

**SÍNTESIS DE NUEVOS CEMENTOS GEOPOLIMÉRICOS A PARTIR DE
SUBPRODUCTOS DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN DE ORO EN LA MINA LA
BAJA, DISTRITO DE CALIFORNIA, SANTANDER.**

Erich Caballero Moya

Wilson Sánchez Osorio

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE GEOLOGÍA
BUCARAMANGA
2010**

**SÍNTESIS DE NUEVOS CEMENTOS GEOPOLIMÉRICOS A PARTIR DE
SUBPRODUCTOS DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN DE ORO EN LA MINA LA
BAJA, DISTRITO DE CALIFORNIA, SANTANDER.**

Erich Caballero Moya

Wilson Sánchez Osorio

Trabajo de grado presentado para obtener el título de GEÓLOGO

Director:

Carlos Alberto Ríos Reyes
Geólogo Ph. D

Co-Director:

Luis Eduardo Moreno Torres
Ingeniero Civil

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE GEOLOGÍA
BUCARAMANGA
2010**

DEDICATORIA

A mis padre, Rafael y Martha,
a mi hermana Kathe.

Gracias por ser todo y lo único en mi vida.

*"Que otros se jacten de las páginas que han escrito;
a mí me enorgullecen las que he leído."*

-Jorge Luis Borges

-Erich

A mi familia los días todos y

A la noble dama-la tranquilidad.

-Wilson

AGRADECIMIENTOS

Queremos expresar nuestros más sinceros agradecimientos a:

Profesor Carlos A. Ríos Reyes, no solo por darnos la oportunidad de participar en esta investigación, sino también por su asesoría y dirección a lo largo de la realización de este proyecto.

Profesor Luis Eduardo Moreno Torres, por su buena disposición a la hora de resolver nuestras dudas e inquietudes.

José Luis Avella, por su gestión y colaboración tanto en las visitas técnicas a la mina, como en el transporte de las muestras empleadas.

Jairo Hernández, técnico adscrito al edificio Álvaro Beltrán Pinzón de la escuela de Ingeniería Civil, por su valiosísima contribución en los ensayos de desempeño y durabilidad de los geopolímeros.

José Antonio Henao Martínez, director del Laboratorio de Rayos X de la Universidad Industrial de Santander, por brindarnos análisis importantes en la fase de caracterización de los materiales sin ningún tipo de interés.

Enrique Mejía Ospino, director del Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular de la Universidad Industrial de Santander, por su colaboración con los ensayos de Espectroscopia de IR-Cercano.

Mario Alberto Macías López, por su participación desinteresada en la realización de los ensayos de FRX.

Luis Eduardo Garrido, nuestro técnico de la Escuela de Geología, por su buena disposición y colaboración en las diferentes fases experimentales del proyecto.

Ambrosio Carrillo Carrillo, técnico adscrito al edificio de Planta de Aceros de la escuela de Ingeniería Metalúrgica, por su ayuda en las pruebas de resistencias a altas temperaturas.

A la planta docente de la Escuela de Geología, especialmente a Eliecer Uribe, Víctor Caballero, Carlos Alberto García, y Luis Carlos Mantilla, por sus inagotables esfuerzos pedagógicos de hacer de nuestra escuela un lugar mejor.

Finalmente, injustamente colocados en última instancia pero no por ello menos importantes, a cada uno de nuestros compañeros de pregrado: Karl, Natalia, Yesid, Aura M, Xavier, Aura U, Carlos M, Monika, Ever, Adriana C, Gabriel, Adriana P, Heber, Leydy, Diego G, Catalina, Jesús B, Paola F, Oscar M, Mayra, Camilo, Diana S, Oscar LI, Henderson, Jairo, Ricardo F, Álvaro S.

TABLA DE CONTENIDO

	PÁGINA
INTRODUCCIÓN	22
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	24
1.1. JUSTIFICACION	24
1.2. OBJETIVOS	25
1.2.1 Objetivo General	25
1.2.2 Objetivos Específicos	25
2. MARCO TEÓRICO	27
2.1. GEOPOLÍMEROS	27
2.1.1 Definición	27
2.1.2 Historia y aplicación de los geopolímeros	27
2.1.3 Composición química y propiedades de los geopolímeros	29
2.1.4 Reacción de geopolymerización	32
2.1.5 Influencia del silicato soluble en la reacción de geopolymerización	33
2.1.6 Importancia de la presencia de cationes Na, K y Ca	34
2.1.7 Efecto de la temperatura de curado y tiempo de envejecimiento	35
2.1.8 Ventajas y desventajas del uso de geopolímeros	35
2.2. GENERALIDADES DEL CEMENTO PORTLAND ORDINARIO	36
2.2.1 Definición	36
2.2.2 Producción	37
2.2.3 Tipos de cementos	37
2.2.4 Hidratación del cemento portland	38
2.3. PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DE LA MINA LA BAJA	39
2.3.1 Ubicación Geográfica	39
2.3.2 Fisiografía y Clima	41
2.3.3 Marco Geológico Regional	42
2.3.4 Tratamiento y encapsulación de residuos mineros	44
3. FASE EXPERIMENTAL	47
3.1. METODOLOGÍA	47
3.2. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA Y GEOQUÍMICA	48

DE LOS MATERIALES	
3.2.1 Descripción Macroscópica del material de partida	48
3.2.2 Descripción de secciones delgadas	49
3.2.3 Análisis mineralógico mediante Espectroscopia de IR-Cercano	52
3.2.4 Análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas a través de DRX	53
3.2.5 Análisis de compuestos mayores a través de FRX	56
3.2.6 Descripción Mineralógica y Textural del agregado	58
3.2.7 Análisis mineralógico mediante Espectroscopia de IR-Cercano	63
3.2.8 Análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas a través de DRX	64
3.2.9 Análisis de compuestos mayores a través de FRX	66
3.3. MATERIALES Y EQUIPOS	67
3.4. SÍNTESIS GEOPOLIMÉRICA A PARTIR DE SUBPRODUCTOS MINEROS	69
3.5. ENSAYOS DE DESEMPEÑO Y DURABILIDAD DE LOS GEOPOLIMEROS	73
3.5.1 Prueba de resistencia a la compresión	73
3.5.2 Prueba de resistencia a ataques con ácido	74
3.5.3 Prueba de resistencia a ataques con sulfato	75
3.5.4 Prueba de resistencia a altas temperaturas	75
4. RESULTADOS E INTERPRETACIÓN	77
4.1. Prueba de resistencia a la compresión	77
4.2. Prueba de resistencia a ataques con ácidos	81
4.3. Prueba de resistencia a ataques con sulfatos	86
4.4. Prueba de resistencia a altas temperaturas	91
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	96
5.1. CONCLUSIONES	96
5.2. RECOMENDACIONES	97
BIBLIOGRAFIA	99

LISTA DE FIGURAS

PÁGINA

Figura 1(A) Estructura semi esquemática para el Na-PSS por Barbosa et al. (2000) (B) Un modelo de Na-PSS de Davidovits, J. (1993).	32
Figura 2. Esquema de formación del material geopolimérico descrito por Davidovits, J. (1993).	32
Figura 3. Localización geográfica de la mina La Baja.	40
Figura 4. Izquierda: Relieve general del municipio de California, Santander. Derecha: Escarpe presente en la zona de operación.	41
Figura 5. Columna estratigráfica generalizada del Macizo de Santander.	43
Figura 6. Fragmento del mapa geológico relativo a la mina La Baja.	44
Figura 7. Esquema representativo del desarrollo de las actividades de la mina La Baja.	45
Figura 8. Vista panorámica de un “botadero” inorgánico en la mina La Baja.	46
Figura 9. Piscinas de soluciones cianuradas en la separación química de sulfuros.	46
Figura 10. Representación esquemática de la fase experimental.	47
Figura 11. Ejemplar de la muestra de mano EW-1. Izquierda: Estructura vesicular. Derecha: Estructura masiva.	48
Figura 12. Sección delgada de la muestra EW-1, vista en nicolas X con el objetivo de 10 X.	49
Figura 13. Vista en nicolas X (10 X) de la leve orientación preferencial de los cristales de cuarzo.	49

Figura 14. Vista en nicoles cruzados de un cristal de muscovita. Izquierda: Objetivo de 10 X. Derecha: Objetivo de 20 X.	50
Figura 15. Vista en nicoles cruzados con el objetivo de 10 X de diferentes tipos de óxidos en la muestra EW-1.	50
Figura 16. Diferentes tipos de minerales arcilla vistos en nicoles cruzados con el objetivo de 10 X.	51
Figura 17. Vista de cristal de Epidota en nicoles cruzados bajo el objetivo de 10 X.	51
Figura 18. Análisis de IR-Cercano para la muestra EW-1.	52
Figura 19. Arreglo típico de un Sistema Hidrotermal de Alta Sulfuración.	55
Figura 20. Análisis cualitativo a través de Difracción de Rayos X de las principales fases cristalinas presentes en la muestra EW-1.	56
Figura 21. Cuantificación porcentual de compuestos mayores en el neis cuarzo-feldespático silificado.	57
Figura 22. Términos de grado de redondeamiento y esfericidad de las partículas según Powers (1953).	59
Figura 23. Imágenes de calibrado de las partículas Pettijhon, en Boggs, Jr. (1987).	59
Figura 24. Diagrama triangular para la clasificación textural, por Folk (1974).	60
Figura 25. Diagrama triangular para la clasificación composicional de las areniscas propuesto por Folk (1974).	62
Figura 26. Detalle de los aspectos texturales. Izquierda: Predominio de partículas esféricas y no esféricas sub-angulares. Derecha: Predominio de partículas no esféricas sub-redondeadas.	62

Figura 27. Detalle de los materiales vistos en la descripción composicional del agregado.	62
Figura 28. Análisis de IR-Cercano para la muestra EW-2.	63
Figura 29. Análisis cualitativo a través de Difracción de Rayos X de las principales fases cristalinas presentes en la muestra EW-2.	65
Figura 30. Cuantificación porcentual de compuestos mayores en la arena arcósica.	66
Figura 31.. Apariencia externa de GEW-50-8, una vez finalizado el tratamiento térmico.	72
Figura 32. Resumen del procedimiento seguido en la síntesis de geopolímeros a base de subproductos de minería	72
Figura 33. Máquina de ensayos universal tipo Shenck Trebel	74
Figura 34. Comportamiento de los geopolímeros GEW-50-8 y GEW-50-16 a la prueba de resistencia a la compresión	78
Figura 35. Comportamiento de los geopolímeros GEW-70-8 y GEW-50-16 a la prueba de resistencia a la compresión	79
Figura 36. Comportamiento de los geopolímeros GEW-80-8 y GEW-80-16 a la prueba de resistencia a la compresión	79
Figura 37. Comportamiento de los geopolímeros GEW-90-8 y GEW-90-16 a la prueba de resistencia a la compresión	80
Figura 38. Fracturamiento frágil de geopolímero GEW-70-16 después de ser sometido a prueba de resistencia a la compresión.	81
Figura 39. Comportamiento de los geopolímeros GEW-50-8 y GEW-50-16 en la prueba de resistencia a ácidos.	83
Figura 40. Comportamiento de los geopolímeros GEW-70-8 y GEW-70-16 en la prueba de resistencia a ácidos	83

Figura 41. Comportamiento de los geopolímeros GEW-80-8 y GEW-80-16 en la prueba de resistencia a ácidos	84
Figura 42. Comportamiento de los geopolímeros GEW-90-8 y GEW-90-16 en la prueba de resistencia a ácidos	84
Figura 43. Cambio físico registrado en muestras de GEW-50-8 y EW-50-16 sumergidos en solución de ácido sulfúrico	86
Figura 44. Cambio físico registrado en muestras de GEW-50-8 y EW-50-16 sumergidos en solución de ácido nítrico	86
Figura 45. Comportamiento de los geopolímeros GEW-50-8 y GEW-50-16 en la prueba de resistencia a ataques con sulfato	88
Figura 46. Comportamiento de los geopolímeros GEW-70-8 y GEW-70-16 a la prueba de resistencia a ataques con sulfato	88
Figura 47. Comportamiento de los geopolímeros GEW-80-8 y GEW-80-16 en la prueba de resistencia a ataques con sulfato	89
Figura 48. Comportamiento de los geopolímeros GEW-90-8 y GEW-90-16 en la prueba de resistencia a ataques con sulfato	89
Figura 49. Fenómeno de cristalización de Na_2SO_4 en geopolímero GEW-50-16 en la prueba de resistencia a ataques con sulfato. Superior: Inmersos a 14 días. Inferior: Inmersos a 56 días	91
Figura 50. Endurecimiento físico del geopolímero GEW-50-16 después de estar inmerso 14 días en solución de MgSO_4 .	91
Figura 51. Comportamiento de los geopolímeros GEW-50-8 y GEW-50-16 frente a altas temperaturas	93
Figura 52. Comportamiento de los geopolímeros GEW-70-8 y GEW-70-16 frente a altas temperaturas	93
Figura 53. Comportamiento de los geopolímeros GEW-80-8 y GEW-80-16 frente a altas temperaturas	94

Figura 54. Comportamiento de los geopolímeros GEW-90-8 y GEW-90-16 frente a altas temperaturas 94

Figura 55. Cambio en la tonalidad y en la cohesión de los geopolímeros GEW-70-16. Superior: Expuesto a 200°C. Inferior: Expuesto a 400°C 95

LISTA DE TABLAS

	PÁGINA
Tabla 1. Clasificación de las estructuras de polisialatos con sus respectivas aplicaciones.	30
Tabla 2. Especificaciones técnicas de un cemento portland ordinario	37
Tabla 3. Identificación de las principales fases cristalinas y amorfas dentro de la muestra EW-1.	54
Tabla 4. Tabla de Tamaños de grano Estándar Wentworth.	58
Tabla 5. Resumen de la descripción composicional de la muestra EW-2.	61
Tabla 6. Identificación de las principales fases cristalinas y amorfas dentro de la muestra EW-2.	64
Tabla 7. Cuantificación de los materiales según la norma NTC 220.	67
Tabla 8. Propiedades básicas de NaOH de nivel comercial.	68
Tabla 9. Propiedades químicas y físicas de Na ₂ SiO ₃ suministrado por Conquímica S.A	68
Tabla 10. Número total de geopolímeros sintetizados en laboratorio.	69
Tabla 11. Valores obtenidos en los geopolímeros sintetizados con solución de NaOH (8M).	77
Tabla 12. Valores obtenidos en los geopolímeros sintetizados con solución de NaOH (16M).	78
Tabla 13. Valores de resistencia a la compresión de probetas sumergidas en solución de H ₂ SO ₄	82
Tabla 14. Valores de resistencia a la compresión de probetas	82

sumergidas en solución de HNO_3

Tabla 15. Valores de resistencia a la compresión de probetas sumergidas en solución de Na_2SO_4 87

Tabla 16. Valores de resistencia a la compresión de probetas sumergidas en solución de MgSO_4 87

Tabla 17. Valores aritméticos de los geopolímeros expuestos a diferentes rangos de temperatura. 92

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS DE NUEVOS CEMENTOS GEOPOLIMÉRICOS A PARTIR DE SUBPRODUCTOS DEL PROCESO DE EXTRACCIÓN DE ORO EN LA MINA LA BAJA, DISTRITO DE CALIFORNIA, SANTANDER*.

AUTORES: Caballero, E. Sánchez, W. **

PALABRAS CLAVES: Cementos geopoliméricos, subproductos mineros, activación alcalina, geología ambiental.

DESCRIPCIÓN:

El presente estudio de investigación está enfocado a evaluar el desempeño de materiales geopoliméricos cementantes (polímeros inorgánicos), sintetizados a partir del uso de subproductos que se derivan del proceso de extracción de oro en las actividades operativas de la mina La Baja en el distrito de California, Santander.

Durante el proceso de geopolimerización se realizó la activación alcalina de los residuos empleando como agentes activantes el hidróxido de sodio (NaOH) y el silicato de sodio (Na_2SiO_3), contemplando tiempos y temperaturas de curado de 12 horas y 70°C. El proyecto abarca varios aspectos de la geología ambiental que se relacionan con el uso de materiales alternativos en dos vertientes principales: (1). Como nuevas materias primas y (2). Como una propuesta para la resolución de problemas ambientales en la actividad minera. Estas 2 vertientes se investigaron desde el estudio de las propiedades geoquímicas y mineralógicas de los materiales de partida.

Para evaluar el comportamiento y durabilidad de los cementos geopoliméricos, se emplearon pruebas de resistencia a la compresión, resistencia a ataques con ácidos y sulfatos, y ensayos de resistencia a altas temperaturas.

El proceso de geopolimerización es una manera viable para transformar y dar valor agregado a estos residuos, dando lugar a materiales con elevadas resistencias mecánicas, alta inercia química y una alta durabilidad en el tiempo.

*Trabajo de grado, modalidad investigación

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Geología. Director: Ph. D Carlos A. Ríos. Co-Director: Ing. Luis Eduardo Moreno Torres

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS OF NEW GEOPOLYMERICS CEMENTS FROM EXTRACTION GOLD PROCESS PRODUCTS IN THE MINE LA BAJA, CALIFORNIA DISTRICT, SANTANDER*.

AUTHORS: Caballero, E. Sánchez, W. **

KEYWORDS: Geopolymeric cements, mining products, alkaline activation, environmental geology.

DESCRIPTION

This research study focuses on evaluate the performance of geopolymeric cementitious materials (inorganic polymers), synthesized from the use of products derived from the process gold mining in the operational activities of the mine La Baja, at California district, Santander.

During the geopolymerization process was necessary the use of activating agents, like sodium hydroxide (NaOH) and sodium silicate (Na₂SiO₃), in the alkali activation of mining waste products, contemplating curing times and temperatures of 12 hours and 70°C. The project covers various aspects of environmental geology that relate to the use of alternative materials in two main aspects: (1) As new materials and (2) As a proposal for solving environmental problems in mining. These two aspects were investigated by studying the geochemical and mineralogical properties of the starting materials.

To assess the performance and durability of geopolymeric cements, tests were used compressive strength, resistance to acid and sulfate attack, and strength tests at high temperatures.

Geopolymerization process is a viable way to transform and add value to these residues, resulting in materials with high mechanical strength, high chemical inertness and high durability over time

*Degree project, research modality

**Faculty of Physicochemical Engineering, Geology School. Director: Ph. D Carlos A. Ríos. Co-Director: Ing. Luis Eduardo Moreno Torres

INTRODUCCION

La demanda de cemento Portland, como material de construcción a nivel mundial, aumenta como consecuencia del crecimiento poblacional y desarrollo socioeconómico. Se sabe que la industria cementera viene promoviendo el uso de materiales alternativos que favorezcan el desarrollo sostenible con una baja emisión de CO₂ y correcto aprovechamiento de los recursos naturales, debido en gran parte, a la notable preocupación por los problemas ambientales que se derivan del calentamiento global; la industria cementera es la responsable directa del 5% de las emisiones globales de CO₂ (en términos de producción, hay una generación promedio de 170 millones de toneladas de cemento por año). En la creación de los cementos Portland hay emisión de gases tóxicos debido a 2 razones fundamentales: (1) calcinación de las calizas para obtener clinker y (2) quema de combustibles fósiles para hacer funcionar la planta.

El costo ambiental de producir 1 tonelada de cemento Portland es de 0.94 toneladas de CO₂. Para tratar de mitigar la emisión de la enorme cantidad de este tipo de gas, la industria cementera ha optado por el empleo de una serie de aditivos como Cenizas Volcánicas y Escorias Cristalizadas de Horno Alto, en donde se ha visto que hay una reducción significativa de 0.94 toneladas de CO₂ a 0.67- 0.35 toneladas de este mismo gas, dependiendo del material que sea utilizado. No obstante, se siguen realizando innumerables esfuerzos para buscar nuevos materiales que puedan ser utilizados en el proceso de fabricación y elaboración de productos cementantes; la elaboración de geopolímeros derivados de residuos de la actividad minera resulta ser una buena alternativa como solución a largo plazo. En términos de calentamiento global, la preparación de materiales cementantes a base de geopolímeros contribuye a reducir las emisiones de CO₂ (llevándolas inclusive a 0.18 toneladas de CO₂ por cada tonelada de cemento producido), sin presentar sacrificios económicos para la industria, de tal manera que existe un aprovechamiento total de todos los materiales y recursos que se emplean en la minería.

Algunos trabajos realizados, como el de Pacheco et al. (2005), muestran que fue posible obtener un material cementante geopolimérico a partir de residuos mineros lodosos de la mina de tungsteno Panasqueira (Portugal), comprobándose que los residuos provenientes de esta mina presentaban un alto contenido en moscovita y cuarzo, lo que en términos químicos quiere decir que este era un material rico en alúmina y sílice. Partiendo del hecho que los procesos de geopolimerización se pueden dar en materiales alumino-silicatados, bajo condiciones altamente alcalinas (Davidovits, J. 1993), se demostró la viabilidad de emplear estos residuos en la síntesis de un material geopolimérico cementante amigable (en

términos ambientales), de bajo costo en el largo plazo (en términos de producción), y de muy alta resistencia mecánica y química.

