 que comprende 20% de cenizas calcinadas a 650°C y chamota de ladrillo; en donde 1 es cuarzo, 2 es mullita, 3 es silvita, 4 es arcanita, 5 es buetshliita, 6 es hidroxiapatita, y 7 es piroxeno.

FIG. 4 Espectro DRX del geopolímero 3 que comprende 15% de cenizas calcinadas a 900°C y chamota de ladrillo; en donde 1 es cuarzo, 2 es mullita, 3 es silvita, 4 es arcanita, 5 es buetshliita, 6 es hidroxiapatita y 7 es piroxeno.

FIG. 5 Espectro DRX del geopolímero 4 que comprende 20% de cenizas calcinadas a 900°C y chamota de ladrillo; en donde 1 es cuarzo, 2 es mullita, 3 es silvita, 4 es arcanita, 5 es buetshliita, 6 es hidroxiapatita y 7 es piroxeno.

FIG. 6 Espectro DRX del geopolímero 5 que comprende 20% de cenizas calcinadas a 650°C y chamota cerámica esmaltada; en donde 1 es cuarzo, 2 es mullita, 3 es silvita, 4 es arcanita, 5 es buetshliita, 6 es hidroxiapatita y es 7 piroxeno.

FIG. 7 Micrografías a escala de 100 micrómetros (A) geopolímero 2, (B) geopolímero 3, (C) geopolímero 4 y (D) geopolímero 5.

FIG. 8 Micrografías a escala de 10 micrómetros (A) geopolímero 2, (B) geopolímero 3, (C) geopolímero 4 y (D) geopolímero 5.

FIG. 9 Micrografías a escala de 3 micrómetros (A) geopolímero 2, (B) geopolímero 3, (C) geopolímero 4 y (D) geopolímero 5.

FIG. 10 Micrografías a escala de 1 micrómetros (A) geopolímero 2, (B) geopolímero 3, (C) geopolímero 4 y (D) geopolímero 5.

5 **FIG. 11** Espectro EDX (A) geopolímero 2, (B) geopolímero 3, (C) geopolímero 4 y (D) geopolímero 5.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

10 La presente invención corresponde a un geopolímero de residuos de la industria cerámica y residuos agroalimentarios. El geopolímero de la presente invención se caracteriza por las siguientes propiedades mecánicas: una densidad entre 1,50 g/cm³ a 3,00 g/cm³, resistencia a la compresión de 10,00 MPa a 45,00 MPa, contracción lineal de 0,20% a 5,00%, absorción por inmersión en agua fría de 1,5% a 14,0% y capacidad de absorción de 1,5% a 12,0%, que
15 lo hacen útil por ejemplo para ser utilizado en la producción de materiales de construcción.

Adicionalmente, la presente invención se refiere al proceso de fabricación del geopolímero que comprende las etapas de obtener cenizas de los residuos agroindustriales; preparar una mezcla alcalina con las cenizas de los residuos industriales y agua; opcionalmente adicionar
20 un activador alcalino. Posteriormente, adicionar residuos de la industria cerámica (precursor) a la mezcla alcalina preparada anteriormente hasta obtener el geopolímero. Finalmente se almacena el geopolímero en ausencia de oxígeno por un período entre 16 a 24 horas.

A menos que se indique lo contrario, de forma implícita a partir del contexto o habitual en la
25 técnica, todas las partes y porcentajes del presente Capítulo Descriptivo están basados en peso.

Para efectos de la presente invención el término “*geopolímero*” hace referencia a polímeros sintéticos inorgánicos de aluminosilicatos a partir de la reacción entre un precursor y una
30 solución activadora, siendo un material con potencial para aplicaciones estructurales y/o funcionales como: cementos y concreto en varios ambientes, materiales resistentes al fuego, aislamiento térmico, materiales de construcción de bajo costo y refractarios resistentes al choque térmico. Así mismo, el término “*precursor*” se refiere aluminosilicatos que comprenden SiO₂ entre 60% a 75%, 60% a 65%, 65% a 70% y 70% a 75%; por ejemplo en
35 forma de polvo que presenten un tamaño de partícula entre 0,05mm y 0,40mm, entre 0,05 y 0,10 mm, entre 0,10 y 0,20 mm, entre 0,20 y 0,30 mm o preferiblemente entre 0,30 y 0,40 mm.

Para efectos de la presente invención el precursor se selecciona de residuos de la industria
40 cerámica esmaltada y de la industria cerámica ladrillera no esmaltado, siendo estos ricos en aluminosilicatos. Los residuos de la industria cerámica que comprenden el geopolímero de la presente invención se selecciona, pero no se limita a: chamota de ladrillo, chamota

cerámica, cenizas térmicas, lodos rojos, caolines calcinados, rocas volcánicas, residuos mineros, escoria granulada de alto horno o mezclas de los mismos. El precursor se encuentra en el geopolímero en una concentración entre 65% a 99%, entre 70% a 80%, entre 80% a 90% y entre 90% a 99%.