El presente proyecto está enfocado a evaluar el desempeño de materiales cementantes a base de polímeros inorgánicos (geopolímeros), obtenidos a partir del uso de subproductos generados por la actividad minera. La caracterización química y mineralógica de los residuos mineros determina su posible uso como materia prima alternativa para la preparación de nuevos cementantes a base de geopolímeros.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El calentamiento global se ha convertido en un aspecto de preocupación ambiental, siendo este causado por la emisión de gases contaminantes (principalmente de CO₂, SO₂ y NO_x) a la atmósfera por actividades desarrolladas por el hombre. El CO₂ contribuye con cerca del 65% del calentamiento global, siendo la industria cementera una de las responsables directas de las emisiones de dicho gas. Por otra parte, la experiencia de los últimos siglos con respecto a los materiales cementantes ha estado centrada en el estudio y desarrollo de sistemas basados en fases que constituyen el clinker del cemento Portland. Estos sistemas cementantes han servido adecuadamente, pero tienen algunos inconvenientes como el gran consumo de energía que supone su síntesis, y su relativamente baja resistencia a la corrosión de sus productos de hidratación, lo cual genera una disminución en su durabilidad. Desde el punto de vista mecánico, la resistencia de estos materiales a medios acuosos con pH moderadamente ácidos y básicos, es muy débil en medios que presenten elevadas concentraciones de este tipo de soluciones.

En este sentido, el uso de diferentes residuos mineros como materiales alternativos en la fabricación de productos cementantes a base de geopolímeros, se ha convertido en un medio muy efectivo para alcanzar, en gran parte, un desarrollo sostenible que ayude al mismo tiempo a la resolución del problema de disposición de subproductos de este tipo.

1.1 JUSTIFICACION

Es bien sabido que algunas actividades industriales como la minería (tanto a cielo abierto como subterránea) y la exploración de nuevos yacimientos minerales, generan impactos ambientales en el mediano y largo plazo. Los cultivos, las principales fuentes hídricas de una zona, su fauna y flora, la población humana, entre otros, pueden verse seriamente perjudicados si no se tienen programas e iniciativas que enmienden los perjuicios provocados por estas actividades. Además de los costos ambientales, los impactos pueden golpear sectores económicos y sociales de una determinada zona; el turismo y la calidad de vida de las personas pueden verse seriamente comprometido si hay caso omiso a esta problemática.

El proyecto abarca varios aspectos de la geología ambiental que se relacionan con el uso de materiales alternativos en dos vertientes principales: (1). Como nuevas materias primas y (2). Como una propuesta en la resolución de los problemas

ambientales. Estas 2 vertientes fueron estudiadas en aspectos generales que se relacionan con la composición mineralógica y geoquímica de los subproductos que actualmente no están siendo tratados en la mina La Baja en el municipio de California, Santander.

Para intentar el fomento y desarrollo de iniciativas que sean impactantes en la sociedad y que puedan dar un beneficio a la problemática ambiental, es necesario que el papel del geólogo sea replanteado en toda su dimensión. Robb, L (2005) establece que uno de los principales problemas que rigieron el desarrollo económico y social de la humanidad a finales del siglo XX, fue que se tenía una amplia aceptación de la idea de que los recursos de la tierra estaban garantizados en el largo plazo. Se ha estipulado que ha existido un dramático crecimiento en la población civil en los últimos 150 años. El número de personas en la tierra ha crecido de 1 billón en 1830, hasta 6 billones al final del siglo pasado. En los próximos 150 años, la gran mayoría de las sociedades se verá en un escenario en donde la demanda y utilización de los principales recursos mineralógicos va a ir en continuo crecimiento, y es muy probable que como consecuencia inmediata, se genere una crisis de abastecimiento de dichos recursos en este intervalo de tiempo.

En este sentido, el reto que nos quedará a los profesionales de las ciencias de la tierra en el futuro, será la de buscar la manera de promover las iniciativas que tengan que ver con el estudio y la eficiencia de la reutilización de recursos minerales preexistentes que no estén siendo utilizados en su totalidad. Esta es una de las pocas maneras en que se podrá establecer un contrapeso a la demanda previamente descrita.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo General:

El objetivo general de este proyecto es llevar a cabo la preparación y caracterización físico-mecánica, mineralógica y geoquímica, de materiales geopoliméricos a partir de la activación alcalina de subproductos mineros, con potencial aplicación en la solución de problemas ambientales.

1.2.2 Objetivos Específicos:

A fin de satisfacer dicho objetivo, los siguientes objetivos deben ser cumplidos:

- Evaluar el uso de subproductos mineros para su utilización como materias primas en la preparación de materiales cementantes a base de geopolímeros.
- Determinar la influencia de los parámetros experimentales (concentración de hidróxido de sodio, granulometría, tiempo y temperatura de curado) en el proceso de geopolimerización.
- Evaluar el desempeño y durabilidad de los geopolímeros a partir de pruebas mecánicas (resistencia a la compresión), así como de resistencia al ataque con ácidos y sulfatos, y capacidad de resistencia a altas temperaturas.
- Promover el desarrollo de procesos industriales para la producción de productos de alta calidad y ambientalmente ecológicos.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 GEOPOLÍMEROS

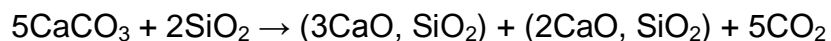
2.1.1 Definición

Un geopolímeros es un tipo de material cementante compuesto de grupos mineralógicos alumino-silicatados activados alcalinamente por soluciones básicas, a condiciones de temperatura y presión constantes. Si bien es cierto que el término ya había sido empleado por la antigua Unión Soviética en los años '50, se atribuye como promotor de este concepto a Joseph Davidovits, en los comienzos de los años '80, para designar a aquellos polímeros sintéticos inorgánicos de aluminosilicatos que proceden de la reacción química conocida como geopolimerización. (Davidovits, J. 1993). Los geopolímeros tienen un enorme potencial de ser usados en diferentes campos, pero son aplicados en la actualidad como sustitutos del cemento portland ordinario. Existen varias razones que explican la consolidación de los geopolímeros en los últimos tiempos como materiales cementantes alternativos, entre las que se encuentran las bajas emisiones de CO₂ en su producción, y las grandes resistencias mecánicas, químicas y térmicas.

2.1.2 Historia y aplicación de los geopolímeros

La implementación de los materiales cementantes alternativos tienen como objetivo la investigación y comercialización de sustitutos competentes al cemento portland ordinario. El sector de la construcción necesita nuevos tipos de productos que sean al menos lo suficientemente buenos como los cementos rutinarios.

Como se ha mencionado anteriormente, la calcinación de la caliza (la principal materia prima en la producción de cemento convencional) con minerales alumino-silicatados a temperaturas comprendidas entre 1450-1500 °C, producen gases de efecto invernadero como lo es el CO₂. La reacción que se da entre los diferentes compuestos químicos es el siguiente:



Algunos estudios han demostrado que por cada tonelada de cemento portland ordinario se generan casi 0.94 toneladas de CO₂. Esta proporción ha sido tomada en cuenta por algunas potencias mundiales en acuerdos ambientales de talla global. Las previsiones establecen que para la fabricación de cementos, durante

los períodos de 1988 y 2015, habrá un aumento en 6% de las emisiones de gases de efecto invernadero (Davidovits, J. 1993, 1994). Muchos programas de talla internacional están encaminados a ampliar el uso de materiales reciclables mediante la mezcla de cementos rutinarios con materiales alternativos, como una solución a largo plazo para reducir las emisiones de gases tóxicos. Los materiales alternativos son por lo general compuestos inorgánicos de origen natural dentro de los que se destaca la caolinita calcinada (misma metacaolinita), los subproductos industriales (como por ejemplo las escorias de altos hornos, hierro de la industria de acero), las cenizas volantes resultantes de la combustión de mantos de carbón, y ciertos tipos de subproductos generados por la minería (Pacheco, F. et al 2007). A parte de estas soluciones ambientales que consisten en mezclar materiales de diferente origen y naturaleza química, no se conocen otro tipo de tecnologías sostenibles que vayan encaminadas a la producción de cementos.

En un comienzo, los geopolímeros fueron preparados mediante la mezcla de minerales derivados de ciertos tipos de arcillas. Las caolinitas eran utilizadas en las síntesis geopoliméricas con el uso de soluciones alcalinas de NaOH y KOH en grados variables de concentración molar, a temperaturas comprendidas entre los rangos de 25 a 120 °C. Con el fin de lograr una mayor reactividad, las caolinitas eran artificialmente convertidas a metacaolinitas a través de un proceso de calcinación de 650°C durante algunas horas. Las metacaolinitas resultantes tenían un alto contenido de aluminosilicatos amorfos y partículas de tamaño más pequeñas (desde el punto de vista textural), lo que se traducía en una mayor reactividad al contacto con la solución alcalina.

En la actualidad, algunos geopolímeros a base de metacaolinita han sido encontrados con propiedades mecánicas superiores (resistencia a la compresión y al fuego), en comparación con cualquier otro tipo de ligante orgánico. Los materiales geopoliméricos pueden ser formados rápidamente a bajas temperaturas, en tiempos de unas pocas horas a 30 °C, unos pocos minutos a 85 °C, o inclusive unos pocos segundos en un horno de microondas (Davidovits, J. 1993). Se ha podido establecer experimentalmente resistencias a la compresión del orden de 60 MPa, después de un solo día de curado, llegando incluso a 100 MPa. Térmicamente estos materiales son estables a altas temperaturas (1000-1200 °C), en donde cualquier otro tipo de resina orgánica o cemento no podría serlo (Davidovits, J. 1993, 1994). Estos hallazgos han servido para que los geopolímeros se hayan hecho camino de forma progresiva en las industrias de la cerámica, de los materiales de revestimiento refractario y de materiales para la construcción.

Teóricamente, cualquier fuente o material prima de naturaleza aluminosilicatada puede ser usada en la preparación de geopolímeros (Xu y Van Deventer, 2002). Varios autores han utilizado diferentes residuos como fuente alternativa de materias primas, como las cenizas volantes (Fernández, Jiménez, 2006; Palomo et al., 1999), escorias de alto horno (Cheng T.W, 2003) y residuos de la minería de tungsteno (Pacheco, F. et al 2007).

El uso de materiales residuales ha producido geopolímeros de alta calidad de forma eficiente y de bajo costo. Además del factor netamente metalúrgico, este aspecto contribuye con el medio ambiente por lo menos en dos perspectivas: 1) Reducción de la producción de cementos convencionales, lo que se traduce en reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero; y 2) Proporciona una tecnología alternativa para el tratamiento de residuos y encapsulación de desechos tóxicos (Khale, D. and Chaudhary, R., 2007; Palomo, A. et al., 2008; Van Jaarsveld, et al. 2002).

Los geopolímeros no conservan agua en su estructura molecular, como sí lo hacen los cementos convencionales para un mayor proceso de hidratación. La circulación de agua en la estructura interna los materiales rutinarios durante el secado o la aplicación de altas temperaturas, a menudo genera encogimiento y agrietamiento. Del mismo modo, los cementos convencionales típicos presentan desgaste a 300-400°C (Neville, A.M. 2000), mientras que el punto de fusión de los geopolímeros pueden variar entre los 600 y 1200°C (Barbosa, V.F.F et al, 2000).

2.1.3 Composición química y propiedades de los geopolímeros

El proceso de geopolimerización es llevado a cabo al poner al material aluminosilicatado en contacto con la solución activadora alcalina, lo cual da como resultado la formación de cadenas poliméricas tras haberse dado una reorientación de iones en solución. Estas cadenas poliméricas pueden ser consideradas hipotéticamente como el resultado de la policondensación de iones de ortosialato. Dado que el mecanismo exacto de reacción aún no ha sido determinado completamente, se asume usualmente que la síntesis es llevada a cabo por medio de oligómeros, los cuales proveen las estructuras unitarias de la red macromolecular tridimensional.

Los geopolímeros que están basados en aluminosilicatos son llamados polisialatos. Este término es una abreviación de poli-(silico-oxo-aluminato) o (-Si-O-Al-O-)n, siendo n el grado de polimerización. La red sialato consiste en tetraedros de SiO₄ y AlO₄ unidos por átomos compartidos de oxígeno. Dentro de las cavidades de la red, deben estar presentes iones positivos (Na⁺, K⁺, Li⁺, Ca⁺⁺, Ba⁺⁺, NH₄⁺, H₃O⁺) para contrarrestar las cargas negativas del Al³⁺ para que el

aluminio pueda estar unido a tres oxígenos, como el silicio. La fórmula empírica de los polisialatos esta determina por la siguiente expresión:



En donde **M** es cualquiera de los cationes mencionados arriba; **n** es el grado de polimerización; **z**, que puede ser 1, 2 o 3, determina el tipo de geopolímero resultante, lo cual significa, que si **z** es igual a 1 la red será del tipo polisialato, si **z** vale 2, la red será poli (sialato-siloxo) y si **z** vale 3, la red será poli (sialato-disiloxo); y **w** es el número de moléculas de agua asociadas.

La estructura sialato lleva una carga negativa debido a la sustitución de Si^{4+} con Al^{3+} . El exceso de carga se ve compensada por un catión de metales alcalinos (Na^+ o K^+). Basándose en el número de átomos de silicio sustituidos por el aluminio, se cree que hay tres diferentes tipos de estructuras monoméricas -Si-O-Al- que define los geopolímeros. Davidovits, J. (1993) clasificó los tipos de polímeros-Si-O-Al- en: polisialato (PS); polisialatosiloxo (PSS); y polisialatodisiloxo (PSDS). Las estructuras de sus respectivos polisialatos, así como sus respectivas aplicaciones, están enumeradas en la siguiente tabla:

Tabla 1. Clasificación de las estructuras de polisialatos con sus respectivas aplicaciones. (Fuente: Davidovits, J. 1993).

Clasificación	Estructura monomérica	Aplicación
Polisialato (PS) Si: Al = 1:1	$\text{Mn}-(\text{Si-O-Al-O})_n$	• Aislamiento térmico
		• Resistencia al fuego
Polisialatosiloxo (PSS) Si: Al = 2:1	$\text{Mn}-(\text{Si-O-Al-O-Si-O})_n$	• Refractarios para fundición de Al
		• Cementos de alto rendimiento
		• Residuos tóxicos
Polisialatodisiloxo (PSDS) Si: Al = 3:1	$\text{Mn}-(\text{Si-O-Al-O-Si-O-Si-O})_n$	• Compuestos resistentes al fuego
		• Material de herramientas para su uso en el rango de temperatura de 600-1000 °C

de aplicaciones se extienden a la inmovilización de residuos tóxicos y productos de construcción. Sin embargo, PSDS posee propiedades físicas y térmicas superiores en comparación con los formadores, por lo que se puede utilizar como revestimiento refractario o como herramienta en la preparación de materiales compuestos. (Davidovits, J. 1993).

Barbosa, V.F.F et al (2000) observó que los geopolímeros preparados a partir de metacaolinita con estructura de PSS de Na y K sometidos a diversos análisis

térmicos, presentaban una pérdida inicial de agua alrededor de 200 °C, que se asocia con la evaporación de agua. Esta pérdida conduce a un pequeño grado de contracción. Sin embargo, la estructura de PSS-Na es dimensionalmente estable entre 250-800 °C. Un encogimiento irreversible sólo se produce a temperaturas superiores a los 800 °C, es decir, cuando el gel cristaliza. El PSS-Na comienza a fundirse a temperaturas que van desde 1200-1300 °C, mientras que el PSS-K muestra pocos signos de fusión a 1400 °C. En este caso, parece que la estructura PSS-K tiene más estabilidad térmica que la estructura PSS-Na, también las propiedades térmicas de ambos geopolímeros se ven afectadas por la cantidad de agua en la estructura. A 1000 °C, la estructura amorfa de PSS-K es reemplazada por el feldespatos cristalino, leucita y kalsilita. Un estudio de RMN sugiere a ambos sistemas un balanceo de cargas de cationes alcalinos en el PSS-K y PSDS-K, de manera similar se comporta los PSS-Na y PSDS-Na respectivamente, es decir, en términos de la deshidratación y mecanismos de transformación cristalina.

Por otra parte, Rahier et al. (2007) encontró que la transición vítrea de geopolímeros de metacaolinita se produce a 650 °C, en lugar de 800 °C. La diferencia radica principalmente en la composición de Si: Al y el contenido de agua de los geopolímeros. De hecho, estos dos factores, sumados a la concentración de álcalis (Al / K ó Na), son parámetros que determinan la estructura y las propiedades fisicoquímicas de los geopolímeros.

Barbosa, V.F.F et al (2000) encontró que, independientemente de la composición, el curado y, el método de secado, la óptima formación del polímero de PSS-Na se produce cuando la proporción de $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ es de 4.0 y la proporción de $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ es de 10. Basado en un estudio en estado sólido de RMN y MAS, también propuso un nuevo modelo de la estructura molecular del gel de geopolímero, por lo que la armazón de las estructuras están saturadas en Al. Por ejemplo, $\text{SiQ}_4(3\text{AL})$ Figura 1a, significa que hay 3 átomos vecinos de Al por un tetraedro de (Si). El nuevo modelo contiene tetraedros de Si y Al que son enlaces cruzados al azar para proporcionar cavidades, con el fin de acomodar el equilibrio en la carga de los iones de sodio hidratado. Este modelo es preferido porque su estructura está en un estado más desordenado y posee la capacidad para dar cabida a los iones de sodio hidratado, a diferencia de modelos anteriores sugeridos por Davidovits, J. (1993), como se muestra en la Figura 1b.

disolución/hidrólisis; reestructuración; y policondensación/gelatinización. Estos tres mecanismos pueden ocurrir simultáneamente y son reversibles en cierta medida (Phair y Van Deventer, 2001). La cinética de cada una de estas etapas varía según el tipo de aluminosilicato, la relación sólido solución, la concentración de silicato alcalino, el contenido de agua y la condición de reacción. La explicación de los tres mecanismos es la siguiente:

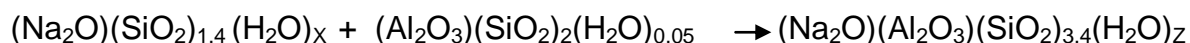
- **Disolución/hidrólisis.** La geopolimerización comienza con la hidrólisis de H^+ con cationes monovalentes (Na^+ , K^+); esto es seguido por la disolución continúa de los aluminosilicatos precursores, producto de la disolución de la ruptura de las bandas de Si-O-Si ó Si-O-Al en las partículas de aluminosilicato para formar reactivos precursores $Si(OH)_4$ y $Al(OH)_4^-$ en la solución. Pasada la disolución es probable que se produzca simultáneamente con la gelatinización de aluminosilicato, que ocurre generalmente en la superficie sólida debido a que la densidad del gel es mayor.
- **Reestructuración.** En la solución, los aluminosilicatos precursores son móviles y son capaces de orientarse parcialmente a un mejor estado termodinámicamente estable.
- **Gelatinización.** La condición súper-saturada es alcanzada cuando la concentración de 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 de gelatinización también se caracteriza por la expulsión de agua molecular del gel geopolimérico, por lo tanto, la contracción de los materiales suele observarse también.

Estos tres mecanismos indican que cualquier material rico en Si ó Al podrían llegar a ser fuentes de geopolimerización (Van Jaarsveld et al., 1997). El proceso químico de geopolimerización involucra dos etapas: (1) Disolución de los materiales de partida en soluciones alcalinas para formar una gel rica en Si y Al sobre la superficie de los materiales; (2) Policondensación para formar cadenas poliméricas.

2.1.5 Influencia del silicato soluble en la reacción de geopolimerización

La cinética y el mecanismo de geopolimerización son en gran medida afectados por al menos tres factores: (1) La concentración de silicato; (2) La concentración y tipo de cationes metálicos alcalinos; y (3) Las condiciones de curado (por ejemplo,

temperatura, tiempo y humedad). El efecto de adición de silicato soluble en la síntesis de geopolímeros fue en primer lugar investigada más a fondo por Rahier et al. (2007). Él en lugar de emplear el término geopolímero, empleaba la palabra GIBT (Gel Inorgánico de Baja Temperatura) para referirse al material sintetizado. A partir del estudio del GIBT, se encontró que este tenía un alto límite de elasticidad y resistencia a la compresión, comparable a la de un vidrio convencional o material cerámico. El GIBT era sintetizado mediante la activación de la caolinita calcinada (metacaolinita) en Na-silicato con soluciones $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ con relación molar de 1 a 2,15. Rahier et al. (2007) propone que una relación óptima se obtiene cuando en la metacaolinita el Al es totalmente consumido en la estructura de silicato. Esto significa que una relación óptima de Al/Na debe ser igual a 1, para cada Al presente en la estructura del aluminosilicato, un catión es necesario para equilibrar el exceso de carga, como se ilustra en la siguiente ecuación:



Donde **x** se refiere a la cantidad de moléculas de agua enlazadas en la solución de silicato y **z** al número de moléculas de agua en GIBT. El efecto de la concentración de álcalis ($\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$) sobre la reacción cinética, el calor de reacción y composición del gel no es tan importante como el efecto de la concentración de silicato ($\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$).

De otro lado, Fernández, Jiménez y Palomo (2007) utilizaron concentraciones más altas de silicato ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1,0-6,0$) y encontraron una relación óptima de 1,7 para geopolímeros a base de cenizas volantes. Sin embargo, el estudio no explica el efecto de la relación de silicato en la química de geopolimerización.

2.1.6 Importancia de la presencia de cationes Na, K y Ca

Se cree que el catión Na^+ aumenta la disolución de la fase amorfa, debido a su asociación con el anión monomérico de silicato, mientras que el catión K^+ mejora el crecimiento de la red de gel debido a su asociación con los aniones más grandes de aluminosilicatos (Andini, S., et al.2001). El comportamiento similar de los cationes de metales alcalinos se observa también en la geopolimerización. Van Jaarsveld (1999) demostró que el grado de disolución de aluminio y los precursores de silicio es mayor en geopolímeros basados en Na^+ que los basados en K^+ . Sin embargo, el grado de formación de gel en geopolímeros a base de K^+ es más alto que los geopolímeros basados en Na^+ .

2.1.7 Efecto de la temperatura de curado y tiempo de envejecimiento

Palomo, A., et al (2008) utilizaron condiciones de la calorimetría para examinar la activación alcalina de metacaolinita con Ca(OH)_2 a 35, 45 y 60 °C. Ellos atribuyeron las curvas de calorimetría a la disolución, a la precipitación de fases de aluminosilicato amorfo y a la formación de fases zeolíticas. Del mismo modo observaron que el aumento en la temperatura de curado da lugar al aumento del índice de reacción. La misma tendencia se aplica a los geopolímeros a base de cenizas volantes, el cual a altas temperaturas de curado, tanto la disolución como la policondensación son aceleradas (Bakharev, T., 2005; Palomo et al., 2008). La formación de fases zeolíticas, tales como hidroxisodalita y chabazita, son también observadas en las cenizas volantes activadas con soluciones alcalinas a altas temperaturas (Bakharev, T., 2005). Van Jaarsveld et al. (2002) encontraron que los geopolímeros sintetizados de una mezcla de caolinita y cenizas volantes reportaron que a prolongadas altas temperaturas de curado (70-80 °C) se produce un decrecimiento del esfuerzo mecánico debido a la evaporación de agua de poros y a la desintegración de gel geopolimérico.

2.1.8 Ventajas y desventajas del uso de geopolímeros

La búsqueda de nuevos materiales cementantes debe tener presente la necesidad de los usuarios de poder emplear un producto con propiedades de alta resistencia mecánica y durabilidad en el largo plazo. Algunas ventajas encontradas en el uso de materiales alumino-silicatados en la síntesis de nuevos cementos geopoliméricos como sustituyentes parciales o totales del cemento portland ordinario, se enumeran a continuación:

- ✓ Pueden llegar a tener propiedades mecánicas muy superiores a los cementos rutinarios
- ✓ Presentan una durabilidad mejorada a ambientes químicos agresivos (ambientes costeros, pisos en plantas químicas, etc.
- ✓ No requieren de un tratamiento térmico adicional, proporcionando ahorro de energía y evitando la contaminación ambiental.
- ✓ Reducción de la acumulación de desechos inorgánicos en tiraderos o rellenos (caso principalmente dado en las actividades mineras).

Dentro de las desventajas tendríamos:

- ✓ Poca resistencia mecánica en el corto plazo, cuando los geopolímeros son sintetizados a base de escorias de alto horno. (Valores óptimos después de 28 días).

- ✓ Los tiempos de fraguado de las escorias activadas son menores a los del cemento convencional, lo que podría generar problemas en los concretos premezclados.
- ✓ Alta precaución en el manejo de agentes activantes alcalinos. Este puede ser un factor de riesgo si no se hace con responsabilidad.

2.2 GENERALIDADES DEL CEMENTO PORTLAND ORDINARIO

2.2.1 Definición

El cemento portland ordinario (CPO) es definido como un material de propiedades adhesivas y cohesivas que le dan la capacidad de aglutinar fragmentos minerales para formar un todo compacto (Neville, A.M 2000). Los cementos que se utilizan en la fabricación del concreto se denominan hidráulicos, ya que estos reaccionan con el agua para endurecerse y fraguar, siendo esta una característica que los diferencian de los análogos cementantes aéreos, los cuales solo lo hacen con el aire.

Los principales cementos hidráulicos comprenden las cales hidráulicas así como algunas escorias y ciertos materiales con propiedades puzolánicas. De acuerdo con el grado de poder cementante y los requerimientos específicos de las aplicaciones, estos cementantes pueden utilizarse en forma individual o combinados entre sí. Al referirse específicamente al concreto convencional, empleados en otras áreas de estudio como la Ingeniería Civil, resultan excluidas las cales hidráulicas, por lo cual solo se considera los cementos, las escorias, los materiales puzolánicos y sus respectivas combinaciones. Por otra parte, bajo la definición conceptual de cementos hidráulicos existen diversas clases de cemento con diferentes composiciones y propiedades en cuya elaboración intervienen normalmente las materias primas.

Es muy común encontrar cierta confusión entre el concepto de cemento y concreto. Los cementos son simplemente un ingrediente más en la elaboración de los concretos. Sus primeros usos se dieron a comienzos del siglo XIX, y desde ese período se han convertido en el material cementante con mayor empleo en el mundo. Su inventor le dio ese nombre porque el concreto ya curado era del mismo color al de una roca caliza que se obtenía cerca de Portland, Inglaterra. Este tipo de cemento es una mezcla de caliza quemada, hierro, sílice y alúmina, y las fuentes más comunes donde se pueden obtener estos materiales son las arcillas, las rocas calizas, algunos esquistos calcáreos y ciertos minerales de hierro. Algunas de las propiedades químicas y físicas típicas de un cemento portland ordinario se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 2. Especificaciones técnicas de un cemento portland ordinario

PROPIEDAD	VALOR PORCENTUAL (%) O CUALITATIVO
Color	Blanco
Finura a través de la malla 325	92,8
COMPOSICIÓN QUÍMICA	VALOR PORCENTUAL (%)
SiO ₂	22,4
Al ₂ O ₃	5,04
Fe ₂ O ₃	0,2
CaO	67,22
MgO	1,3
SO ₃	2,5
Na ₂ O	0,5
K ₂ O	0,84

2.2.2 Producción

El cemento portland ordinario es producido a partir de la calcinación de la caliza en presencia de arcilla para finalmente producir clinker. La caliza es una roca constituida principalmente de carbonato de calcio (CaCO₃), mientras que la arcilla es una roca que constituida de sílice, alúmina, hierro y gran parte de minerales silicatados. Este proceso se ve claramente en la siguiente reacción:



La temperatura empleada en la obtención del clinker es de aproximadamente 1400°C. Como consecuencia de esta reacción, los principales óxidos generados son CaO, SiO₂, Al₂O₃ y FeO₃. A la hora de producir cementos se deben tener análisis químicos que comprueben la presencia de estos compuestos mayores en los valores porcentuales expuestos en la anterior Tabla 2.

2.2.3 Tipos de cementos

Dependiendo del tipo de clinker obtenido en el proceso de combustión de las calizas, existen diferentes clases de cemento portland para satisfacer los requerimientos físicos y químicos de las aplicaciones. Existen varias clasificaciones en este sentido, solo que éstas dependen del país de origen y de la respectiva normatización que las rigen.

Para el caso concreto de Colombia, la Norma Técnica Colombiana Incontec (basada en la norma norteamericana ASTM), establece los cementos Tipo I, II, III, IV y V.

Los cementos portland Tipo I tienen la particularidad de ser destinados a obras de hormigón en general, al que no se le exigen propiedades especiales. Para los cementos portland Tipo II la cantidad de silicato tricálcico y aluminato tricálcico es reducido para mejorar sus cualidades notablemente. En los cementos portland tipo III se aumentan apreciablemente la cantidad de silicato tricálcico que ayuda al endurecimiento inmediato de la pasta. En el caso de los cementos portland tipo IV se reducen en mayor proporción los porcentajes de silicato tricálcico y aluminato tricálcico, responsables del calor de hidratación del cemento. Finalmente, los cementos portland tipo V contemplan la reducción del contenido de aluminato tricálcico para evitar la formación de sulfo-aluminato de calcio y de esta forma evitar el efecto corrosivo de los sulfatos.

2.2.4 Hidratación del cemento portland

La principal reacción química en la obtención de un concreto, cuando es empleado el cemento portland, es la hidratación. En esta participan los minerales generados en la combustión de la caliza y el agua. Químicamente, los participantes en esta reacción son los siguientes:

- ✓ Alita, el cual es un silicato tricálcico alimentado con iones positivos.
- ✓ Belita, la cual es un silicato dicálcico alimentado por iones positivos.
- ✓ Aluminato tricálcico.
- ✓ Ferro aluminato de calcio.
- ✓ Álcali sulfatos.
- ✓ Sulfato de calcio en la forma de bihidrato, hemihidrato o anhidrita con clinker.
- ✓ Agua de mezclado.

El proceso de hidratación consiste en reacciones simultáneas que ocurren en los compuestos anhidros con agua. Se sabe que los aluminatos se hidratan más rápidamente que los silicatos. En realidad, las características de pérdida de la consistencia y del fraguado (solidificación) de una pasta de cemento portland son determinadas en gran parte por las reacciones de hidratación que involucran a los aluminatos. Los silicatos, que representan aproximadamente en un 75% la composición química del cemento portland ordinario, juegan un papel predominante para determinar las características del endurecimiento (Mehta, P.K. 1998).

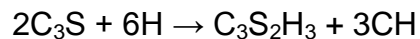
La principal fase de hidratación es el silicato de calcio hidratado (C-S-H). Esta es la responsable de la resistencia mecánica de las pastas de cemento y es muy similar a las fases generadas en las reacciones individuales de C₃S y C₂S, exhibiendo poca cristalinidad en su estructura quedando embebido como iones de Mg²⁺, Al³⁺, K⁺, Na⁺ ó SO₄⁻².

Los compuestos potenciales reaccionan con el agua para producir los productos de reacción de la siguiente forma:

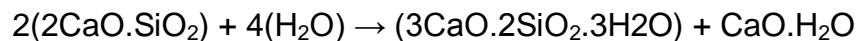
Silicato tricálcico + Agua → C-S-H + Hidróxido de calcio



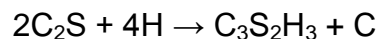
Que en forma abreviada se representa de la siguiente manera:



Silicato dicálcico + agua → C-S-H + hidróxido de calcio



Que en forma abreviada se representa de la siguiente manera:



Cuando un cemento es hidratado, los compuestos reaccionan con agua para adquirir estados estables de baja energía y el proceso es acompañado por una liberación de energía en forma de calor. En otras palabras, las reacciones de hidratación de los compuestos de cemento portland son exotérmicas.

3 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL DE LA MINA LA BAJA

2.3.1 Ubicación Geográfica

La mina La Baja recibe su nombre por encontrarse ubicada dentro de la vereda La Baja (Figura 3), un sector vecino al casco urbano del municipio de California, aproximadamente a 2.3 km de la estribación NW de dicha ciudad. Geográficamente, la vereda se encuentra dentro del sector nororiental del

departamento de Santander, en inmediaciones limítrofes del departamento de Norte de Santander. A este sector se llega por la carretera semi-pavimentada Bucaramanga- California, pasando por los municipios de Matanza y Suratá. La mina opera hacia la estribación SW de donde actualmente se están llevando a cabo las operaciones concernientes al Proyecto Angostura.

Las coordenadas geográficas de la plancha 110-I-C a escala 1:25.000, del Instituto Geográfico Agustín Codazzi, muestran que la mina se encuentra entre los límites comprendidos de 1'307.000 -1'305.000 coordenadas Norte, y 1'126.500-1'285.500 coordenadas Este. Esta zona se encuentra igualmente contenido dentro del cuadrángulo geológico H-13 Pamplona.

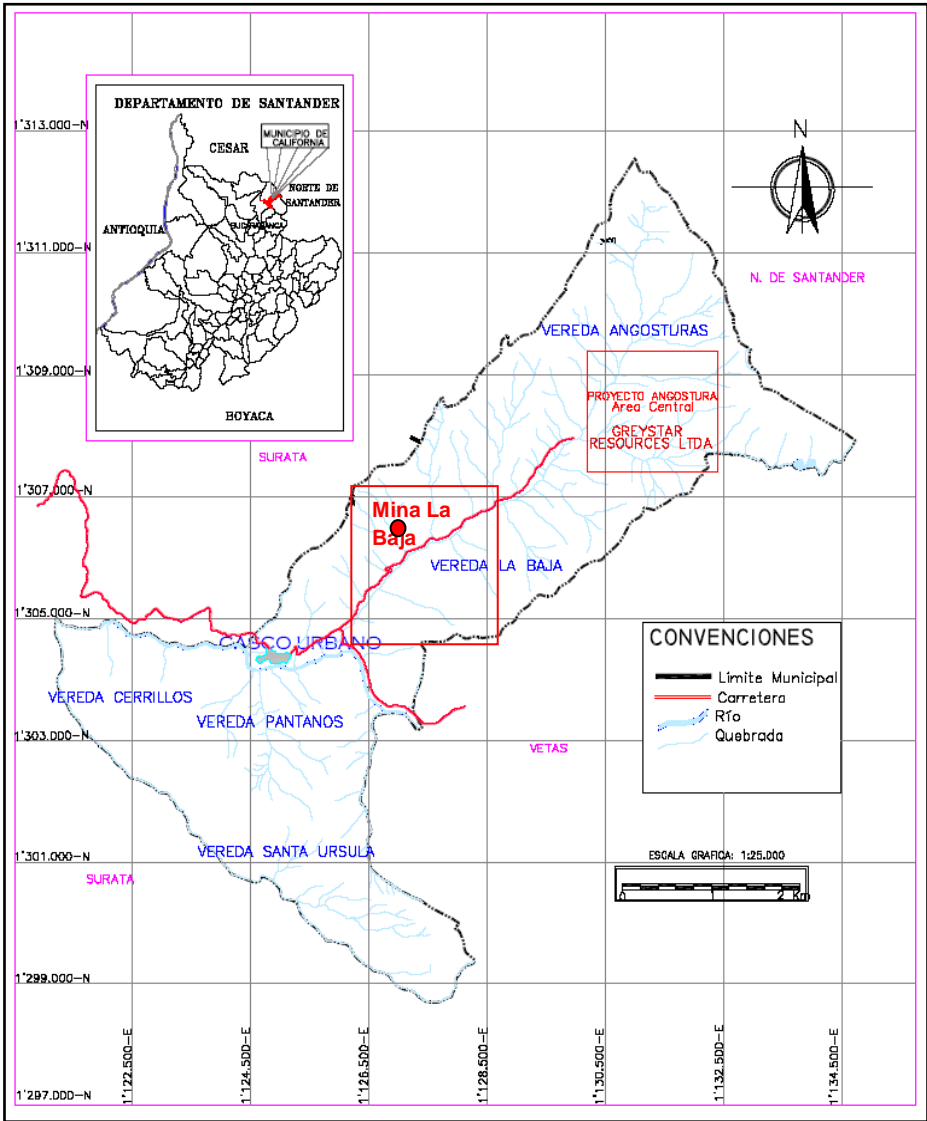


Figura 3. Localización geográfica de la mina La Baja. (Fuente: Modificado de Díaz y Guerrero, 2006)

2.3.2 Fisiografía y Clima

Las inmediaciones de la vereda La Baja se caracterizan por presentar un relieve escarpado, montañoso, fuertemente accidentado y con alternancia de valles profundos. (Figura 4). La altura promedio de la zona oscila entre los 2100 y 2500 msnm, encontrándose un patrón general de drenaje de tipo sub-paralelo.

Dentro de la zona se encuentran las corrientes de la Quebrada Barrientos hacia el norte, mientras que hacia el occidente se tiene la Quebrada La Baja. Estas fuentes hídricas constituyen uno de los principales drenajes de la sub-cuenca del Río Suratá, el cual a su tiempo, hace parte de la cuenca del Río Lebrija.

El clima predominante es templado semi-húmedo, con períodos de lluvia de marzo-mayo y de octubre-noviembre (la precipitación promedio es de 1300 mm). Las temperaturas son típicas de páramo, oscilando entre 8 y 15°C. Los suelos son de una textura arenosa gruesa, permitiendo el desarrollo de una vegetación de pastizales en las partes altas, arbustos en las medias, y boscosa en las inmediaciones de las quebradas. Este tipo de vegetación ha sido catalogada como alpina.



Figura 4. Izquierda: Relieve general del municipio de California, Santander. (Fuente: california-santander.gov.co). Derecha: Escarpe presente en la zona de operación

2.3.3 Marco Geológico Regional

Desde el punto de vista geológico, la mina La Baja se encuentra sobre las rocas pertenecientes al Macizo de Santander. Este complejo está conformado por rocas metamórficas de edades pre-Devónicas, rocas ígneas Mesozoicas y rocas sedimentarias Paleozoicas-Cenozoicas (Ward et al, 1973).

Las rocas más antiguas dentro del Macizo de Santander se encuentran en la unidad litoestratigráfica conocida como Neis de Bucaramanga, la cual comprende rocas metamórficas de edad pre-Cámbrica afectadas por metamorfismo dinámico de alto grado. El Neis de Bucaramanga está constituido por rocas pelíticas (principalmente neises biotíticos), rocas semi-pelíticas (neises cuarzo-feldespáticos), y rocas de composiciones máficas de aspecto bandeado y masivo (neises horbléndicos, neises biotítico-horbléndico y anfibolitas). Los principales minerales dentro de los diferentes tipos de neises son el cuarzo, la plagioclasa, el feldespato potásico, las biotitas, el granate, la hornblenda y la silimanita (García, C., 2002).

Avanzando estratigráficamente a lo largo del Macizo de Santander, se tiene la Formación Silgará. Esta unidad litoestratigráfica comprende rocas metamórficas de grado bajo/intermedio, cuyas edades corresponden al Cámbrico-Ordovícico. Consta de rocas pelíticas (esquistos micáceos, granatíferos, y estaurolíticos), rocas semi-pelíticas (esquistos cuarzo-feldespáticos, micáceos, cuarzosos, cuarcitas feldespáticas, cuarcitas moscovíticas), rocas de composición máfica (esquistos anfibolíticos), y rocas carbonatadas (mármoles) (García, C., 2002).

En algunos sectores del macizo, tanto el Neis de Bucaramanga como la Formación Silgará se encuentran intruidos por una unidad litoestratigráfica ígnea conocida como Ortoneis de Pamplona. Esta formación consta de rocas plutónicas metamorfoseadas de composiciones graníticas y tonalíticas. Se cree que esta unidad es de edad Ordovícico-Devónico Inferior (Ward et al, 1973).

Localmente, el Macizo de Santander presenta unas manifestaciones intrusivas de cuerpos de composición diorítica y granítica, de edades comprendidas entre el Pérmico y el Triásico Temprano. La tendencia de emplazamiento de estos cuerpos es N-S. Finalmente, hacia el oeste del municipio de California se tiene una unidad litoestratigráfica constituida por rocas sedimentarias de edades Cretácicas. Estas se encuentran asociadas a una secuencia marina transgresiva generada durante el evento orogénico andino. Hacia la base de la secuencia es común encontrar limolitas negras, blandas y duras (localmente calcáreas), así como calizas y areniscas cuarzosas. Hacia el tope se tienen mantos de carbón y conglomerados.

También es común encontrar depósitos fluvio-glaciales los cuales, desde el punto de vista geomorfológico, circos glaciares hacia las lagunas, valles en U y morrenas.

El rasgo estructural por excelencia dentro del Macizo de Santander es la Falla de Bucaramanga, la cual presenta una extensión regional que va desde el extremo sur del Macizo de Santander hasta el occidente de Santa Marta, en la costa caribe. Esta falla es de rumbo, presenta movimiento sinistral, y tiene componentes verticales en algunos sectores (Ward et al, 1973). A lo largo del plano de falla, existe un patrón de fracturamiento en gran parte del Macizo de Santander.