5

El término “*residuo agroindustrial*” se refiere a residuos orgánicos que se generan en cada fase de la cadena de producción, suministro y/o fase de consumo de la industria agrícola. Ejemplos de los residuos agroindustriales que comprende el geopolímero de la presente invención se seleccionan, pero no se limitan a: pseudotallo, hojas, semillas, flores, raquis, bellota, cáscaras y cascarillas de plantas de plátano, cacao, arroz, palma de aceite, aceitunas, ciruela, papaya, melón, mango o mezclas de los mismos, o cualquier otro elemento entendido como residuo de la industria agroindustrial por una persona medianamente versada en la materia. Los residuos agroindustriales se encuentra en el geopolímero en una concentración entre 0,1% a 35%, entre 0,1% a 10%, entre 10% a 20%, o entre 20% a 30%.

15

Opcionalmente, el geopolímero de la presente invención se le adiciona un activador alcalino. Para efectos de la presente invención, el término “*activador alcalino*” hace referencia a una sustancia soluble que puede suministrar cationes de metales alcalinos, elevar el pH de la mezcla de reacción y acelerar la disolución del precursor sólido. Generalmente consisten en soluciones altamente alcalinas fundamentalmente formadas por hidróxidos o silicatos alcalinos. Las más habituales son aquellas que contienen NaOH o KOH. En ellas, los iones OH⁻ son los encargados de disolver la alúmina y sílice reactivas, mientras que los elementos alcalinos Na⁺ y K⁺ se introducen en los tetraedros, pasando a ser parte de la estructura. El activador alcalino que comprende el geopolímero de la presente invención se selecciona, pero no se limita a: hidróxido de potasio (KOH), hidróxido de sodio (NaOH), silicato de sodio (Na₂SiO₃) y mezclas de los mismos. El activador alcalino se encuentra en el geopolímero en una concentración entre 0% a 30%, entre 0,1% a 10%, entre 10% a 20% y entre 20% a 30%.

20

25

Proceso

30

Adicionalmente, la presente invención describe el proceso para obtener el geopolímero descrito anteriormente que comprende: i) preparar una mezcla alcalina con cenizas de residuos agroindustriales y agua; y opcionalmente adicionar a la mezcla alcalina un activador alcalino; ii) adicionar al precursor la mezcla alcalina y mezclar hasta obtener el geopolímero; finalmente iii) almacenar el geopolímero en ausencia de oxígeno.

35

De acuerdo con el proceso de la invención, las cenizas de los residuos industriales se obtienen a una temperatura entre 600°C a 900°C, entre 600°C a 700°C, entre 700°C a 800°C y entre 800°C y 900°C; por un periodo entre 6 a 12 horas, entre 6 a 8 horas, entre 8 a 10 horas y entre 10 a 12 horas; y se dejan enfriar a una temperatura entre 18°C a 25°C; para finalmente reducir el tamaño de partícula entre 0,05 y 0,20mm. Preferiblemente, entre 0,05 a 0,10 mm, entre 0,10 a 0,15 mm y 0,15 a 0,20 mm.

40

Posteriormente, se prepara una mezcla alcalina que comprende las cenizas de los residuos agroindustriales y agua. En donde el agua se encuentra entre 15 a 25%, entre 15% a 20% o entre 20% a 25%. La mezcla de los residuos agroindustriales y el agua se agita hasta obtener una mezcla homogénea, caracterizada por un pH mínimo de 10 u 11, o entre 10 y 12. Opcionalmente, a la mezcla alcalina se le adiciona un activador alcalino entre 0% a 30%, entre 0,1% a 10%, entre 10% a 20% y entre 20% a 30%.

Preferiblemente la mezcla alcalina obtenida se vierte sobre el precursor, sin embargo también se pueden mezclar sin un orden específico. La mezcla alcalina se somete a agitación mecánica o manual, por un periodo de 1 a 20 segundos o hasta obtener una masa moldeable caracterizada por un contenido de humedad entre 10 a 25%.

El geopolímero obtenido se vierte sobre moldes plásticos de acuerdo a la forma del producto final deseado y se almacenan en ausencia de oxígeno por un período entre 16 a 24 horas, para garantizar la reacción completa de geopolimerización.

Usos

El geopolímero obtenido se caracteriza por propiedades físico-mecánicas como una densidad entre 1,50 a 3,00 g/cm³, resistencia a la compresión de 10,00 a 45,00 MPa, contracción lineal entre 0,20 a 5,00%, absorción por inmersión en agua fría de 1,5 a 14,0% y capacidad de absorción de 1,5 a 12,0%. Los geopolímeros de la presente invención son útiles en la fabricación de materiales de construcción como ladrillos, tejas, adoquines, bloques, baldosas y tabletas.

La presente invención será presentada en detalle a través de los siguientes ejemplos, los cuales son suministrados solamente con propósitos ilustrativos y no con el objetivo de limitar su alcance.

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Recolección y pre-tratamiento de los residuos agroindustriales (cáscara de plátano) y residuos de la industria cerámica (chamota)

Residuos de la industria cerámica (chamota):

Se pesaron 1000g de residuos de ladrillo, resultado de la trituración del material residual o defectuoso de ladrillos cocidos (chamota cocida). Posteriormente, la chamota cocida se trituró y luego fue molida en un el molino de bolas para reducir su tamaño de partícula hasta pasar por un tamiz de 0,25mm o malla 60, ya que a menor tamaño de partícula el material tiende a ser más reactivo.

La chamota cocida se caracterizó por difracción de rayos X (DRX). Se identificó un gran contenido de fase amorfa, correspondiente al 54,4%, resultado de la transformación de fases arcillosas (caolinita y moscovita), presente en las materias primas usadas por las ladrilleras, y como fase cristalina se evidencia un gran contenido de cuarzo (SiO₂), correspondiente al 34,1% y pequeñas concentraciones de feldespatos, mullita y hematita, como se evidencia en la Tabla 1.

Tabla 1. DRX chamota

	Fórmula	Nombre fase	Semicuantitativo (% másico)
Fase Cristalina	SiO ₂	cuarzo	34.1
	Fe ₂ O ₃	hematita	1,3
	KAlSi ₃ O ₈	microclina	3,4
	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	anortita	4,8
	Al ₂ (Al _{2,8} Si _{1,2}) O _{9,6}	mullita	2,0
Total cristalino			45,6
Total amorfo			54,4

Residuos agroindustriales a partir de planta de plátano:

Se determinó la cantidad de residuos agroindustriales provenientes de plantas de plátano de acuerdo a un peso promedio de planta de 109Kg. Se determinó que el pseudotallo aporta el 64% del peso promedio de los residuos, las hojas corresponden al 36%, la cáscara al 6% y el menor aporte de residuos es generado por la bellota 1%, como se evidencia en la Tabla 2.

Tabla 2. Porcentaje de producción de residuos agroindustriales en plantas de plátano

	Peso (Kg)	Porcentaje (%)
Pseudotallo	64	58
Hojas	36	33
Raquis	2	2
Bellotas	1	1
Cáscara	6	6
Total	109	100

Los residuos recolectados de las plantas de plátano se secaron a 105°C, hasta un peso constante que se obtuvo a las 72 horas, los residuos secos se caracterizaron con un porcentaje de humedad de 8,46%. Como se evidencia en la Tabla 3, el residuo que pierde más humedad es el pseudotallo con 97,4%, seguido de cascaras 82%, bellota 95%, raquis 90% y hojas de 98%, respectivamente.

Tabla 3. Secado de residuos agroindustriales de planta plátano a 105°C

Muestra		Peso final (g)	
---------	--	----------------	--

	Peso inicial (g)	1 ^{er} día	2 ^{do} día	3 ^{er} día	Porcentaje (%)
Pseudotallo	45323,10	11234,50	1164,50	1164,20	97,4
Cáscara	6213,20	2134,20	1112,50	1112,0	82
Raquis	1832,10	1323,10	94,30	94,0	90
Bellotas	2342,20	634,50	243,80	243,30	95
Hojas	30453,20	9867,20	754,30	754,10	98

Posteriormente, los residuos agroindustriales secos de planta plátano se molieron con molino de disco hasta un tamaño de partícula de 0,60mm, para obtener una mezcla de harina de plátano, como se indica en la Tabla 4.

5

Tabla 4. Mezcla de 100g de harina de plátano en función a las cantidades secas de residuos agroindustriales de planta de plátano

Muestra	Cantidad (g)
Pseudotallo	58
Hojas	33
Raquis	2
Bellotas	1
Cáscara	6

La mezcla de harina de plátano se caracterizó por difracción de rayos X y se determinó que el 97,1% del material corresponde a amorfos y otros; y el 2,9% a material cristalino en forma de Whewellita ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})$).

10

De acuerdo, con la información recolectada anteriormente y teniendo como criterio la disponibilidad de los residuos, se recolectaron 5182,2 g de cáscaras de plátano, las cuales se cortaron con utensilios de aluminio en trozos uniformes. Posteriormente, los trozos se lavaron con abundante agua y esponjilla con el fin de eliminar cualquier contaminante ajeno al proceso. Terminada la limpieza los trozos de cáscara de plátano se secaron para eliminar el exceso de agua en un horno a temperatura de 105°C por un periodo de 48 horas. Las cáscaras de plátano seca se dejaron reposar hasta temperatura ambiente entre 18°C a 25°C. Posteriormente, la cáscara de plátano seca se molió con molino de disco hasta un tamaño de partícula 0,60mm, para obtener harina de plátano.

15

20

Ejemplo 2: Obtener cenizas de harina de cáscara de plátano

Se realizó un estudio de comportamiento de las cenizas obtenidas a partir de harina de cáscara de plátano variando la temperatura para determinar el porcentaje de rendimiento. Para esto, se pesaron entre 3,01 a 3,09 g de harina de plátano obtenida de acuerdo al Ejemplo 1 y se

25

depositaron en un crisol que se sometió a temperaturas de 450°C, 550°C, 650°C, 750°C, 900°C. Las pruebas se realizaron por triplicado.

5 Como se observa en la Tabla 5, a medida que se incrementa la temperatura disminuye el rendimiento pasando de 12,60 % en 450°C; a 5% en 900°C.