Las principales vetas de la mina La Baja se encuentran asentadas presuntamente dentro del Neis de Bucaramanga (Anexo 1 y Figura 6). No obstante, como se verá más adelante, esta veta dista mucho de la descripción litológica clásica hecha por Ward et al. (1971) sobre esta unidad. Los resultados petrográficos mostrarán que las vetas consisten básicamente de un neis cuarzo-feldespático que ha sufrido un proceso de silicificación, encontrándose una mineralización típica de un depósito epitermal de alta sulfuración. Si bien es cierto que se cuenta con un mapa geológico de amplio detalle (Escala 1:2.500), la cartografía existente aún no contempla la representación gráfica de las diferentes alteraciones hidrotermales existentes en la zona. La columna estratigráfica generalizada del Macizo de Santander es la siguiente:

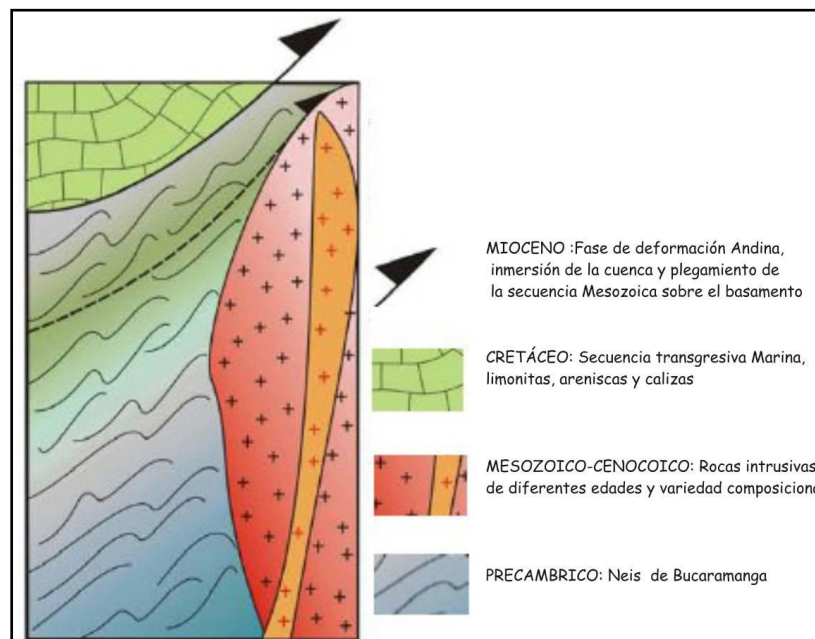


Figura 5. Columna estratigráfica generalizada del Macizo de Santander. (Fuente: Modificado de Díaz y Guerrero, 2006).

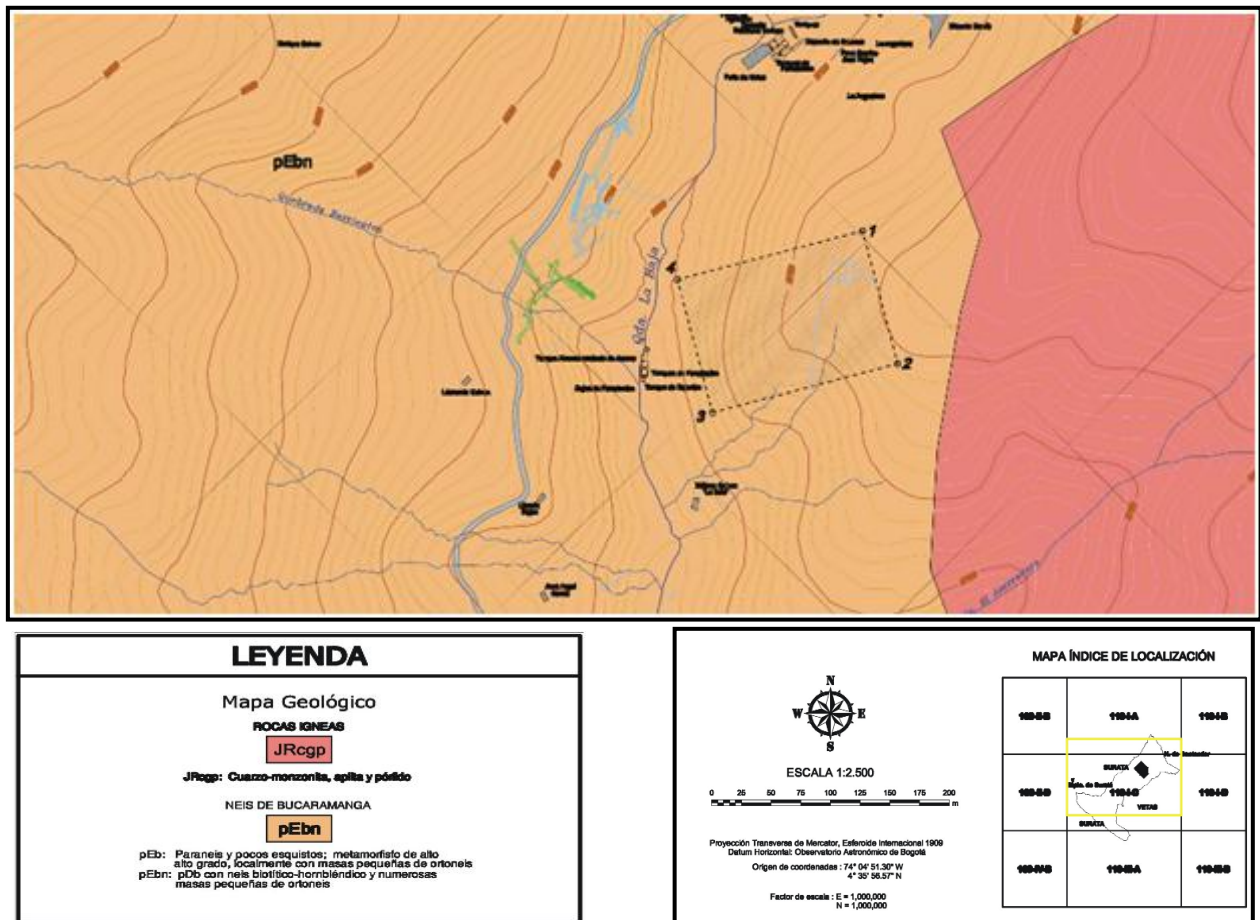


Figura 6. Fragmento del mapa geológico relativo a la mina La Baja. (Fuente: INGEOMINAS, 2008).

2.3.4 Tratamiento y encapsulación de residuos mineros

Las iniciativas que tengan que ver con las reacciones de geopolimerización proporcionan una tecnología alternativa de reciclaje para el tratamiento de residuos mineros y encapsulación de desechos tóxicos de manera sustentable en el mediano y largo plazo (Khale, D. y Chaudhary, R. 2002; Palomo, A. et al., 2008; Van Jaarsveld, 2007). Los principales estudios de los yacimientos minerales en el municipio de California son de tipo geológico-minero enfocados casi en su totalidad al esclarecimiento del origen genético de los depósitos. Los argumentos científicos se basan en estudios de cartografía geológica de detalle, estudios geoquímicos y mecanismos de exploración/extracción. El desconocimiento de trabajos relacionados con la resolución de la problemática ambiental, radica en que estos no han sido publicados en ningún medio científico nacional.

En un principio, las actividades de la mina La Baja se llevaban a cabo a través de lo que se conoce como minería artesanal. La llegada de la multinacional

canadiense Greystar Resources en el sector, a mediados de 1995, marcó el inicio de una fase de producción más técnica. La consolidación del Proyecto Angostura como pilar investigativo a nivel nacional, ha contado con un incierto número de tesis de grado relacionadas casi que exclusivamente al esclarecimiento del origen del oro en este sector del país. La mina La Baja realiza sus operaciones a través de túneles subterráneos con el siguiente modus operandi:

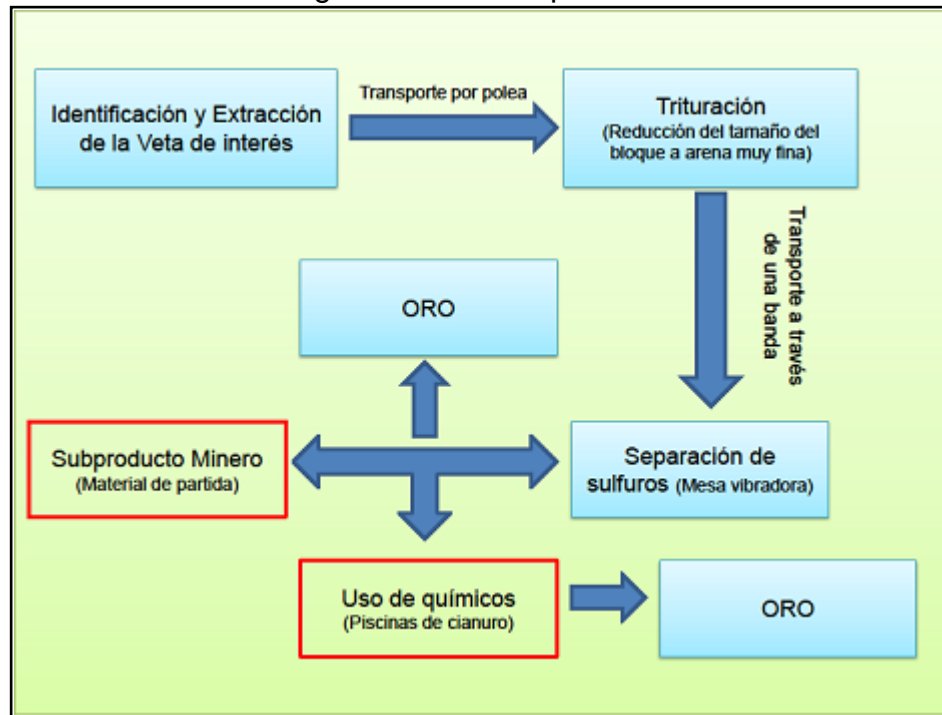


Figura 7. Esquema representativo del desarrollo de las actividades de la mina La Baja.

Es en el proceso de separación de sulfuros en donde la problemática ambiental debe ser tratada. Cuando se logra una separación “óptima” de los sulfuros a través de una mesa vibradora en la obtención del oro, los subproductos mineros generados de la trituración de la veta son arrojados a los alrededores de la mina (Figura 8). A este material generado es al que se conoce con el nombre de cola no cianurada. De otro lado, cuando la separación no cuenta con el mismo grado de “éxito”, la producción entra a una etapa de separación química que consiste en verter todo el material triturado en unas piscinas que contienen soluciones de cianuro (Figura 9)

Desde el punto de vista ambiental, este proyecto presenta una alternativa de solución al emplear las colas no cianuradas como materias primas en la síntesis de nuevos cementos geopoliméricos a base de subproductos de minería. Los resultados obtenidos en las fases experimentales mostrarán que los geopolímeros representan una tecnología de reutilización de materiales pre-existentes -dando de

esta forma-, valor agregado a materiales que presuntamente no tienen ningún tipo de aplicación.

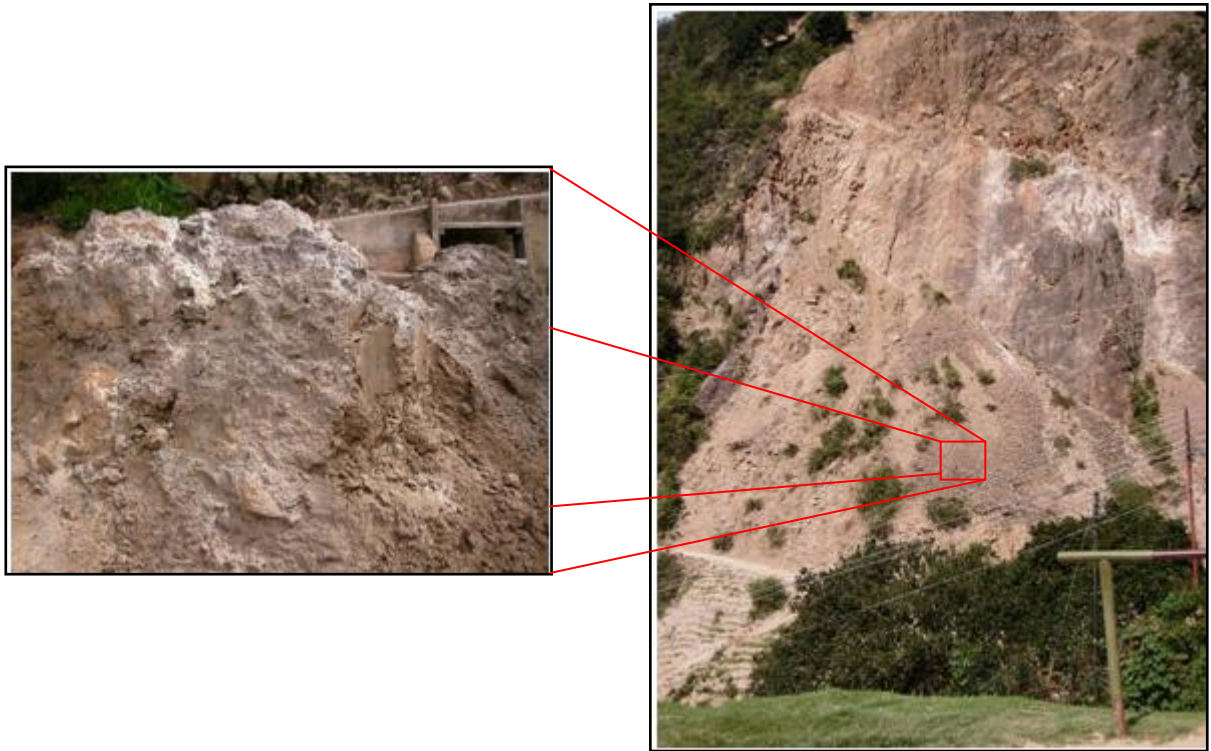


Figura 8. Vista panorámica de un “botadero” inorgánico en la mina La Baja.



Figura 9. Piscinas de soluciones cianuradas en la separación química de sulfuros

3. FASE EXPERIMENTAL

3.1 METODOLOGÍA

La manera en que se desarrolló la síntesis geopolimérica comprende diferentes fases experimentales que abarcaron en primera instancia la preparación de los materiales empleados. Posterior a esta fase inicial, se trabajó en su caracterización mineralógica y geoquímica, para luego llevar a cabo la activación alcalina y síntesis. Al final se realizó la evaluación en las diferentes pruebas de desempeño y durabilidad. Todo esto se muestra esquematizado en la siguiente figura:



Figura 10. Representación esquemática de la fase experimental

Hay que aclarar que en la fase de caracterización únicamente se realizó secciones delgadas al neis cuarzo- feldespático con silicificación. No obstante, tanto la descripción macroscópica como el resto de análisis, sí fueron realizados complemente en ambos materiales. La síntesis geopolimérica será descrita con mayor detalle más adelante.

3.2 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA Y GEOQUÍMICA DE LOS MATERIALES

El éxito de las reacciones de geopolimerización solo puede ser estimado en ciertos materiales de naturaleza alumino-silicatada. (Davidovits, J. 1993). Es por eso que antes de desarrollar experimentalmente la síntesis geopolimérica, se realizó una profunda caracterización mineralógica y geoquímica de los materiales que iban a ser empleados en dicho ensayo. Esta fase comprendió descripciones macroscópicas y microscópicas, así como el uso de técnicas de química analítica, como por ejemplo Espectroscopia de IR-Cercano, Difracción de Rayos X (DRX) y Fluorescencia de Rayos X (FRX).

3.2.1 Descripción Macroscópica del material de partida

Código de la muestra: EW-1

Roca de color gris plateado amarillento, brillo vítreo, predominantemente maciza, texturalmente de grano fino a medio, con estructura masiva y vesicular (Figura 11).

Composición mineralógica:

Minerales principales: Cuarzo.

Minerales mayores: Pirita, Calcopirita, Muscovita.

Minerales menores: Óxidos, Carbonatos.

Minerales accesorios: Plagioclasa y Feldespatos Potásicos (físiles).

Minerales secundarios: Minerales arcilla (generados por la alteración de feldespatos y de la muscovita).

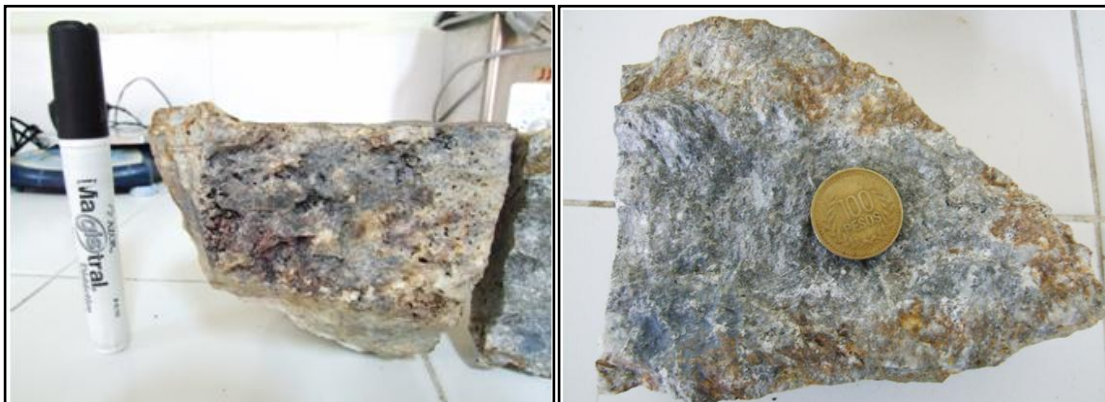


Figura 11. Ejemplar de la muestra de mano EW-1. Izquierda: Estructura vesicular. Derecha: Estructura masiva.

3.2.2 Descripción de secciones delgadas

Código de la muestra: EW-1

Se aprecia una roca con bajo desarrollo de foliación (hay una ligera orientación preferencial de los cristales principales); composicionalmente rica en cuarzo, muscovita, y minerales arcillosos. Desde el punto de vista textural predominan cristales de tamaño de grano medio de formas subidioblásticas. (Figura 12)

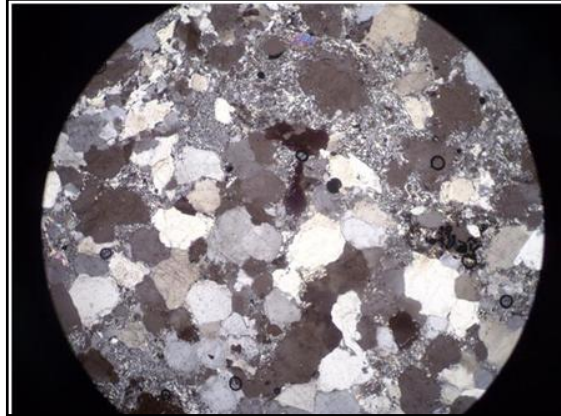


Figura 12. Sección delgada de la muestra EW-1, vista en nicols X con el objetivo de 10 X.

COMPOSICIÓN MINERALÓGICA:

Minerales principales:

Cuarzo (70%): Cristales incoloros de muy bajo relieve, formas subidioblásticas y colores grises de primer orden típicos de su birrefringencia. Los cristales muestran una leve orientación preferencial (Figura 13).

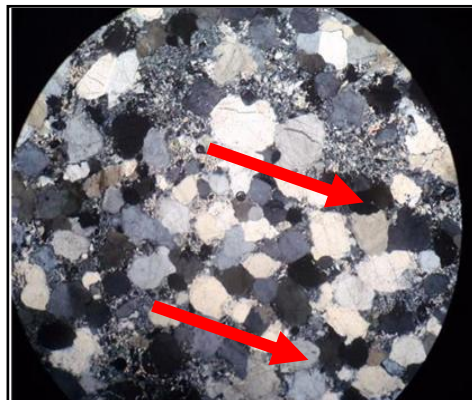


Figura 13. Vista en nicols X (10 X) de la leve orientación preferencial de los cristales de cuarzo.

Minerales mayores:

Muscovita (15%): Individuos incoloros subidioblásticos de hábito laminar con bajo relieve, colores de birrefringencia amarillos y verdes del segundo orden, orientados de forma paralela a los cristales de cuarzo (Figura 14).

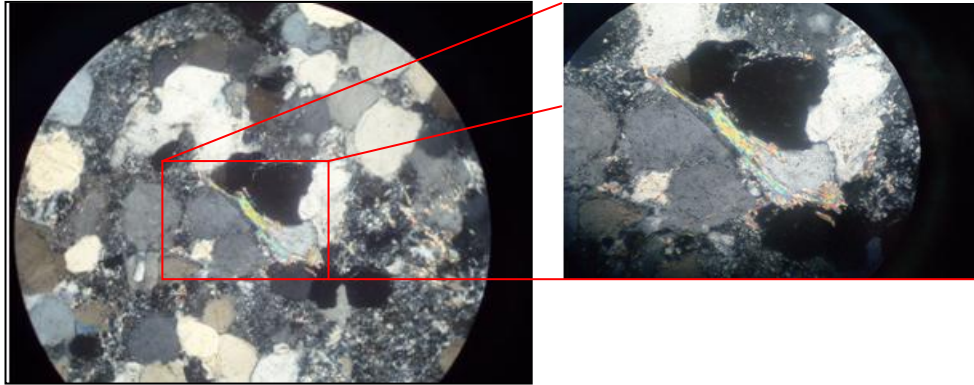


Figura 14. Vista en nicols cruzados de un cristal de muscovita. Izquierda: Objetivo de 10 X. Derecha: Objetivo de 20 X.

Pirita y Calcopirita (9%): Minerales opacos de relieve moderado a fuerte, con geometría de los cristales cúbicas de formas subidioblásticas. Presenta una birrefringencia nula.

Minerales menores:

Óxidos (3%): Cristales xenoblásticos de color marrón rojizo, relieve moderado a fuerte, colores oscuros de birrefringencia de primer orden, dispuestos de manera no concordante a la orientación preferencial del cuarzo (Figura 15)

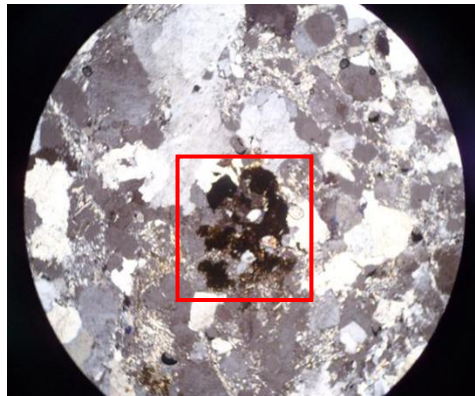


Figura 15. Vista en nicols cruzados con el objetivo de 10 X de diferentes tipos de óxidos en la muestra EW-1.

Minerales accesorios:

Plagioclasa (1%): Minerales incoloros de muy bajo relieve, de formas subidioblásticas, tamaños de grano menores al cuarzo, y colores de birrefringencia oscuros del primer orden.

Minerales secundarios:

Minerales arcilla (1%): Generados por la alteración de feldespatos y de la muscovita, se presentan como agregados incoloros de hábito escamoso con relieves muy bajos y colores de birrefringencia grises a blancos del primer orden. Se encuentran de forma paralela a la leve foliación (Figura 16).

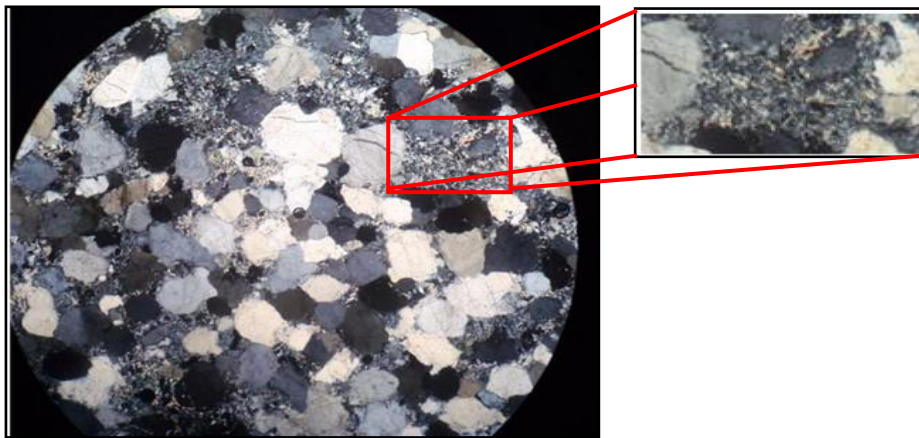


Figura 16. Diferentes tipos de minerales arcilla vistos en nicoles cruzados con el objetivo de 10 X.

Epidota (1%): Se presentan como cristales incoloros de alto relieve, geometrías cúbicas idioblásticas, fuertes colores de birrefringencia (morados y azules del segundo orden), sin alguna orientación preferencial (Figura 17)

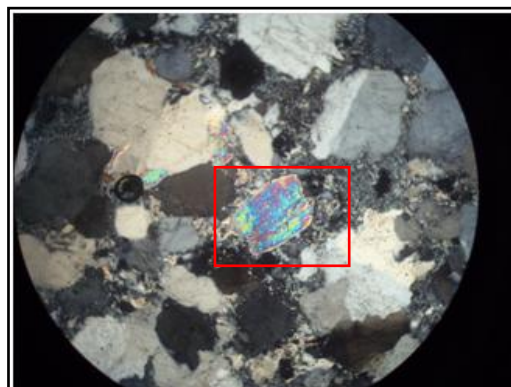


Figura 17. Vista de cristal de Epidota en nicoles cruzados bajo el objetivo de 10 X.

TEXTURA DE LA ROCA:

Lepidogranoblástica.

NOMBRE DE LA ROCA:

Neis cuarzo-feldespático con silicificación (Destrucción total de la mineralogía original del protolito metamórfico, en donde la roca queda convertida en una masa silícea. Mayor grado de hidrólisis posible).

3.2.3 Análisis mineralógico mediante Espectroscopia de IR- cercano

Como primera prueba geoquímica encaminada a la caracterización mineralógica del material de partida estudiado, se empleó la técnica de química analítica de espectroscopia de infrarrojo cercano. Este examen se realizó en el Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular de la Escuela de Química en la Universidad Industrial de Santander. El análisis realizado mostró el siguiente resultado:

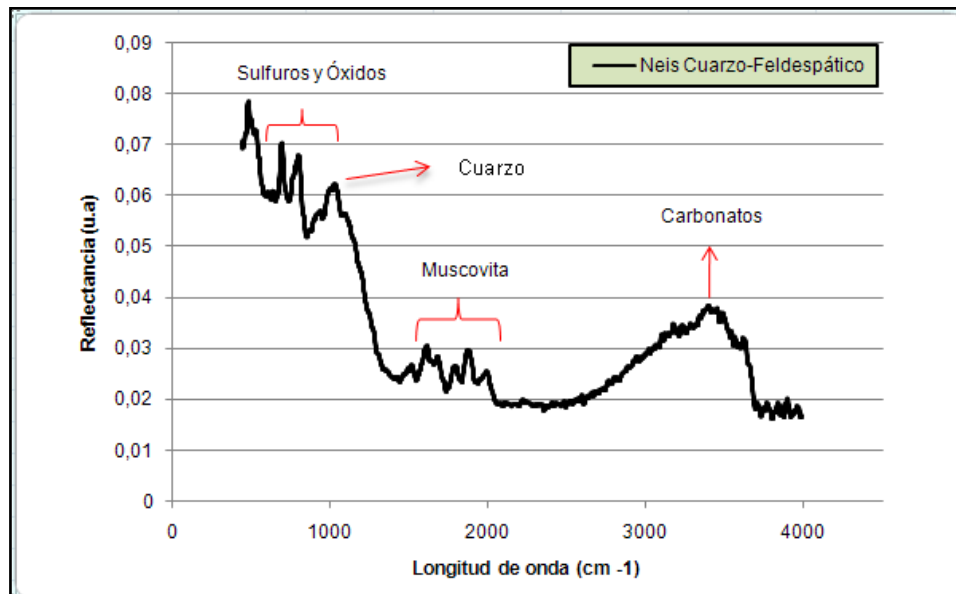


Figura 18. Análisis de IR-Cercano para la muestra EW-1. (Cortesía: Enrique Mejía Ospino, Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular- UIS)

Cada una de las fases cristalinas identificables se encuentra dentro del rango de longitud de onda de 500 y 3500 cm^{-1} . Para poder identificar la presencia y/o ausencia de cualquier grupo mineralógico, se tuvieron en cuenta los trabajos de Pérez, L (2007), Rianza, A. et al (1994), y Rojas, M. et al (2006).

El comportamiento típico de los sulfuros y óxidos en el IR-cercano se da entre las longitudes de onda comprendidos entre 300 y 1000 cm^{-1} (Pérez, L. 2007). Por lo general, estos 2 grupos mineralógicos deben mostrar una respuesta alta, es decir, valores altos de reflectancia (ubicados en las ordenadas del sistema cartesiano).

De otro lado, el cuarzo puede ser plenamente identificado dentro del rango de longitud de 1000 y 1500 cm^{-1} (Rojas, M. et al 2006). Al igual que en los óxidos y los sulfuros, el cuarzo es un mineral que se caracteriza por tener valores altos de reflectancia. Este caso es inverso al de la muscovita (Riaza, A. et al 1994), en donde esta fase cristalina se puede identificar entre las longitudes de onda comprendidas entre 1400 y 2200 cm^{-1} , solo que presenta un comportamiento pobre en el difractograma. Los carbonatos pueden ser identificados en un amplio rango de longitud de onda (desde 750 hasta 3500 cm^{-1}). Su comportamiento se asemeja al del cuarzo, y siempre debe ser mayor al de las micas (Riaza, A. et al 1994).

Si bien es cierto que esta técnica constituye una herramienta fundamental en la caracterización geoquímica de cualquier tipo de roca, el empleo de difractogramas de IR-Cercano no es competente para cuantificar las fases cristalinas que se puedan tener. Por tal motivo se necesitó de análisis complementarios, como los de Difracción de Rayos X y Fluorescencia de Rayos X, los cuales se muestran a continuación.

3.2.4 Análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas a través de DRX

La segunda prueba geoquímica empleada en la fase de caracterización del material de partida, corresponde a un análisis mineralógico a través de Difracción de Rayos X. Este ensayo fue realizado como una prueba complementaria a la ya elaborada petrografía del neis cuarzo-feldespático con silicificación (tanto en muestra de mano, como en sección delgada), y del análisis mineralógico mediante espectroscopia de IR-Cercano.

Esta técnica analítica constituyó una fase importante dentro de la investigación, ya que fue posible conocer -tanto cualitativa como cuantitativamente-, cada una de las fases cristalinas y amorfas dentro del neis cuarzo-feldespático con silicificación. Este análisis fue realizado en el Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Escuela de Química en la Universidad Industrial de Santander. Los resultados de esta prueba se muestran a continuación:

Tabla 3. Identificación de las principales fases cristalinas y amorfas dentro de la muestra EW-1. (Cortesía: José Antonio Henao Martínez, Laboratorio de Rayos X-UIS)

	FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE	CUANTITATIVO
Cristalinos	Si O ₂	010-85-0794	Cuarzo	52.9 % (D.E = 0.6)
	Fe S ₂	010-71-1680	Pirita	6.0 % (D.E = 0.2)
	K (Al ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆)	010-72-1630	Alunita	6.1 % (D.E = 0.2)
	Fe O (OH)	010-75-5065	Goetita	4.1 % (D.E = 0.1)
	Ti O ₂	010-73-1765	Rutilo	0.7 % (D.E = 0.1)
	Fe ₂ O ₃	010-71-5088	Hematita	1.2 % (D.E = 0.1)
	Ca (CO ₃)	010-86-2342	Calcita	1.0 % (D.E = 0.1)
	Ca Mg (CO ₃) ₂	000-36-0426	Dolomita	0.9 % (D.E = 0.1)
	K Al ₂ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂	000-58-2034	Moscovita	12.9 % (D.E = 0.4)
	Na ₈ (Al ₆ Si ₆ O ₂₄) Cl ₂	010-74-3650	Sodalita	0.9 % (D.E = 0.1)
Total cristalinos				86.7 %
Amorfos y otros				13.3 %

En términos generales, se evidenció una predominancia composicional de cuarzo (52,9%), muscovita (12,9%), pirita (6%), alunita (6,1%) y goetita (4,1%). Las evidencias petrográficas, como por ejemplo la estructura vesicular en la muestra de mano (vuggy quartz), asociadas a la presencia de la fase cristalina alunita (mineral típico de un depósito de alta sulfuración), contemplan unas implicaciones metalogenéticas de la Mina La Baja en el Distrito de California, Santander. Es muy probable que nos encontremos en un sistema epitermal de alta sulfuración, en una zona comprendida entre la alteración hidrotermal argílica avanzada (cuarzo-alunita), y la alteración silíceá lixiviada (cuarzo tipo vuggy). El modelo de Depósitos de Oro en los Sistemas Epitermales de Hedenquist, J.W et al., (2000) establece que estas alteraciones hidrotermales se dan en ambientes de profundidad somera (< 500 m de profundidad), en donde hay interacción de fluidos ácidos ascendentes de origen magmático y de aguas meteóricas superficiales. La ubicación del neis cuarzo-feldespático en el arreglo general de un sistema epitermal de alta sulfuración se ve en la siguiente figura:

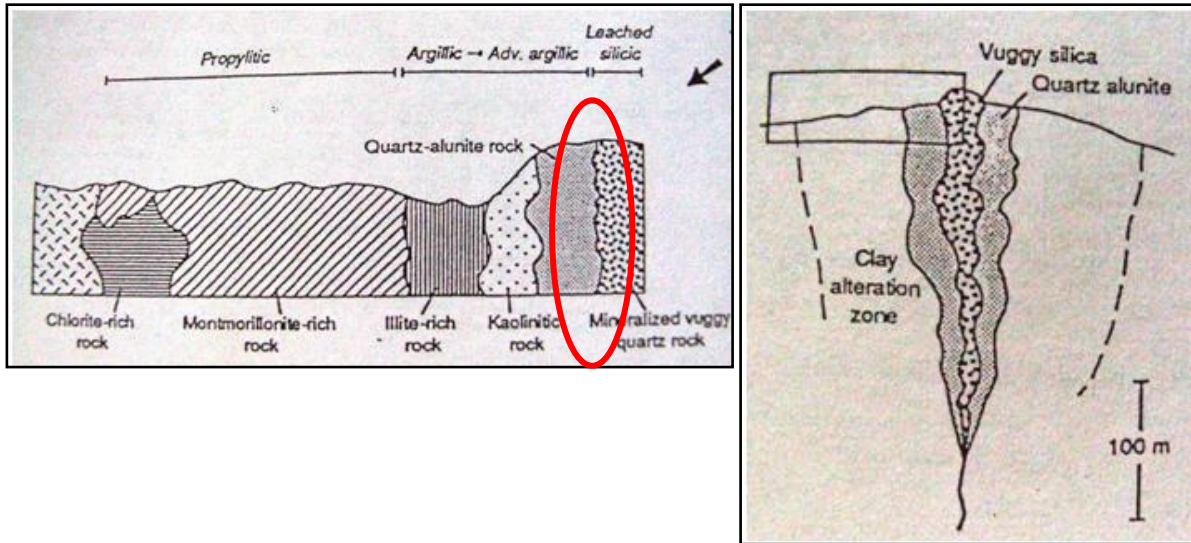


Figura 19. Arreglo típico de un Sistema Hidrotermal de Alta Sulfuración. (Fuente: Hedenquist, 2000)

Las fases cristalinas que fueron identificadas en el análisis de Espectroscopia de IR-Cercano como sulfuros y óxidos, corresponderían a pirita, goetita, rutilo y hematita. Las que fueron interpretadas como carbonatos corresponden a calcita y dolomita. Llama la atención que en este ensayo no fueron identificadas las fases cristalinas de plagioclasa y feldespato potásico, y que por el contrario se haya cuantificado la sodalita (feldespatoide). Es probable que la naturaleza físil de dichas fases haya tenido una consecuencia contraproducente en ese sentido.

El difractograma obtenido en el análisis por Difracción de Rayos X (Figura 20), es coherente a la cuantificación de fases cristalinas, en donde se aprecia la predominancia de las fases cristalinas de cuarzo (color verde oscuro), muscovita (color morado oscuro), pirita (color anaranjado claro), alunita (color azul oscuro), y goetita (color azul claro).

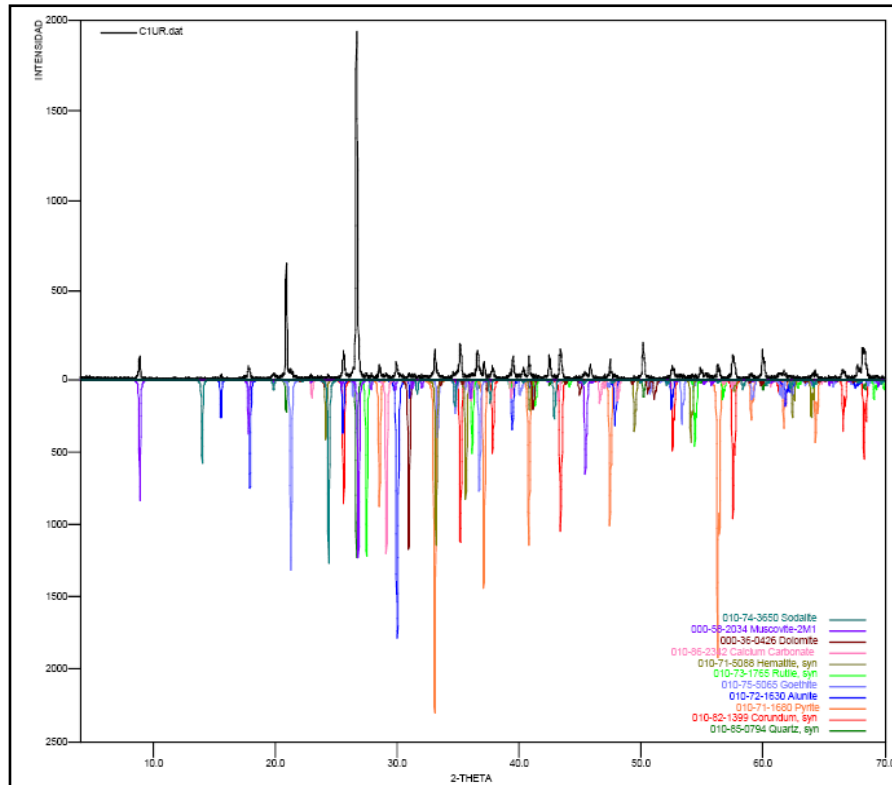


Figura 20. Análisis cualitativo a través de Difracción de Rayos X de las principales fases cristalinas presentes en la muestra EW-1. (Cortesía José Antonio Henao Martínez, Laboratorio de Rayos X- UIS)

3.2.5 Análisis de compuestos mayores a través de FRX

El último ensayo analítico empleado en la caracterización mineralógica y geoquímica del neis cuarzo-feldespático con silicificación fue de Fluorescencia de Rayos X. Si bien es cierto que ya se tenía el conocimiento cualitativo y cuantitativo de cada una de las fases cristalinas, el resultado de esta prueba pudo corroborar el éxito del proceso de geopolimerización que se estudió. Este análisis fue realizado por el Químico Msc Mario Alberto Macías López, en la ciudad de Bucaramanga, Santander.

Los resultados obtenidos de este ensayo se muestran a continuación:

Group :		MINERALES-5u					
Sample :		colanocianurada					
Layer Info	Analyte	Result		(Std. Dev.)	Proc.-Calc.	Line	Intensity
1	Layer1						
1	Layer	5.000	um	(-----)	Fix	-----	-----
1	Elem. C3H6	100.000	%	(-----)	Fix	-----	-----

B	Base						
2	Elem. SiO2	61.815	%	(0.133)	Quant.-FP	SiKa	19.790
2	Elem. S03	14.011	%	(0.045)	Quant.-FP	S Ka	9.097
2	Elem. Fe2O3	11.186	%	(0.022)	Quant.-FP	FeKa	184.022
2	Elem. Al2O3	9.293	%	(0.077)	Quant.-FP	AlKa	1.556
2	Elem. K2O	1.936	%	(0.016)	Quant.-FP	K Ka	1.554
2	Elem. TiO2	0.652	%	(0.012)	Quant.-FP	TiKa	3.018
2	Elem. P2O5	0.564	%	(0.025)	Quant.-FP	P Ka	0.190
2	Elem. MgO	0.131	%	(0.051)	Quant.-FP	MgKa	0.009
2	Elem. CaO	0.091	%	(0.006)	Quant.-FP	CaKa	0.089
2	Elem. PbO	0.081	%	(0.002)	Quant.-FP	PbLb1	2.602
2	Elem. ZnO	0.066	%	(0.002)	Quant.-FP	ZnKa	2.333
2	Elem. CuO	0.064	%	(0.002)	Quant.-FP	CuKa	1.852
2	Elem. SrO	0.039	%	(0.001)	Quant.-FP	SrKa	4.325
2	Elem. Cr2O3	0.026	%	(0.004)	Quant.-FP	CrKa	0.262
2	Elem. As2O3	0.020	%	(0.001)	Quant.-FP	AsKa	1.129
2	Elem. ZrO2	0.011	%	(0.001)	Quant.-FP	ZrKa	1.326
2	Elem. MoO3	0.006	%	(0.001)	Quant.-FP	MoKa	0.649
2	Elem. Rb2O	0.004	%	(0.000)	Quant.-FP	RbKa	0.423
2	Elem. Y2O3	0.004	%	(0.000)	Quant.-FP	Y Ka	0.417

Figura 21. Cuantificación porcentual de compuestos mayores en el neis cuarzo-feldespático silificado. (Cortesía: Mario Alberto Macías López)

La naturaleza silicatada del neis cuarzo-feldespático con silicificación es justificada en la absoluta predominancia del compuesto SiO₂ (61,8%). Si bien es cierto que los procesos de geopolimerización se dan con éxito en la gran mayoría de los materiales alumino-silicatados (Davidovits, J. 1993), la relación SiO₂/Al₂O₃ es un condicionante de típico geoquímico que debe ser tenido en cuenta a la hora de medir el desempeño y durabilidad de cementos inorgánicos alternativos al cemento convencional portland (Duxson, P., et al 2007).

En nuestro caso, la relación de SiO₂/Al₂O₃ fue igual a 6,6. De acuerdo a Duxson et al (2005), nos encontrábamos por fuera del rango de éxito del proceso de geopolimerización (3,0 – 3,8 aproximadamente). Sin embargo el material cementante geopolimérico sintetizado a partir del residuo minero que se utilizó, mostró unas propiedades de resistencia mecánica que se encuentran muy por encima de los valores que se obtienen cuando se utiliza el cemento portland ordinario como material de partida. Todo esto se verá más adelante con más detalle.

3.2.6 Descripción Mineralógica y Textural del agregado

Para llevar a cabo la descripción macroscópica del agregado empleado en la síntesis geopolimérica, se utilizó la metodología propuesta en las guías de laboratorio de Cruz Guevara, L.E y Caballero, V.M (2008).