Tabla 5. Rendimiento de cenizas de cáscara de plátano variando la temperatura entre 450°C y 900°C

CENIZAS DE HARINA DE PLÁTANO A 450°C					
Muestra	Peso crisol (g)	Harina de plátano (g)	Crisol + Muestra (g)	Cenizas (g)	Rendimiento (%)
1	23,53	3,05	23,92	0,38	12,60
2	23,49	3,04	23,87	0,38	12,60
3	23,61	3,03	23,99	0,38	12,60
CENIZAS DE HARINA DE PLÁTANO A 550°C					
Muestra	Peso crisol (g)	Harina de plátano (g)	Crisol + Muestra (g)	Cenizas (g)	Rendimiento (%)
1	23,61	3,03	23,91	0,30	9,96
2	23,49	3,04	23,79	0,30	9,96
3	23,53	3,03	23,83	0,30	9,96
CENIZAS DE HARINA DE PLÁTANO A 650°C					
Muestra	Peso crisol (g)	Harina de plátano (g)	Crisol + Muestra (g)	Cenizas (g)	Rendimiento (%)
1	39,62	3,09	39,92	0,30	9,84
2	23,61	3,09	23,92	0,30	9,85
3	22,92	3,09	23,23	0,30	9,85
CENIZAS DE HARINA DE PLÁTANO A 750°C					
Muestra	Peso crisol (g)	Harina de plátano (g)	Crisol + Muestra (g)	Cenizas (g)	Rendimiento (%)
1	23,49	3,07	23,78	0,29	9,29
2	23,19	3,01	23,46	0,28	9,29
3	23,30	3,03	23,58	0,28	9,29
CENIZAS DE HARINA DE PLÁTANO A 900°C					

Muestra	Peso crisol (g)	Harina de plátano (g)	Crisol + Muestra (g)	Cenizas (g)	Rendimiento (%)
1	39,64	3,06	39,79	0,15	5,00
2	22,93	3,08	23,09	0,15	5,00
3	23,62	3,02	23,77	0,15	5,00

Caracterización de las cenizas de harina de plátano

Las cenizas de harina de plátano obtenidas anteriormente se caracterizaron por espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX). Los resultados obtenidos de la

5 caracterización se listan en la Tabla 6.

Tabla 6. Composición elemental de cenizas de harina de cáscara de plátano

	Ceniza 450°C	Ceniza 550°C	Cenizas 650°C	Cenizas 750°C	Cenizas 900°C
Al ₂ O ₃	0,12	0,10	0,26	0,34	0,37
Br	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
CaO	1,1	1,3	1,8	2,8	2,0
Cl	3,00	3,20	4,50	6,09	1,40
Fe ₂ O ₃	0,11	0,13	0,16	0,30	0,41
CuO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
K ₂ O	46,00	43,00	48,00	50,61	40,00
MgO	0,62	0,44	0,75	1,16	1,10
MnO ₂	0,05	0,05	0,06	0,13	0,15
Na ₂ O	0,01	0,00	0,07	0,07	0,44
P ₂ O ₅	3,80	2,80	4,70	4,09	7,40
NiO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
SO ₃	0,73	0,49	1,10	1,17	0,89
SiO ₂	1,80	1,40	2,60	5,23	4,00
SrO	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02
TiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,03	0,05
ZnO	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Rb	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00

Como se observa en la Tabla 5, las muestras se caracterizan por un contenido de K₂O entre

10 40% a 51% y un contenido de Na₂O entre 0 a 0,5%. La presencia de estas sustancias en las cenizas garantizan la producción de hidróxido de potasio e hidróxido de sodio, necesarias para la activación alcalina del precursor, en el proceso de geopolimerización.

Adicionalmente, se evidencia que el contenido de potasio en las cenizas de harina de plátano se ve influenciado por la temperatura de calcinación. Se evidencia que debe existir un valor de temperatura tope (<900 °C) donde se alcanza la mayor concentración de dicho elemento. La disminución del potasio aparentemente se ve influenciada por la presencia de elementos como el cloro y azufre los cuales favorecen la volatilización.

En la Tabla 7 se resumen los resultados de la caracterización de las cenizas de harina de plátano obtenidas a temperatura de 900°C, se les realizó una caracterización por difracción de rayos X con apoyo de refinamiento Rietveld que permitió determinar las principales fases que se pueden formar en la ceniza harina de plátano luego de calcinación. Particularmente, se evidenció que las cenizas a partir de harina de plátano son de carácter amorfo (83,5%), con algunas fases cristalinas posibles como la calcinita, formas hidratadas de carbonato de potasio, silicato de calcio y silicato de potasio y calcio. La composición química de estas fases cristalinas, guardan relación con los resultados de composición química obtenida.

Tabla 7. DRX cenizas de cáscara de plátano a 900°C

	Fórmula	Nombre fase	Semicuantitativo (% másico)
Fase Cristalina	KCl	Silvita	2,1
	K ₂ Ca ₂ (Si ₂ O ₇)	Silicato de potasio y calcio	3,6
	Ca ₃ SiO ₅	Silicato de calcio	N.C
	K ₂ CO ₃ .1,5 H ₂ O	Carbonato de potasio hidratado	N.C
	Al ₂ O ₃	Corindón	7,7
	KHCO ₃	Kalicinita	3,1
Total cristalino			16,5
Total amorfo			83,5

De forma complementaría se realizó un análisis térmico gravimétrico a las cenizas obtenidas a 900°C de cáscara de plátano cuyo resultado se presenta en la FIG. 1. El perfil de primera derivada permite evidenciar con claridad dos eventos significativos de pérdida de masa y 4 pequeños eventos apenas perceptibles por la técnica. El primer evento tiene su máxima cinética de transformación cerca de los 128 °C y podría estar asociada a la presencia de agua físicamente adsorbida en el material. Los pequeños eventos evidenciados podrían estar asociados a varias situaciones, una de ella es procesos de deshidroxilación de las fases presentes ya sean cristalinas o amorfas. Por arriba de los 700°C la pérdida de masa podría estar asociada a la descomposición de los carbonatos evidenciados por DRX y al proceso de volatilización de compuestos ricos en potasio, cloro y azufre acorde con reportes de la literatura.