La muestra EW-2 corresponde a una arena no consolidada del Río Chicamocha del Departamento de Santander. Este material silisiclástico fue recogido en el Km 12 sobre la vía Piedecuesta – Aratoca en el caudal de dicho río.

Código de la muestra: EW-2

DESCRIPCIÓN TEXTURAL

Tamaño de grano: 1-1,19 mm aproximadamente. La arena que se analizó y que se utilizó en la síntesis geopolimérica fue tamizada en la malla estándar No. 16. La clase de tamaño de grano Wentworth es Arena muy gruesa- Lower (Tabla 4)

Tabla 4. Tabla de Tamaños de grano Estándar Wentworth. (Fuente: Modificado de Cruz Guevara y Caballero, 2008).

No de malla para tamiz U.S. estandar	Milímetros (mm)	Micrones (μ)	Phi (Φ)	Clase de tamaño Wentworth	Clase Mayor	Una vez Litificado el sedimento
10	2.0		-1			
12	1.68		-0.75	Upper	ARENA	ARENISCA
14	1.41		-0.5	Arena muy gruesa		
16	1.19		-0.25	Lower		
18	1	1.0	0.0			
20	0.84		0.25	Upper		
25	0.71		0.5	Arena gruesa		
30	0.59		0.75	Lower		
35	½	0.5	1			
40	0.42	420	1.25	Upper		
45	0.35	350	1.5	Arena media		
50	0.3	300	1.75	Lower		
60	¼	0.25	2.0			
70	0.21	210	2.25	Upper		
80	0.177	177	2.5	Arena fina		
100	0.149	149	2.75	Lower		
120	1/8	0.125	3.0			
140	0.105	105	3.25	Upper		
170	0.088	88	3.5	Arena muy fina		
200	0.074	74	3.75	Lower		
230	1/16	0.0625	4.0			

Forma de las partículas: Predominaron las formas no esféricas sub-angulares a sub-redondeadas. Del mismo modo, pero en menor proporción, se encontraron partículas esféricas sub-angulares (Figura 22 y Figura 26).

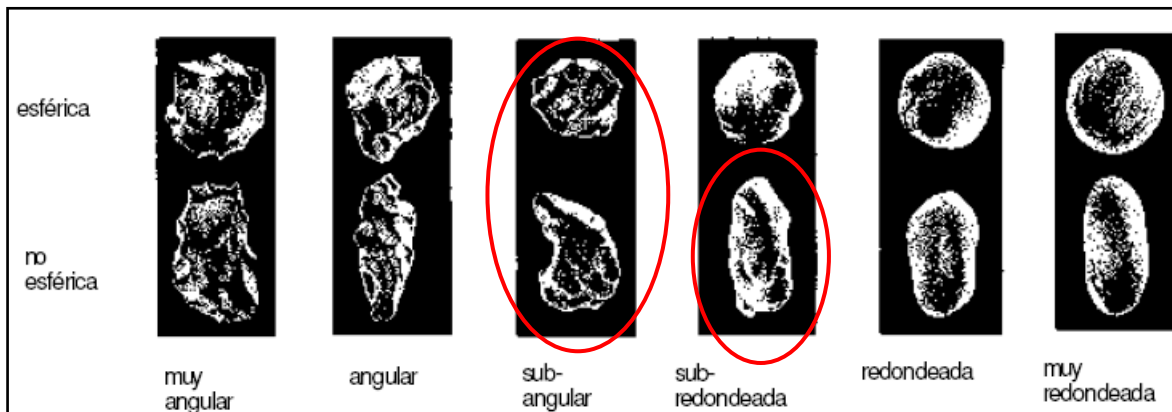


Figura 22. Términos de grado de redondeamiento y esfericidad de las partículas según Powers (1953). (Fuente: Cruz Guevara y Caballero, 2008).

Calibrado: Como se trabajó con un único tamaño de grano (1,19 mm), el agregado se encontraba bien calibrado (Figura 23 y Figura 27)

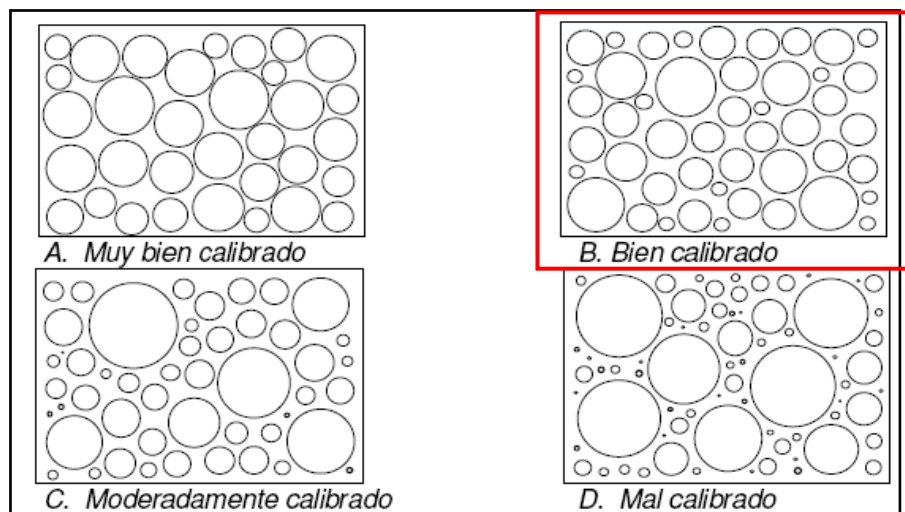


Figura 23. Imágenes de calibrado de las partículas Pettijhon, en Boggs, Jr. (1987). (Fuente: Cruz Guevara y Caballero, 2008).

Empaquetamiento: No se pudo abarcar este aspecto textural por tratarse de un material no consolidado.

Fábrica (armazón, matriz, cemento, poros): No se pudo abarcar cada uno de estos aspectos texturales por tratarse de un material no consolidado.

Contacto entre las partículas: No se pudo abarcar este aspecto textural por tratarse de un material no consolidado.

CLASIFICACIÓN TEXTURAL DEL SEDIMENTO:

Arena muy gruesa-Lower (1,19 mm): 90%

Arena gruesa- Upper (1 mm): 10%

Clase Textural: S. Arena muy gruesa bien calibrada. (Figura 24)

Relación: 9:1. Por cada 9 partículas de arena muy gruesa-Lower, se tuvo 1 partícula de arena gruesa- Upper.

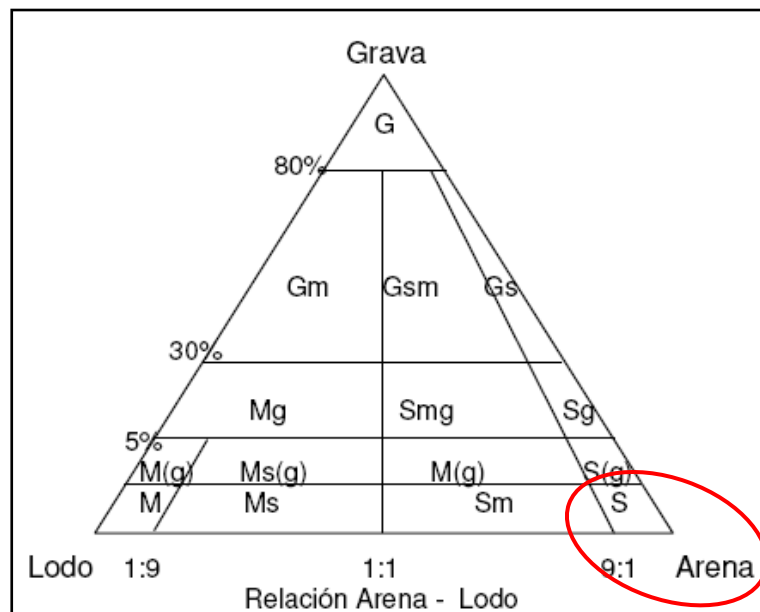


Figura 24. Diagrama triangular para la clasificación textural, por Folk (1974).
(Fuente: Cruz Guevara y Caballero, 2008).

Madurez textural del sedimento: No se pudo abarcar este aspecto porque se trabajó con un material que fue tamizado en la fase experimental.

Resumen de la muestra: Arena muy gruesa bien calibrada, constituida principalmente por partículas no esféricas sub-angulares a sub-redondeadas.

DESCRIPCIÓN COMPOSICIONAL

Una vez hecha la descripción textural, se prosiguió a realizar la descripción composicional del agregado. Nuevamente se utilizó la metodología propuesta en las guías de laboratorio de Cruz Guevara, L.E y Caballero, V.M (2008). Los resultados que se obtuvieron se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 5. Resumen de la descripción composicional de la muestra EW-2.

TAMAÑO DE LA PARTÍCULA	MINERAL	PORCENTAJE OBSERVADO (%)	PORCENTAJE RECALCULADO (%)
Arena muy gruesa- Lower (90%)	Cuarzo	25	26
	Feldespato Plagioclasa	35	37
	Feldespato Potásico	15	16
	Fragmentos Líticos	20	21
Arena gruesa- Upper (10%)	Muscovita	5	-

La clasificación de materiales terrígenos propuesto por Folk (1974) utiliza como base tres tipos de partículas abundantes: el cuarzo (Qtz), los feldespatos (Feld) y los fragmentos líticos (FR). Por esta razón, a la hora de emplear el diagrama triangular para la clasificación composicional de las arenas, se necesita el recalcu de estos tres materiales.

Los valores re-calculados que fueron llevados al diagrama triangular, ubicaron al agregado dentro del grupo de las arcosas (Figura 25). Integrando los criterios texturales y composicionales, el agregado estudiado resultó ser una arena arcósica muy gruesa bien calibrada.

Algunos detalles texturales y composicionales se pueden apreciar en las Figuras 26 y 27.

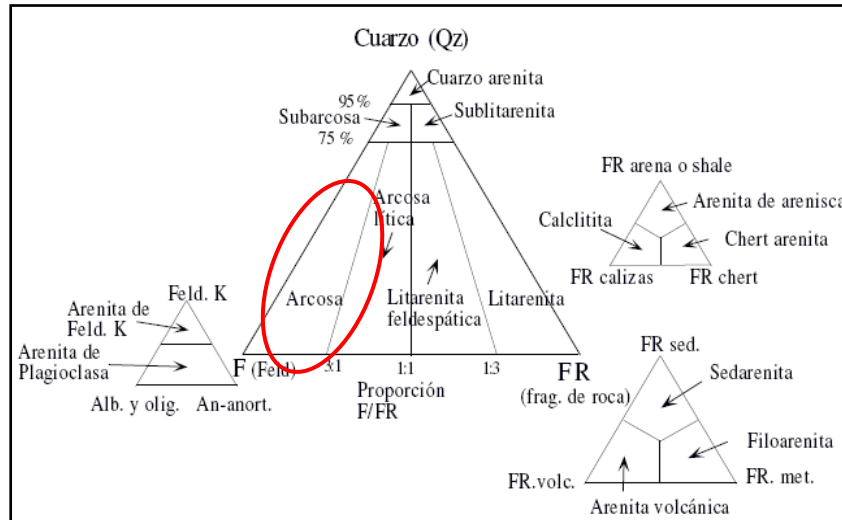


Figura 25. Diagrama triangular para la clasificación composicional de las areniscas propuesto por Folk (1974) (Fuente: Cruz Guevara y Caballero, 2008).

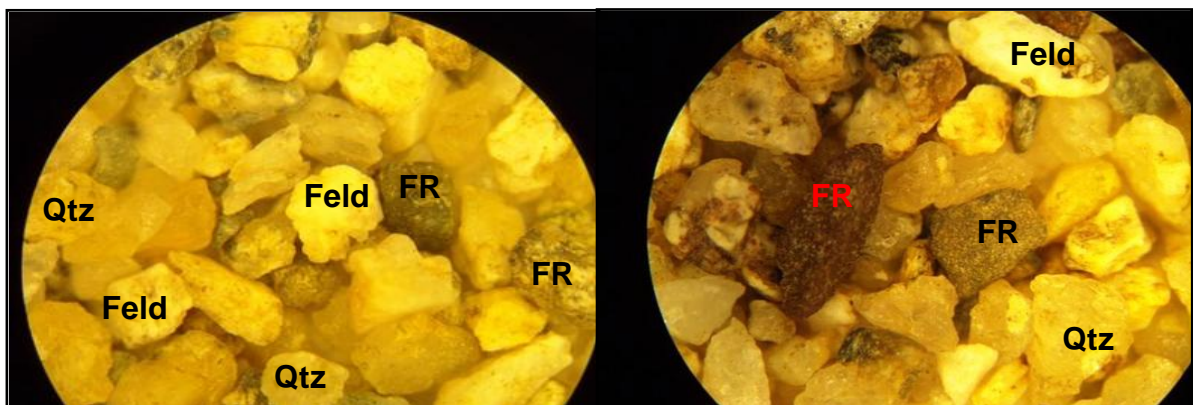


Figura 26. Detalle de los aspectos texturales. Izquierda: Predominio de partículas esféricas y no esféricas sub-angulares. Derecha: Predominio de partículas no esféricas sub-redondeadas.

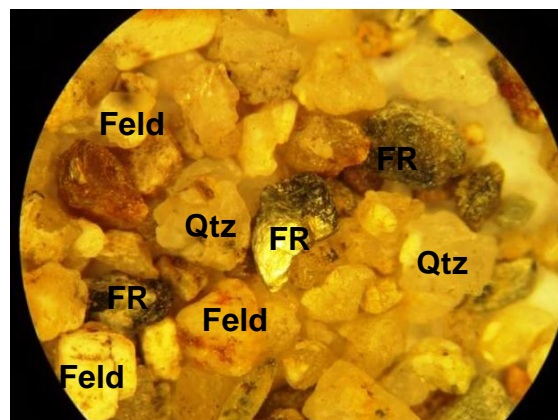


Figura 27. Detalle de los materiales vistos en la descripción composicional del agregado.

3.2.7 Análisis mineralógico mediante Espectroscopia de IR-Cercano

Al igual que en la caracterización del neis cuarzo-feldespático silicificado, el agregado fue sometido a un análisis de espectroscopia de IR-Cercano. Este examen también se llevó a cabo en el Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular de la Escuela de Química en la Universidad Industrial de Santander. El resultado obtenido en esta prueba puede ser visto en la Figura 28.

Los diferentes grupos de compuestos mayores que se pudieron identificar se encuentran dentro del rango de longitud de onda comprendido entre 800 y 3800 cm^{-1} . Al igual que en el anterior análisis, se tuvo en cuenta los trabajos de Pérez, L (2007), Riaza, A. et al (1994), y Rojas, M. et al (2006), al momento de realizar la interpretación.

Ya enterados del comportamiento típico del cuarzo y de la muscovita (rango de longitud de onda entre 1000 y 1500 cm^{-1} y altas reflectancias para el primero, mientras que por el otro lado, rango de longitud de onda entre 1400 y 2200 cm^{-1} y bajos valores de reflectancia, para el segundo), la tarea se encaminó a identificar la presencia de las fases cristalinas de feldespatos y fragmentos líticos.

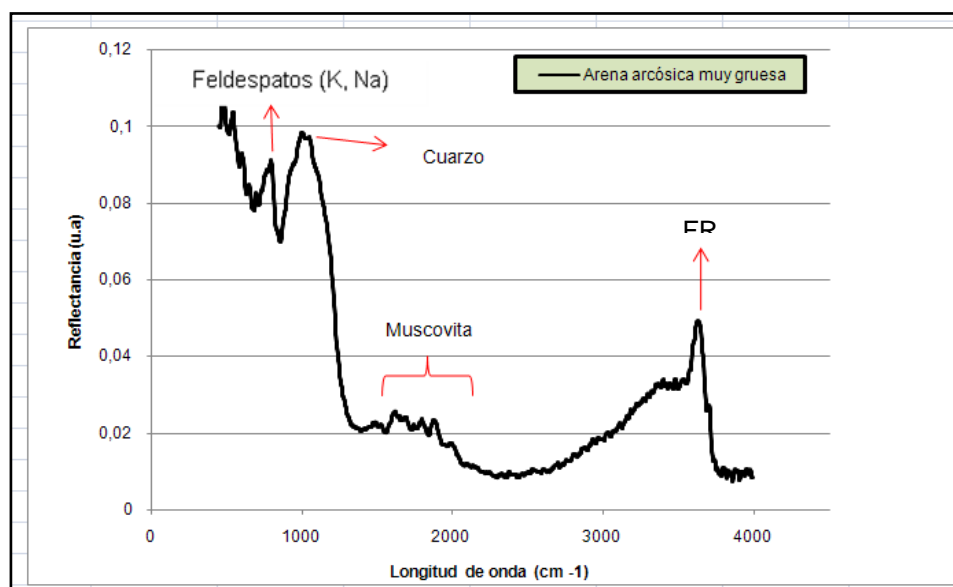


Figura 28. Análisis de IR-Cercano para la muestra EW-2. (Cortesía: Enrique Mejía Ospino, Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular-UIS)

Para el caso de los feldespatos (incluyendo las 2 familias, tanto plagioclasas como los potásicos), se sabía que estos presentan un comportamiento similar al del cuarzo (Rojas, M. et al 2006). No obstante, una de las formas de diferenciarlos es

que los feldespatos se encontraban dentro de un rango de longitud de onda menor. En ese orden de ideas, se tuvo que los feldespatos se encontraban entre 800 y 900 cm^{-1} de acuerdo a la Figura 28.

Los fragmentos líticos pueden resultar un caso particular debido a la dificultad que presentan a la hora de ser identificados. Riaza, A. et al (1994), establece que para identificar cualquier tipo de roca en el espectro de IR-Cercano, se necesita hacer un énfasis especial en la composición mineralógica de la muestra analizada. Cuando se intentó hacer un detalle de la naturaleza del fragmento lítico en el agregado, se encontró una gran diversidad de material (fragmentos de esquistos, cherts, rocas ígneas, entre otras). Esto generó una dificultad que solo fue sobrellevada en el momento de interpretar el comportamiento atípico en la longitud de onda de 3800 cm^{-1} como propio de los líticos en el agregado.

Una vez interpretado el difractograma del IR-Cercano, se realizaron análisis de Difracción de Rayos X y de Fluorescencia de Rayos X. Estas pruebas se hicieron con la finalidad de tener una certeza mayor sobre la posible heterogeneidad mineralógica del agregado.

3.2.8 Análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas a través de DRX

Al igual que en el caso del neis cuarzo-feldespático con silificación, las diferentes fases cristalinas fueron cualificadas y cuantificadas a través de una prueba de Difracción de Rayos X. Del mismo modo, este análisis se llevó a cabo en el Laboratorio de Difracción de Rayos X de la escuela de Química en la Universidad Industrial de Santander.

Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 6. Identificación de las principales fases cristalinas y amorfas dentro de la muestra EW-2. (Cortesía: José Antonio Henao Martínez, Laboratorio de Difracción de Rayos X-UIS)

	FASE	No. TARJETA PDF-2	NOMBRE	CUANTITATIVO
Cristalinos	Si O_2	000-33-1161	Cuarzo	19.1 % (D.E = 0.2)
	$(\text{Na}_{0.98} \text{Ca}_{0.02}) (\text{Al Si}_3 \text{O}_8)$	010-70-3752	Albita	30.7 % (D.E = 0.1)
	$\text{K} (\text{Al Si}_3 \text{O}_8)$	010-76-0825	Microclina	18.7 % (D.E = 0.2)
	$(\text{Fe}, \text{Al}) \text{P O}_4 \cdot 3 \text{H}_2 \text{O}$	000-22-0339	Koninckita	-
	$\text{Mg}_3 \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2$	010-74-1732	Vermiculita	0.7 % (D.E = 0.1)
	$\text{Ca} (\text{CO}_3)$	010-83-0578	Calcita	N.C
	$\text{K Al}_2 (\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2$	000-58-2037	Moscovita	13.0 % (D.E = 0.2)
	$(\text{Na}, \text{Ca})_{0.3} (\text{Al}, \text{Mg})_2 \text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot X \text{H}_2 \text{O}$	000-03-0010	Montmorillonita	0.2 % (D.E = 0.1)
	$(\text{Na}, \text{Ca})_{0.3} \text{Fe}_2 (\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot X \text{H}_2 \text{O}$	000-58-2027	Nontronita	-
	$(\text{Mg}_{2.98} \text{Fe}_{1.55} \text{Fe}_{1.36} \text{Al}_{1.275}) (\text{Si}_{2.622} \text{Al}_{1.376} \text{O}_{10}) (\text{OH})_8$	010-79-1270	Clinocloro	6.3 % (D.E = 0.1)
Total cristalinos				88.7 %
Amorfos y otros				11.3 %

La aparente homogeneidad mineralógica de la arena arcósica, fue contra-argumentada con el análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalina, el cual mostró un grupo de minerales que no pudo ser visto en la descripción macroscópica. Llama la atención la presencia de la fase cristalina de clinocloro (6.3%), pues es sabido que este mineral es típico de algunas rocas metamórficas, como por ejemplo de pizarras cloríticas. Este porcentaje estaría asociado al alto contenido porcentual de fragmentos líticos encontrados en el agregado, teniendo en cuenta que este se constituía principalmente de relictos de rocas ígneas y metamórficas.

El análisis por Difracción de Rayos X también sirvió para poder concretar el tipo de feldespato plagioclasa y potásico que se estaba estudiando. Para el caso de los primeros, se tiene que el tipo de plagioclasa presente en la muestra es la albita (30,7%), un tipo de feldespato que se caracteriza –entre otras cosas-, por presentar una composición química rica en sodio. De otro lado, el tipo de feldespato potásico resultó ser microclina (18.7%), un mineral que es semejante en apariencia física a la ortoclasa.

El difractograma obtenido en la prueba de Difracción de Rayos X es igualmente coherente a la cualificación y cuantificación de fases cristalinas (Figura 29)

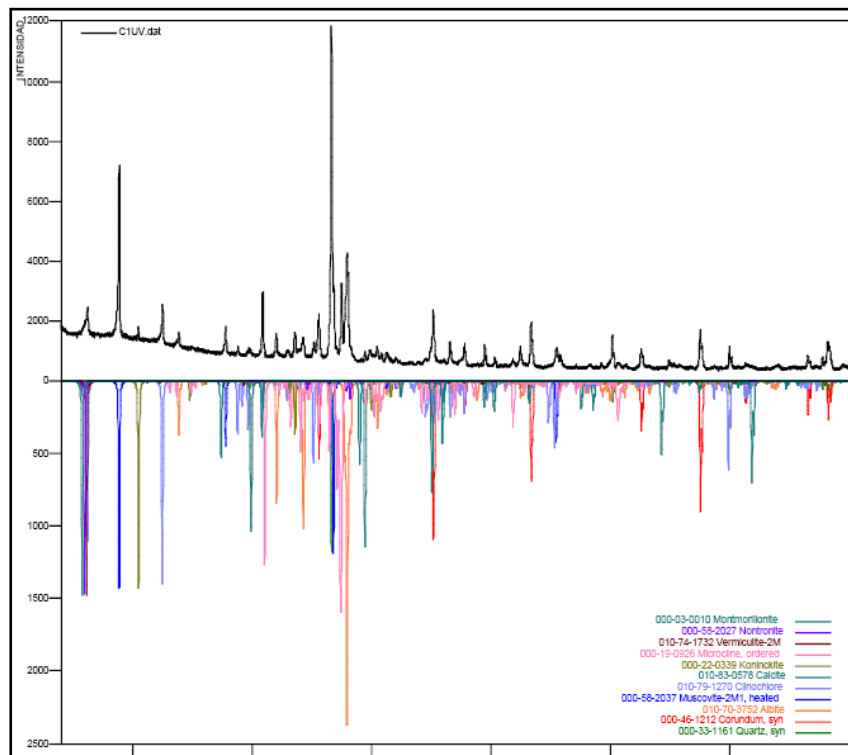


Figura 29. Análisis cualitativo a través de Difracción de Rayos X de las principales fases cristalinas presentes en la muestra EW-2. (Cortesía José Antonio Henao Martínez, Laboratorio de Difracción de Rayos X-UIS)

Si bien es cierto que la naturaleza alumino-silicatada del agregado estuvo garantizada en este análisis, se realizó una prueba de Fluorescencia de Rayos X a la muestra EW-2 con el objetivo de verificar esta presunción.

3.2.9 Análisis de compuestos mayores a través de FRX

El condicionante de tipo geoquímico propuesto por Dusxon et al (2005) para garantizar el éxito de la reacción de geopolimerización solo es posible a través del conocimiento exacto de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Se realizó un análisis de Fluorescencia de Rayos X con el objetivo de conocer la composición porcentual de los compuestos mayores, partiendo del hecho de que ya se tenía claro que en el agregado se encontraban algunos minerales alumino-silicatados. Esta prueba fue realizada nuevamente por el Químico M. Sc Mario Alberto Macías López, en la ciudad de Bucaramanga, Santander. Los resultados se muestran en la siguiente figura:

Group : MINERALES-5u						
Sample : Agregado						
Layer Info	Analyte	Result	(Std. Dev.)	Proc.-Calc.	Line	Intensity
1	Layer1					
1	Layer	5.000	um	(-----) Fix	-----	-----
1	Elem. C3H6	100.000	%	(-----) Fix	-----	-----

B	Base					
2	Elem. SiO2	68.055	%	(0.121) Quant.-FP	SiKa	20.014
2	Elem. Al2O3	18.664	%	(0.086) Quant.-FP	AlKa	3.202
2	Elem. K2O	4.078	%	(0.019) Quant.-FP	K Ka	3.242
2	Elem. Fe2O3	3.105	%	(0.011) Quant.-FP	FeKa	50.438
2	Elem. Na2O	2.196	%	(0.125) Quant.-FP	NaKa	0.045
2	Elem. CaO	1.839	%	(0.013) Quant.-FP	CaKa	1.676
2	Elem. MgO	1.182	%	(0.051) Quant.-FP	MgKa	0.084
2	Elem. TiO2	0.597	%	(0.012) Quant.-FP	TiKa	2.453
2	Elem. SO3	0.103	%	(0.007) Quant.-FP	S Ka	0.062
2	Elem. MnO	0.073	%	(0.003) Quant.-FP	MnKa	0.972
2	Elem. P2O5	0.039	%	(0.023) Quant.-FP	P Ka	0.012
2	Elem. SrO	0.031	%	(0.001) Quant.-FP	SrKa	4.478
2	Elem. ZrO2	0.017	%	(0.001) Quant.-FP	ZrKa	2.659
2	Elem. Rb2O	0.011	%	(0.000) Quant.-FP	RbKa	1.445
2	Elem. CuO	0.008	%	(0.001) Quant.-FP	CuKa	0.297
2	Elem. Y2O3	0.003	%	(0.000) Quant.-FP	Y Ka	0.385

Figura 30. Cuantificación porcentual de compuestos mayores en la arena arcósica. (Cortesía: Mario Alberto Macías López)

Como se puede apreciar, existió un predominio muy marcado de compuestos alumino-silicatados (SiO_2 68,0% y Al_2O_3 . 18,6%, respectivamente). Teniendo en cuenta que la relación entre estos dos compuestos fue de 3,6, la probabilidad de éxito en la reacción geopolimérica estuvo nuevamente sustentada como condicionante de tipo químico. Este valor se encuentra dentro del rango de éxito

en la reacción de geopolimerización propuesto por Dusxon et al (2005). Las futuras pruebas de desempeño y durabilidad de los geopolímeros mostrarían que estas relaciones químicas fueron importantes en el comportamiento de estos materiales alternativos.

3.3 MATERIALES Y EQUIPOS

Los materiales que fueron empleados en la síntesis geopolimérica se enumeran a continuación:

- ✓ Subproducto minero generado por la trituración del neis cuarzo-feldespático silicificado.
- ✓ Arena arcósica (agregado)
- ✓ Solución de Hidróxido de Sodio (NaOH), con concentración 8 M
- ✓ Solución de Hidróxido de Sodio (NaOH), con concentración 16 M
- ✓ Solución de Silicato de Sodio (Na_2SiO_3), con concentración 16 M
- ✓ Agua destilada
- ✓ Cemento Portland Tipo I, marca Holcim
- ✓ Aceite mineral

La cuantificación de estos materiales se hizo teniendo en cuenta la norma NTC 220. Esta norma establece que para la elaboración de 6 morteros de cemento, utilizando moldes de 50 mm de lado, las proporciones en masa deben ser de una parte de material cementante por 2,75 partes de agregado arenoso. De otro lado, la proporción de solución acuosa/material cementante debe ser 0,48. En la síntesis geopolimérica se trabajaron diferentes porcentajes de sustitución del cemento convencional por el material de partida (50%, 70%, 80%, 90%). La relación trabajada en la solución activante NaOH: Na_2SiO_3 fue 1:2. Teniendo en cuenta la norma NTC 220, los parámetros se muestran resumidos en la siguiente tabla:

Tabla 7. Cuantificación de los materiales según la norma NTC 220.

VALOR % DE SUSTITUCIÓN	RELACIÓN MP/CC (gr/gr)	AGREGADO (gr)	NAOH (8M) (ml)	NAOH (16M) (ml)	Na_2SiO_3 (8M) (ml)
50	250/250	1375	81	81	161
70	350/150	1375	81	81	161
80	400/100	1375	81	81	161
90	450/50	1375	81	81	161

MP/CC: Relación material de partida/cemento convencional

Las soluciones de NaOH y Na₂SiO₃ fueron adquiridas a nivel comercial a la empresa Conquímica S.A, ubicada en la Carrera 16 No.59- 70, Km 7 vía Girón, en Santander-Colombia. Las especificaciones técnicas se muestran en las siguientes tablas:

Tabla 8. Propiedades básicas de NaOH de nivel comercial

PROPIEDAD	VALOR CUALITATIVO/CUANTITATIVO
Fórmula Química	NaOH
pH	14
Olor	Inoloro
Color	Blanco
Peso molecular	40
Densidad	2,1 g/cm ³

Tabla 9. Propiedades químicas y físicas de Na₂SiO₃ suministrado por Conquímica S.A

PROPIEDAD	VALOR TÍPICO	VALOR DEL PRODUCTO
Fórmula Química	Na ₂ SiO ₃	
pH	14	12
Relación (SiO ₂ : Na ₂ O)	3,1	3,00 – 3,25
Densidad Baumé (° Be)	42	40,5 – 43,5
Óxido de Sodio (% p/p Na ₂ O)	9,27	8,76 – 9,86
Óxido de Sílice (% p/p SiO ₂)	28,74	27,39 – 30,27
Gravedad Específica	1,4078	1,4162

En los ensayos de desempeño y durabilidad se utilizaron 4 morteros en cada una de las pruebas. Esto se hizo con el propósito de poder sacar un promedio representativo del valor buscado. En total se sintetizaron 672 morteros, relación que se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 10. Número total de geopolímeros sintetizados en laboratorio

PRUEBA DE DESEMPEÑO Y DURABILIDAD	CANTIDAD DE PROBETAS DE GEOPOLÍMEROS EMPLEADOS	TOTALES
Resistencia a la compresión	128	128
Resistencia a ataque con ácidos	192	320
Resistencia a ataque con sulfatos	192	512
Resistencia a altas temperaturas	160	672

De otro lado, los equipos que se utilizaron en la síntesis fueron los siguientes:

- ✓ Moldes de 50 mm de lado para morteros
- ✓ Balanza digital
- ✓ Mezcladora
- ✓ Tamices de malla estándar No. 16, 120 y 200
- ✓ Compactador de madera
- ✓ Espátula
- ✓ Probeta de diferentes volúmenes (25 mL, 150 mL, 1000 mL, entre otros)
- ✓ Mufla digital
- ✓ Martillo

La síntesis geopolimérica se llevó a cabo en el Laboratorio de Arcillas de la Escuela de Geología, en la Universidad Industrial de Santander. Los equipos que fueron mencionados con anterioridad son propios de dicho laboratorio.

3.4 SÍNTESIS GEOPOLIMÉRICA A PARTIR DE SUBPRODUCTOS MINEROS

Una vez cuantificada las proporciones que se emplearon en la síntesis geopolimérica (Tabla 7), se prosiguió a una etapa de pre-tratamiento de los materiales. Esta etapa incluyó un lavado con agua destilada para intentar eliminar sales y elementos potencialmente contaminantes. Culminada esta parte, los materiales fueron secados a temperatura ambiente por un período de 3 días.

Cuando este plazo de tiempo se cumplió, el subproducto minero fue tamizado en la malla estándar No. 120 con el objetivo de tener un material lo suficientemente homogéneo, desde el punto de vista textural, al cemento convencional. Este

aspecto fue posteriormente justificado con un ensayo de finura, el cual se explica a continuación.

Teóricamente, la finura de cualquier tipo de material cementante influye en su velocidad de hidratación. Por tal motivo -mientras más fino sea el material-, mayor será su rapidez de hidratación, y por tanto, mayor el desarrollo de su resistencia mecánica (Norma Técnica NTC 226). Para poder llevar a cabo la determinación de la finura del material de partida, se pesaron 100 gramos de muestra que fueron tamizados a través de la malla estándar No. 200. Después se retiró del fondo el material que pudo pasar a través de dicha malla y se pesó. Los cálculos realizados se obtuvieron de las siguientes ecuaciones:

$$F = 100 - Rc$$

En donde,

F = Grado de finura

Rc = Residuo corregido

Para definir Rc , se empleó la siguiente ecuación:

$$Rc = \frac{Rs}{(100 + C)}$$

En donde,

Rs = Residuo retenido en el tamiz 200

C = Factor de corrección del tamiz

En nuestro caso, el factor de corrección del tamiz (C) fue cero, mientras que el valor de residuo corregido fue de 0.65 g. Reemplazando estos valores en cada una de las expresiones se tuvo:

$$Rc = \frac{65}{(100)} = 0.65gr$$

$$F = 100 - 0.65$$

$$F = 99.35\%$$

El grado de finura del material de partida fue del 99.35%, un valor muy bien aceptado desde el punto de vista textural, teniendo en cuenta que este mismo procedimiento fue realizado al cemento portland ordinario encontrándose un grado de finura del 99.11%.

Cuando el grado de finura del triturado del neis cuarzo-feldespático silicificado fue finalmente estipulado, este fue nuevamente pesado, y posteriormente mezclado con el cemento portland ordinario Tipo I en cada una de las proporciones expuestas en la fase experimental.

A la mezcla anterior le fue agregada en primera instancia una solución alcalina, compuesta de una solución de NaOH (8M) y Na_2SiO_3 (16M) en proporción 1:2. Esta combinación fue homogenizada utilizando únicamente el fondo del tamizador hasta obtener una fase semi-acuosa. En este punto fue añadido el agregado arenoso, el cual había sido previamente tamizado en la malla estándar No. 16 y posteriormente pesado, sin dejar de mezclar de forma continua.

Se obtuvo una pasta cementante que fue vertida en los moldes de 50 mm de lado, teniendo en cuenta el procedimiento dado en la norma NTC 220. Los moldes habían sido previamente limpiados y engrasados con aceite mineral. La norma establecía que en primera instancia los moldes debían ser rellenos hasta el 50% de su capacidad; después de realizado esto se debían golpear 16 veces en sentido horario con el compactador de madera, para luego terminar de rellenos en su totalidad y compactarlos otras 16 veces en sentido contrario a la primera instancia.

Cuando todos los moldes estuvieron rellenos con la pasta cementante, se llevaron al tratamiento de curado en una mufla electrónica a 70°C durante 12 horas. Esta decisión experimental fue tomada teniendo en cuenta el trabajo de Jaarselvd (2002), en donde se dan los tiempos y temperaturas óptimas de curado para las reacciones de geopolimerización.

Finalizado el tratamiento térmico del geopolímero, se dispuso al desmolde y posterior almacenamiento del nuevo material sintetizado (Figura 31). El almacenamiento consistió en cubrir con una película de polietileno al geopolímero para tratar de aislarlo de la humedad y de otras condiciones externas perjudiciales al mismo. Todo este procedimiento se realizó de la misma forma cuando en la solución activante se cambió la concentración molar del hidróxido de sodio NaOH a (16M). Este cambio en la concentración tendría una consecuencia positiva e inmediata en las pruebas de resistencia mecánica.



Figura 31. Apariencia externa de GEW-50-8, una vez finalizado el tratamiento térmico.

Para poder diferenciar cada uno de los geopolímeros obtenidos, se utilizó el código GEW-%-8/16, en donde la G es geopolímero; EW el nombre de los autores del proyecto; % la proporción de material de partida y cemento convencional; 8/16 la concentración de solución de NaOH utilizado en la solución activante. Así por ejemplo, el geopolímero asignado con el código GEW-50-8, quiere decir que se trata de un geopolímero que fue sintetizado con el empleo de cemento portland ordinario tipo I en un 50%, y de subproducto minero en el restante 50%, activado alcalinamente con una solución de NaOH (8M) y de Na₂SiO₃ (16M).

Los pasos que se siguieron en la síntesis geopolimérica se pueden resumir en el siguiente esquema:

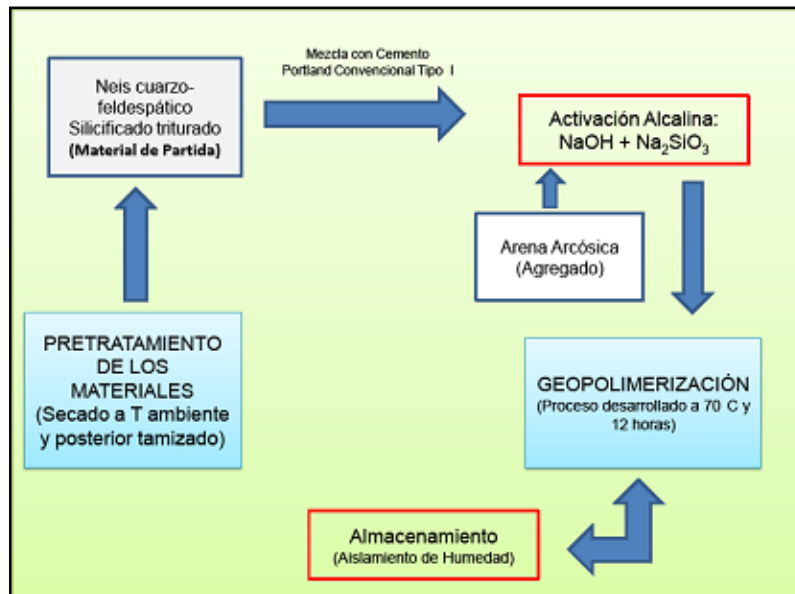


Figura 32. Resumen del procedimiento seguido en la síntesis de geopolímeros a base de subproductos de minería

Los morteros elaborados a base de Cemento portland ordinario Tipo I, fueron igualmente elaborados con el mismo procedimiento de la norma NTC 220.

3.5 ENSAYOS DE DESEMPEÑO Y DURABILIDAD DE LOS GEOPOLIMEROS

El comportamiento mecánico de los materiales sintetizados fue medido a través de los ensayos de resistencia a la compresión, resistencia a ataque con ácidos y sulfatos, y resistencia a altas temperaturas. En cada una de las pruebas el desempeño y durabilidad de los geopolímeros fue comparado con morteros realizados a base de cemento portland ordinario Tipo I.

3.5.1 Prueba de resistencia a la compresión

Este ensayo se realizó dejando cada uno de los geopolímeros a diferentes tiempos de almacenamiento. La película de polietileno pudo aislar completamente cada uno de los especímenes en los tiempos de curado de 7, 14, 21, y 28 días. En cada uno de esos tiempos se emplearon un total de 4 probetas de mortero con el propósito de sacar un promedio representativo de la prueba. El procedimiento realizado tuvo en cuenta la Norma Técnica NTC 220 Determinación de la resistencia de morteros de cemento hidráulico usando cubos de 50 mm de lado.

La prueba de resistencia a la compresión fue realizada en el Edificio Álvaro Beltrán Pinzón, de la escuela de Ingeniería Civil en la Universidad Industrial de Santander. Se empleó una máquina de ensayos universal tipo Shenck Trebel (Figura 33), en donde se pudo determinar la carga máxima total en N antes de que el geopolímero sufriera su fractura total.

Una vez conocido el valor de la carga máxima, se utilizó la siguiente fórmula de resistencia a la compresión expresada en MPa:

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

En donde

σ = resistencia a la compresión en MPa

F = máxima carga total en N

A = área de la superficie cargada, mm²



Figura 33. Máquina de ensayos universal tipo Shenck Trebel.

3.5.2 Prueba de resistencia a ataques con ácido

Este ensayo pretendía simular un escenario en donde el geopolímero estuviera expuesto a condiciones agresivas de tipo químico. Un ambiente lo suficientemente ácido puede tener efectos contraproducentes en la resistencia de un material determinado. La prueba de resistencia a ataques con ácido se desarrolló en el Laboratorio de Arcillas de la Escuela de Geología, en la Universidad Industrial de Santander.

Los ensayos fueron realizados en los geopolímeros que tenían los tiempos de curado de 28 días (la justificación de esta decisión se verá más adelante). No se tuvo en cuenta ningún tipo de norma debido a que no existe un procedimiento mundialmente aceptado. Se emplearon soluciones ácidas de HNO_3 y H_2SO_4 , dejando inmerso los especímenes en diferentes lapsos de tiempo (7, 28 y 56 días). Para poder mantener el pH ácido de estas soluciones, en la inmersión fueron empleadas unas cajas cerradas de plástico que las aislaban completamente de las condiciones ambientales externas. El contenido dentro de estas cajas fue cambiado periódicamente, aproximadamente cada 5 y 7 días, en donde se medía el pH. Los ácidos fueron adquiridos comercialmente en PROVEQUÍMICOS Y DISAORIENTE. En esta prueba se midió la pérdida progresiva de resistencia a la compresión del material geopolimérico.

3.5.3 Prueba de resistencia a ataques con sulfato

Para no dejar de lado la simulación completa de un ambiente potencialmente perjudicial para un material, se realizó de la misma forma una prueba de resistencia a ataques con sulfato. Un escenario de muy alta salinidad puede generar consecuencias negativas en las propiedades de un material cementante, en donde puede ocurrir expansión y posterior agrietamiento del material, una pérdida de masa o simplemente una desintegración. Estos efectos negativos pueden depender de números factores físicos (como por ejemplo la porosidad del material), ó de factores de tipo químico (la composición y pH del sulfato).