Finalmente, se realizó una caracterización por espectroscopia FTIR de las cenizas de harina de cáscara de plátano a 650°C y 900°C. Como se observa en la FIG. 2, ambas muestras se caracterizan por tener fases hidratadas en su composición, puesto que se evidencia la presencia de la banda de absorción en 1650 cm⁻¹ (grupo H-O-H) y vibraciones asociales a grupos OH en el rango de 3000 cm⁻¹ a 3750 cm⁻¹ que corresponden a alguna de las fases cristalinas o amorfas presentes en dichos materiales. Es claro en la FIG. 2 que el material tratado a 900 °C presenta una menor intensidad de la señal en estas regiones del espectro, lo cual es apenas lógico puesto que este material fue tratado a una temperatura muy alta, donde el agua composicional ya no suele ser estable, hecho que trae consigo una reducción de su concentración en el material y que se ve reflejada en el espectro.

Ejemplo 3: Proceso para obtener un geopolímero a partir de chamota de ladrillo como precursor y cenizas de harina de plátano como activador alcalino

Se pesaron 3000 g de harina de plátano obtenida de acuerdo con el Ejemplo 1 y se calcinó en un horno a temperaturas de 600°C por un periodo de 5 horas. Las cenizas obtenidas de la calcinación se dejaron gel de sílice con el fin de evitar la humedad y no alterar su peso o rendimiento. Finalmente, las cenizas se sometieron a molienda por un minuto en un molino eléctrico para evitar la compactación y se maceraron en un mortero de porcelana para reducir su tamaño de partícula hasta 0,150mm.

Posteriormente, se pesaron 6g de cenizas de cáscara de plátano (15%) y se agregaron 8 mL de agua (20%) a las cenizas hasta formar un gel alcalino con un pH de 14. Seguidamente, se pesaron 34g de chamota como precursor (85%), se le adicionó el gel alcalino preparado anteriormente, y se agitó manualmente hasta formar una pasta homogénea, correspondiente al geopolímero 1. El geopolímero se vierte en un molde y se almacena a temperatura ambiente por 24h para completar la reacción de geopolímerización.

Siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente en los Ejemplos 1 y 2, y variando la temperatura de calcinación de la harina de plátano, el contenido de chamota, cenizas y agua; y el tiempo de almacenamiento/curado, se obtienen los geopolímeros 2 a 4 como se indica en la Tabla 8. Adicionalmente, se preparó una muestra blanco con 40g de arcilla (100%) y 4mL de agua (10%).

Tabla 8. Geopolímero a partir de chamota y cenizas de cáscara de plátano

Geopolímero	PARÁMETROS							
	Temperatura de calcinación	Cantidad de cenizas		Cantidad de Chamota		Cantidad agua		Tiempo de curado
	°C	%	g	%	G	%	mL	h
1	650	15	6	85	34	20	8	24

2	650	20	8	80	32	20	8	24
3	900	15	6	85	34	20	8	24
4	900	20	8	80	32	20	8	24

De los moldes obtenidos para cada uno de los geopolímeros 1 a 4, se obtienen 12 probetas de 60x30x10 mm, para cada muestra. Sobre las probetas se realizaron pruebas para determinar las propiedades mecánicas del geopolímero.

Ejemplo 4: Propiedades físico-mecánicas del geopolímero

El efecto de las diferentes concentraciones de chamota y cenizas de cáscara de plátano, así como la temperatura calcinación de las cenizas, en las propiedades físico-mecánicas de los geopolímeros se determinó midiendo la pérdida de peso, contracción lineal, absorción por capilaridad, absorción por inmersión en agua fría, capacidad de absorción, porosidad abierta, y resistencia a la compresión de los 4 geopolímeros obtenidos con 6 réplicas para cada ensayo, los valores promedios para cada uno de los ensayos se realizaron se listan en la Tabla 8.

En primer lugar, se determinó la contracción lineal de las probetas obtenidas a partir del geopolímero con cenizas calcinadas a 650°C, correspondientes a los geopolímeros 1 y 2 del Ejemplo 3 y las probetas que comprenden cenizas calcinadas a 900°C correspondientes a los geopolímeros 4 y 5 del Ejemplo 3. Como se observa de los resultados de la Tabla 9 todos los geopolímeros obtenidos se caracterizan por una contracción lineal que no pasa de 0,89%, el cual corresponde a un valor muy bajo comparado al obtenido de los ladrillos cocidos convencionalmente que se encuentra alrededor del 8,77%. Una contracción lineal entre el 0,01%- 1,25% facilita los procesos de secado de los productos evitando la aparición de grietas.

Particularmente, cuando se utiliza el 15% de cenizas la contracción es mayor que cuando se utiliza el 20%, es decir que con el 15% de cenizas se duplica el porcentaje de contracción. Los valores de contracción para los geopolímeros que contienen 15% de ceniza a diferentes temperaturas de 650°C y 900°C se mantienen con una variación del 0,07% y cuando se utiliza el 20% la variación fue del 0,09%.

Adicionalmente, se determinó el porcentaje de absorción de agua por capilaridad. Particularmente, y como se observa de los ensayos realizados, el geopolímero 3 es el que presenta mejor comportamiento, ya que los valores de absorción se encuentran por debajo de 2000 a 2500 (g/m²*min), valores cercanos a los del ladrillo convencional; esto de acuerdo a la norma UNE-EN 772-11: Métodos de ensayos de piezas para fábrica de albañilería, favoreciendo así el proceso de construcción con este geopolímero, interpretándose que tiende a absorber agua del terreno a través de la cimentación favoreciendo que no se produzcan agrietamiento.

Por otro lado, se determinó la absorción de agua por inmersión en agua fría. Los materiales cerámicos se clasifican por su porcentaje de absorción de agua, de tal manera que a menos absorción de agua el material tiene mayor resistencia mecánica y mayor durabilidad de la pieza frente a las condiciones climáticas. En el caso del geopolímero 2 se obtuvo una absorción del 3,01% con una reducción del 5,32% con respecto al geopolímero 1 y un 5,04 % por debajo del ladrillo cocido convencional. Para el geopolímero 3 se obtiene un 5,27% que es un valor menor del ladrillo cocido que corresponde al 8,05% y menor al geopolímero 4. En conclusión, los geopolímeros 1 a 4 presentan porcentajes de absorción por debajo del rango los ladrillos convencionales favoreciendo las características del producto terminado.

Adicionalmente, se determinó la absorción en agua hirviendo, densidad aparente y porosidad abierta, de los geopolímeros 1 a 4 obtenidos en el Ejemplo 3.

Tabla. 9 Propiedades mecánicas de los geopolímeros 1 a 4

Propiedad	Calcinación 650°C		Calcinación 900°C		Ladrillo cocido (Blanco)	Norma
	1	2	3	4		
Pérdida de peso (%)	6,61	7,82	12,54	1,97	6,48	< = 11
Contracción lineal (%)	0,82	0,40	0,89	0,49	8,77	< = 6,0
Absorción por capilaridad (g/m ² *min)	2689,46	1709,06	710,80	2314,07	499,22	2000 - 2500
Absorción por inmersión en agua fría (%)	8,33	3,01	5,27	10,90	8,05	< = 14
Capacidad de absorción (%)	7,27	2,21	7,95	10,63	7,92	< = 12
Porosidad abierta (%)	13,05	4,12	13,85	18,34	16,77	
Densidad Aparente (g/cm ³)	1,82	1,89	1,76	1,73	2,12	> = 1,25
Resistencia a la compresión (Mpa)	26,61	38,94	33,68	13,46	150,44	> = 10

De los resultados obtenidos de los ensayos realizados (Tabla 9) se determinó que el geopolímero 2 tiene una capacidad de absorción del agua de 2,21 valores menores que el geopolímero 1. De igual forma, la porosidad abierta del geopolímero 2 es de 4,12 menor que el geopolímero 1 que es de 13,05. Por su parte, la densidad aparente del geopolímero 2 es de

1,89g/cm³ por debajo del valor del ladrillo convencional. El geopolímero 3 da mejores resultados que el geopolímero 4; en ambos casos estas mezclas favorecen la resistencia a las manchas y las eflorescencias de igual que forma la resistencia a los ciclos de hielo y deshielo.

Finalmente, se determinó la resistencia a la compresión de los geopolímeros 1 a 4 obtenidos en el Ejemplo 3. De los resultados obtenidos de los ensayos realizados (Tabla 8) se determinó que el geopolímero 2 se caracteriza por una resistencia a la compresión de 38,94MPa muy superior al rango de 30 a 35 Mpa reportados para las piezas tradicionales. De igual forma el geopolimero 3 dio 33,68 Mpa valor que esta dentro del rango de los ceramicos tradicionales.

Ejemplo 5: Proceso para obtener un geopolímero a partir de chamota cerámica esmaltada como precursor y cenizas de harina de plátano a 650°C como activador alcalino

Se pesaron 1000g de chamota cerámica esmaltada, resultado de la trituración del material residual o defectuoso de productos cerámicos cocidos y esmaltados. Posteriormente, la chamota cerámica esmaltada se trituró y se molió en un el molino de bolas para reducir su tamaño de partícula hasta pasar en un rango entre 0,20mm o 0,30mm, ya que a menor tamaño de partícula el material tiende a ser más reactivo.

La chamota cerámica esmaltada se caracterizó por fluorescencia de Rayos X (FRX) y se evidencio un contenido de material orgánico de 1,49% y un contenido de cuarzo de 69,13%, como se evidencia en la Tabla 10.

Tabla 10. FRX chamota cerámica Italia.

Compuesto	Cantidad (%)
SiO ₂	69,13
Al ₂ O ₃	17,49
CaO	2,04
MgO	0,51
Na ₂ O	0,95
K ₂ O	2,35
Fe ₂ O ₃	4,44
TiO ₂	0,77
SO ₃	0,03
V ₃ O ₅	0,03
P ₂ O ₅	0,12
ZrO ₂	0,23
SrO	0,06
MnO	0,06
ZnO	0,28

Cr ₂ O ₃	0,03
PPC	1,49

Se pesaron 2000 g de harina de plátano obtenida de acuerdo con el Ejemplo 1 y se calcinó en un horno a temperaturas de 650°C por un periodo de 5 horas. Las cenizas obtenidas de la calcinación se dejaron gel de sílice con el fin de evitar la humedad y no alterar su peso o rendimiento. Finalmente, las cenizas se sometieron a molienda por un minuto en un molino eléctrico para evitar la compactación y se maceraron en un mortero de porcelana para reducir su tamaño de partícula hasta 0,150mm.

Posteriormente, se pesaron 8g de cenizas de cáscara de plátano (20%) y se agregaron 8 mL de agua (20%) a las cenizas hasta formar un gel alcalino con un pH de 12. Seguidamente, se pesaron 32g de chamota cerámica esmaltada como precursor (80%), se le adicionó el gel alcalino preparado anteriormente, y se agitó manualmente hasta formar una pasta homogénea, correspondiente al geopolímero 5. El geopolímero se vertió en un molde y se almacenó a temperatura ambiente por 24h para completar la reacción de geopolimerización. Con los moldes obtenidos del geopolímero 5, se obtienen 12 probetas de 60x30x10 mm, sobre las cuales se realizaron pruebas para determinar las propiedades mecánicas del geopolímero.

El efecto del tipo de chamota utilizada, en las propiedades físico-mecánicas de los geopolímeros se determinó midiendo la pérdida de peso, contracción lineal, absorción por capilaridad, absorción por inmersión en agua fría, capacidad de absorción, porosidad abierta, y resistencia a la compresión del geopolímero 5, los valores promedios para las 6 réplicas realizadas de cada ensayo realizado se listan en la Tabla 11, donde se compran las propiedades con los resultados obtenidos del geopolímero 2 del Ejemplo 3.

Tabla 11. Comparación geopolímero con 20% de ceniza calcinadas a 650 °C con chamota de ladrillo (muestra 2) vs chamota cerámica esmaltada (muestra 5)

PROPIEDAD	GEOPOLIMERO 650 °C y 20%		LADRILLO COCIDO	NORMA
	Muestra 2	Muestra 5		
Pérdida de peso (%)	7,82	14,24	6,48	< = 11
Contracción lineal (%)	0,40	1,03	8,77	< = 6,0
Absorción por capilaridad (g/m ² *min)	1709,06	796,21	499,22	2000 - 2500
Absorción por inmersión en agua fría (%)	3,01	8,99	8,05	< = 14

Capacidad de absorción (%)	2,21	7,66	7,92	< = 12
Porosidad abierta (%)	4,12	12,96	16,77	---
Densidad Aparente (g/cm3)	1,89	1,74	2,12	> = 1,25
Resistencia a la compresión (Mpa)	38,94	63,87	150,44	> = 10

De acuerdo a la tabla 10 se observa que el mejor comportamiento cerámico lo presenta la muestra que comprende chamota cerámica esmaltada (muestra 5) con respecto a la resistencia mecánica que es mayor a la de la chamota de ladrillo (muestra 2).

5

Ejemplo 5: Caracterización de los geopolímeros

Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de difracción de los geopolímeros 2 a 5 son presentados en las FIG. 3 a 6, de igual forma en la Tabla 12 se presenta un consolidado de las fases cristalinas identificadas. Las fases cristalinas identificadas mediante DRX presentan correlación con la composición química de las materias primas. Al parecer durante el proceso de mezclado de la ceniza de la cascara de plátano y el agua se logra la solubilidad de fases con presencia de azufre, cloro y fosforo, las cuales parecen estar asociadas al potasio para poder alcanzar una alta solubilidad.

10

15

El cuarzo aparece en todos los materiales (geopolímeros), su concentración es más baja en el geopolímero con chamota cerámica esmaltada, ya que el proceso de cocción se lleva a cabo a temperaturas superiores a 1100°C y se logra una transformación de esta fase.

20

Tabla 12. Fases cristalinas identificadas en los geopolímeros

Fase	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5
Cuarzo (SiO ₂)	X	X	X	X
Mullita (Al ₂ (Al _{2.8} Si _{1.2}) O _{9.6})	X	X	X	X
Hematita (Fe ₂ O ₃)	---	---	---	---
Rutilo (TiO ₂)	---	---	---	---
Silvita (KCl)	X	X	X	X
Arcanita (K ₂ SO ₄)	X	X	X	X
Kalicinita (KHCO ₃)	X	X	X	X
Buetschliita (K ₂ Ca(CO ₃) ₂)	X	X	X	
Hidroxiapatita (Ca _{4.905} (PO ₄) _{3.014} Cl _{0.595} (OH) _{1.67})	X	X	X	X

Loeweita (Na ₁₂ Mg ₇ (SO ₄) ₁₃ 15H ₂ O)	---	---	---	X
Cloromagnesita (MgCl ₂)	---	---	---	X
Piroxeno (CaMgSi ₂ O ₆)	X	X	X	X

Microscopia electrónica y composición microquímica de los geopolímeros

Como se evidencia en la FIG. 7 a 10 existen modificaciones de la chamota debido al proceso de humectación con la solución preparada a partir de la ceniza de cáscara de plátano. Es claro de las FIG. 9 y 10, que la forma de los poros se ve modificada por el tratamiento. De igual manera se evidencia la presencia de nuevas morfologías de tipo lamelar y algunos filamentos los cuales no fue posible analizar para determinar su estequiometría en detalle, sin embargo deberían estar asociadas a las fases cristalinas identificadas por DRX.

El análisis microquímico de los geopolímeros 2 a 5 se muestra en la FIG. 11 donde se presentan los espectros de áreas de 80 micras * 80 micras, a fin de identificar los elementos presentes en cada geopolímero. De la información presentada en los espectros anteriores, se puede corroborar los planteamientos expuestos con anterioridad en el análisis de difracción de rayos X en relación a la solubilidad de iones asociado a elementos de S, Cl, C y P presentes en la ceniza de cáscara de plátano.

Adicionalmente, del análisis microquímico se identifica la presencia de carbono y oxígeno en todos los geopolímeros. Acorde con la composición química de las materias primas, es de esperarse que el silicio sea el elemento más sobresaliente dentro de la composición química junto con el oxígeno. En el caso del aluminio su distribución también es uniforme en los geopolímeros obtenidos, sin embargo es menor al silicio debido a que la relación SiO₂/Al₂O₃ en la composición química de la chamota es mayor a 3 a favor del silicio. Para el caso del fósforo y el calcio el comportamiento es variado en todos los geopolímeros obtenidos, este hecho podría estar asociado a la presencia de la hidroxiapatita ((Ca_{4.905} (PO₄)_{3.014} Cl_{0.595} (OH)_{1.67}) establecida mediante DRX.

Para el cloro y el potasio, el comportamiento es variado en todos los geopolímeros obtenidos, este hecho podría estar asociado a la presencia de la silvita (KCl). En el caso del azufre parece darse también un proceso similar, corroborando la presencia de arcanita (K₂SO₄) evidenciada por DRX. Finalmente, para el caso del hierro, su presencia está asociada a la fase hematita.

REIVINDICACIONES

1. Un geopolímero que comprende un precursor entre 70 a 99% y residuo agroindustrial entre 0,1 y 30%.
5
2. El geopolímero de la Reivindicación 1, que opcionalmente comprende un activador alcalino entre 0% a 30%.
3. El geopolímero de la Reivindicación 2 en donde el activador alcalino se selecciona entre hidróxido de potasio (KOH), hidróxido de sodio (NaOH), silicato de sodio (Na_2SiO_3) o mezclas de los mismos.
10
4. El geopolímero de la Reivindicación 1 en donde el precursor se caracteriza por un porcentaje de SiO_2 entre 60% a 75% y un tamaño de partícula entre 0,05mm y 0,40mm.
15
5. El geopolímero de la Reivindicación 4 en donde el precursor es un residuo de la industria cerámica.
6. El geopolímero de la Reivindicación 5 en donde el residuo de la industria cerámica se seleccionan de chamota de ladrillo, chamota cerámica, cenizas térmicas, lodos rojos, caolines calcinados, rocas volcánicas, residuos mineros, escoria granulada de alto horno o mezclas de los mismos.
20
7. El geopolímero de la Reivindicación 1 en donde los residuos agroindustriales se seleccionan de pseudotallo, hojas, raquis, bellota, cáscaras y cascarillas de plantas de plátano, cacao, arroz, palma de aceite, aceitunas, ciruela, papaya, melón, mango o mezclas de los mismos.
25
8. El geopolímero de la Reivindicación 1 caracterizado porque tiene una densidad entre 1,50 a 3,00 g/cm^3 , resistencia a la compresión 10,00 a 45,00 MPa, contracción lineal entre 0,20 a 5,00%, absorción por inmersión en agua fría 1,5 a 14,0% y capacidad de absorción 1,5 a 12,0%.
30
9. Un método para obtener el geopolímero de la Reivindicación 1 que comprende:
35
 - a) obtener ceniza de residuo agroindustrial;
 - b) preparar una mezcla alcalina con la ceniza de la etapa a) y agua entre 15 al 25%p/p;
 - c) adicionar a la mezcla de la etapa b) un precursor y mezclar hasta obtener el geopolímero;
 - 40 d) almacenar el geopolímero de la etapa c) en ausencia de oxígeno por un período entre 16 a 24 horas.

10. El método de la Reivindicación 9 en donde la etapa a) se realiza a una temperatura entre 600 a 900°C, por un periodo entre 6 a 12 horas.

5 11. El método de la Reivindicación 9 en donde las cenizas de etapa a) se caracterizan por un tamaño de partícula entre 0,05 y 0,20mm.

12. El método de la Reivindicación 9 en donde la etapa b) se adiciona un activador alcalino entre 0% a 30%.

10 13. El método de la Reivindicación 9 en donde la etapa b) la mezcla alcalina se caracteriza por un pH entre 11 y 12.

RESUMEN

La presente invención está dirigida a un geopolímero a partir de residuos de la industria cerámica como precursores; y residuos agroalimentarios como reemplazo de un activador
5 alcalino. Particularmente, el geopolímero de la presente invención contiene precursor de residuos de la industria cerámica entre 70 a 99% y residuos agroindustriales entre 0,1 y 30%. Adicionalmente, la presente invención hace referencia a un proceso de fabricación del geopolímero que es medioambientalmente sostenible ya que reduce la emisión de CO₂ a
10 través de la eliminación de la etapa de cocción a altas temperaturas, comúnmente necesaria en la fabricación de materiales de construcción.