Para este ensayo se utilizaron soluciones de sulfato de sodio (Na_2SO_4), y de sulfato de magnesio (MgSO_4). Estas soluciones se obtuvieron de manera comercial en PROVEQUÍMICOS y DISMAPRIN. Al igual que en la prueba de resistencia a ataque con ácidos, este ensayo fue llevado a cabo en el Laboratorio de Arcillas de la Escuela de Geología, en la Universidad Industrial de Santander. El procedimiento realizado en esta prueba fue prácticamente el mismo. Los tiempos de inmersión (7, 28 y 56 días), así como la utilización de cajas de plástico para mantener la pureza de las soluciones, fueron estipulados con el mismo grado de importancia. También hay que decir en esta prueba se consideró el cambio progresivo en la capacidad de resistencia mecánica del material geopolimérico, una vez cumplido los tiempos de inmersión en los sulfatos.

3.5.4 Prueba de resistencia a altas temperaturas

Contemplando la posibilidad de emplear los cementos geopoliméricos en diferentes tipos de obras civiles en el largo plazo, se hizo necesario tener una prueba que contemplara el comportamiento de estos materiales cuando son expuestos a una situación en donde las temperaturas pueden llegar a ser altas (como por ejemplo, un incendio).

El ensayo consistió en crear un ambiente en donde la temperatura estuviera lo suficientemente elevada como para apreciar un cambio representativo en el espécimen. Al igual que en las pruebas de resistencia a ataques con ácidos y sulfatos, este ensayo se llevó a cabo en los geopolímeros que tuvieran una edad de curado de 28 días. Se emplearon diferentes rangos de temperatura (desde 200 °C hasta 1000 °C), en donde posteriormente se evaluaron una vez cumplida 2 horas de exposición a dichas condiciones. Para lograr un valor representativo del ensayo, se tuvo en cuenta el promedio de 4 probetas de mortero sometidos a esta prueba. La propiedad que se estudió para medir el comportamiento del material

sometido a altas temperaturas fue el cambio de su capacidad de resistencia a la compresión.

En la simulación de ambientes de altas temperaturas se empleó una mufla electrónica calibrada del edificio de Planta de Aceros adscrita a la Escuela de Ingeniería Metalúrgica, en la Universidad Industrial de Santander.

4. RESULTADOS E INTERPRETACIÓN

Los resultados que se obtuvieron sirvieron para medir la viabilidad del uso de los cementos geopoliméricos a base de subproductos de minería en el mediano y largo plazo. Especificadas cada uno de los procedimientos empleados en los ensayos en el capítulo anterior, esta parte de interpretación utilizó figuras y tablas que ayudan a evidenciar de manera más sencilla y esquemática los resultados obtenidos en estas pruebas. En cada una de estas se comparó el desempeño y la durabilidad de los geopolímeros con los morteros a base de Cemento portland ordinario Tipo I. A continuación se muestran los principales datos generados en la experimentación:

4.1 Prueba de resistencia a la compresión

Los valores de resistencia a la compresión a la cual fueron sometidos cada uno de los morteros sintetizados con la solución activante de NaOH (8M) y Na₂SiO₃ (16M) se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 11. Valores obtenidos en los geopolímeros sintetizados con solución de NaOH (8M)

DIAS DE CURADO	CPO (MPa)	GEW-50-8 (MPa)	GEW-70-8 (MPa)	GEW-80-8 (MPa)	GEW-90-8 (MPa)
7	17,9	10,6	16,1	24,4	28,2
14	22,6	20,1	27,5	37,2	36,4
21	23,0	28,4	33,8	39,6	40,7
28	25,2	34,1	36,7	42,1	44,9

Los valores de resistencia cambian notoriamente cuando en la síntesis geopolimérica la solución activante cambió su concentración de NaOH a 16M. Los resultados se ven en la siguiente tabla:

Tabla 12. Valores obtenidos en los geopolímeros sintetizados con solución de NaOH (16M)

DIAS DE CURADO	CPO (MPa)	GEW-50-16 (MPa)	GEW-70-16 (MPa)	GEW-80-16 (MPa)	GEW-90-16 (MPa)
7	17,9	13,5	18,2	26,7	31,5
14	22,6	23,4	30,7	38,9	39,9
21	23,0	31,1	37,1	41,2	44,8
28	25,2	36,2	40,3	44,8	49,7

Conocidos estos datos, el comportamiento de desempeño y durabilidad de los geopolímeros puede ser visto gráficamente en las siguientes figuras:

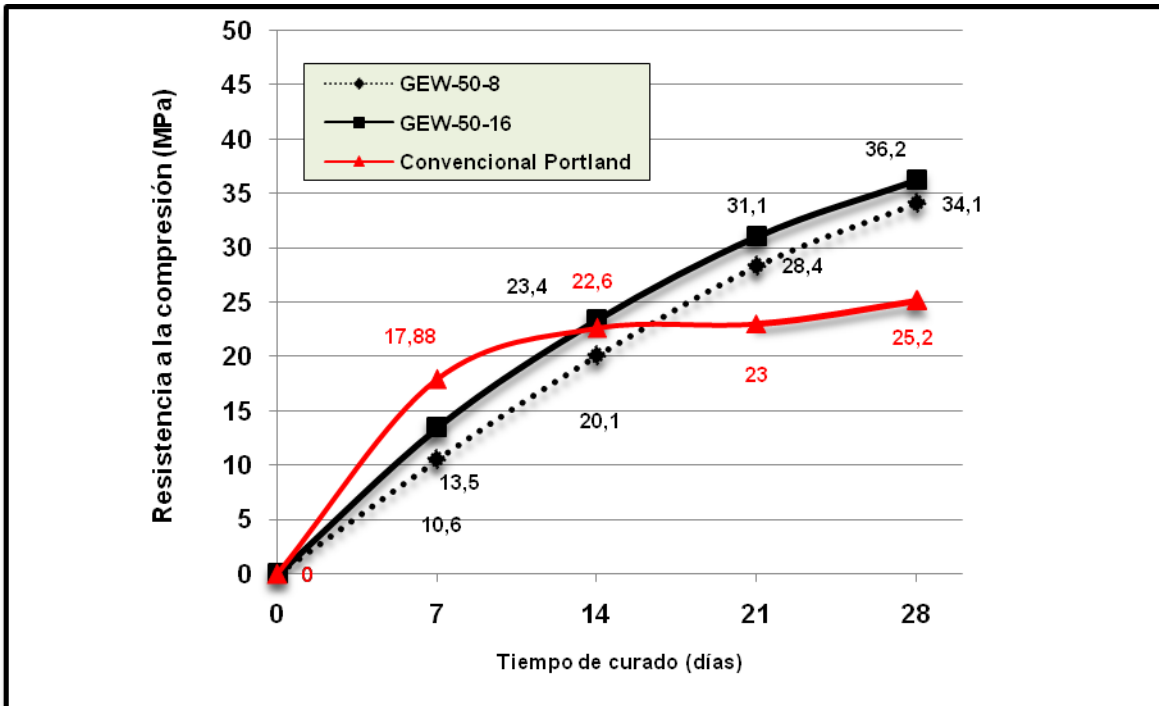


Figura 34. Comportamiento de los geopolímeros GEW-50-8 y GEW-50-16 a la prueba de resistencia a la compresión

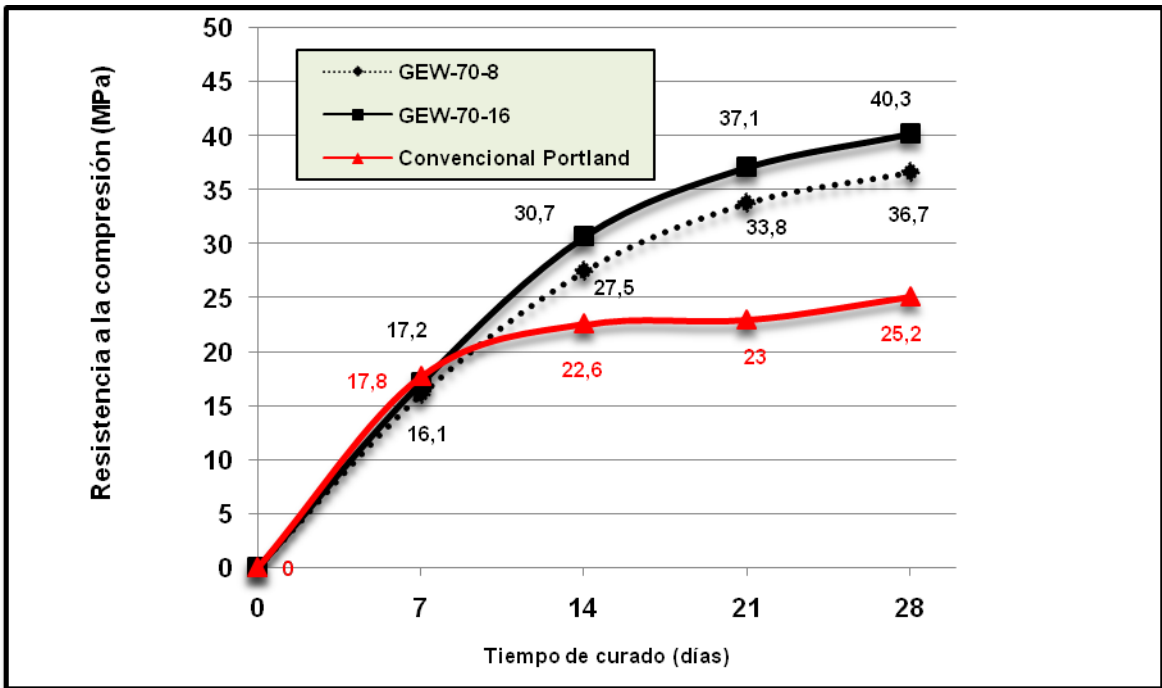


Figura 35. Comportamiento de los geopolímeros GEW-70-8 y GEW-50-16 a la prueba de resistencia a la compresión

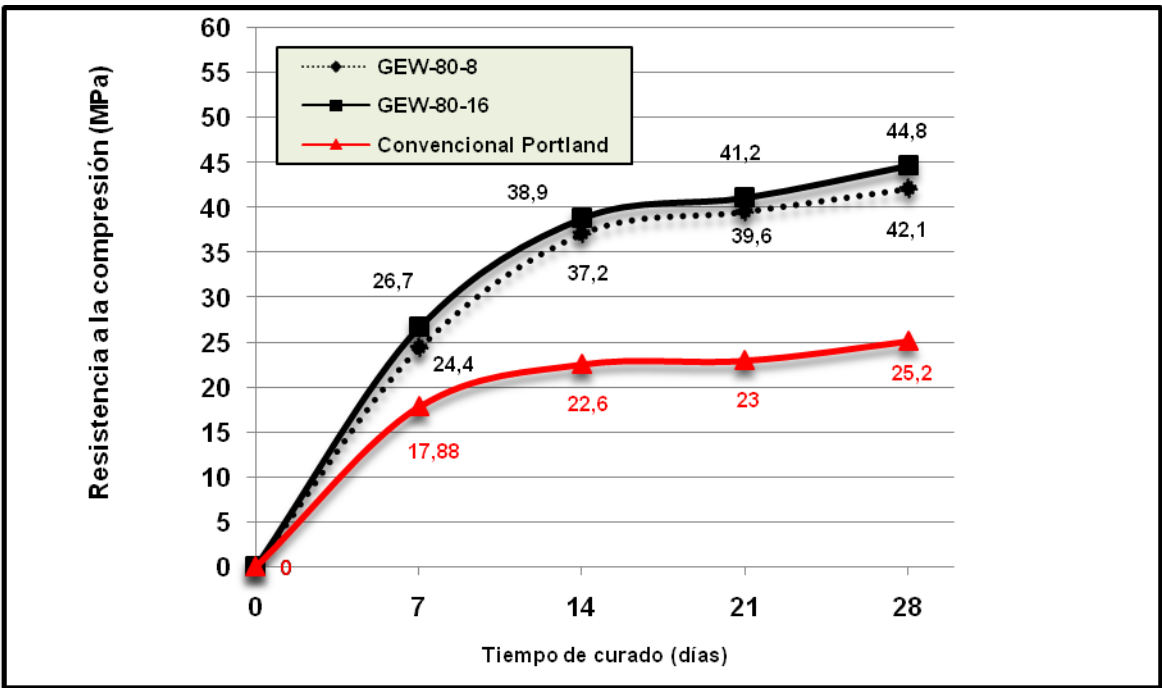


Figura 36. Comportamiento de los geopolímeros GEW-80-8 y GEW-80-16 a la prueba de resistencia a la compresión

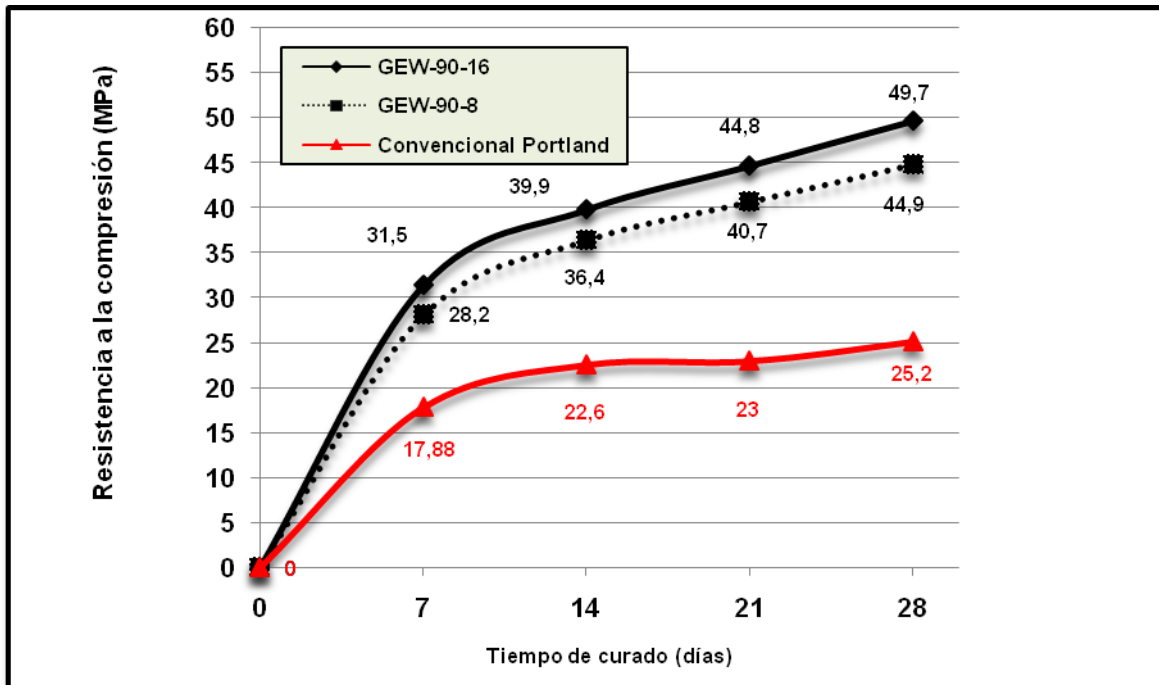


Figura 37. Comportamiento de los geopolímeros GEW-90-8 y GEW-90-16 a la prueba de resistencia a la compresión

Como se puede apreciar hay un condicionante de tipo químico que se encuentra controlando el desempeño de los geopolímeros sintetizados. Se pone en evidencia que cuando se aumentó la concentración de la solución de NaOH a 16M dentro de la solución activante, se logra un mejor desempeño de los especímenes en la prueba de resistencia a la compresión. Las probetas que siempre estuvieron por encima del cemento portland ordinario son aquellas en donde se empleó el material de partida como un sustituyente en un 80% y 90%, es decir, todos aquellos geopolímeros que se encuentran designados como GEW-80-8/16 y GEW-90-8/16. Este condicionante de tipo químico ya había sido estudiado por Wang et al (2005), comprobándose de esta manera que si se logra aumentar la concentración de uno de los componentes de la solución activante en un promedio de 4-12 molar, la reacción de geopolymerización ayudará a obtener materiales con mayor resistencia mecánica.

Si bien es cierto que los geopolímeros sintetizados que utilizaron el material de partida como sustituyente en un 50% y 70% (GEW-50-8/16 y GEW-70-8/16, respectivamente), presentan un desempeño menor en los primeros días de curado frente a los morteros realizados con una totalidad porcentual de cemento portland ordinario, su comportamiento es mucho mayor en el mediano y largo plazo cuando se logran unas edades de curado de 21 días -para el caso de los primeros-, y de 14 días para los segundos.

El fenómeno de mayor frecuencia en estos ensayos fue el fracturamiento frágil del geopolímero (Figura 38). No obstante, también hubo casos en donde la cohesión del material se mantuvo casi en su totalidad. Teniendo en cuenta que todos los geopolímeros fueron sintetizados en un mismo rango de tiempo y temperatura (12 horas de curado a 70°C), una de las principales causas de este hecho tendrían que ver en la manera en que los especímenes fueron colocados en la máquina de ensayos universal Shenck Trebel.

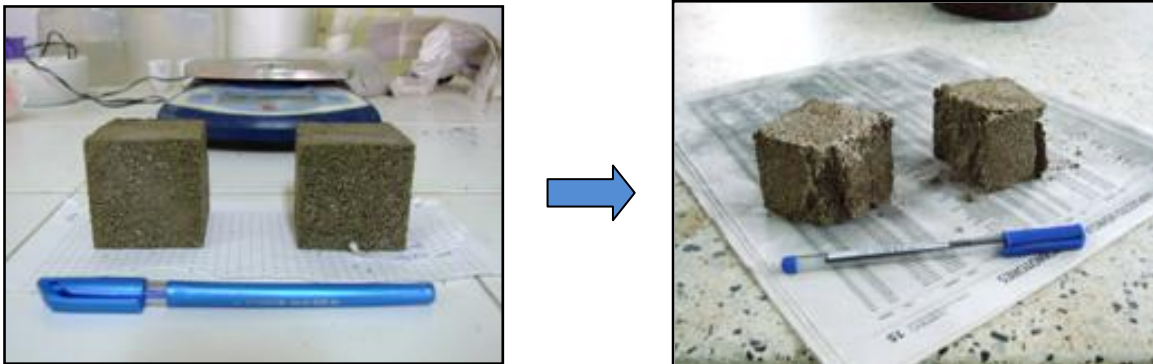


Figura 38. Fracturamiento frágil de geopolímero GEW-70-16 después de ser sometido a prueba de resistencia a la compresión.

El máximo valor alcanzado de resistencia a la compresión se dio a edades de curado de 28 días. Este motivo fue el principal argumento experimental para evaluar el desempeño y durabilidad de los geopolímeros en las otras pruebas de resistencia mecánica de los materiales, como es el caso de la prueba de resistencia a ataque con ácidos y sulfatos, y resistencia a las altas temperaturas. En términos generales, se puede decir que los geopolímeros presentan una resistencia a la compresión mayor a la de los morteros construidos a base de cemento portland ordinario.

4.2 Prueba de resistencia a ataques con ácidos

Una vez definido que los geopolímeros con edades de curado de 28 días iban a ser sometidos a las diferentes pruebas, se dispuso a realizar el ensayo que tenía que ver con la resistencia que estos materiales presentaban cuando se encontraran sumergidos en soluciones ácidas. La respuesta de los especímenes fue diferente y particular cuando se emplearon los 2 tipos de ácidos. Los tiempos de inmersión en dichas soluciones fueron de 7, 21 y 56 días. Cuando se empleó el ácido sulfúrico (H_2SO_4), los valores de resistencia a la compresión fueron los siguientes:

Tabla 13. Valores de resistencia a la compresión de probetas sumergidas en solución de H₂SO₄

DIAS DE INMERSIÓN	CPO (MPa)	GEW-50-8 (MPa)	GEW-70-8 (MPa)	GEW-80-8 (MPa)	GEW-90-8 (MPa)
7	27,1	26,4	27,9	37,3	41,7
28	20,7	22,7	24,3	28,8	34,4
56	16,2	20	22,8	22,6	27,1
DIAS DE INMERSIÓN	CPO (MPa)	GEW-50-16 (MPa)	GEW-70-16 (MPa)	GEW-80-16 (MPa)	GEW-90-16 (MPa)
7	27,1	30,7	35,7	39,6	44,6
28	20,7	27,2	28,4	31,1	35,2
56	16,2	25	24,9	28,7	32,9

De otro lado, cuando se empleó el ácido nítrico (HNO₃) en la prueba, los valores obtenidos de resistencia a la compresión fueron los siguientes:

Tabla 14. Valores de resistencia a la compresión de probetas sumergidas en solución de HNO₃

DIAS DE INMERSIÓN	CPO (MPa)	GEW-50-8 (MPa)	GEW-70-8 (MPa)	GEW-80-8 (MPa)	GEW-90-8 (MPa)
7	24,7	22,5	25,1	30,3	37,3
28	17,3	17,2	19,8	25,8	28,8
56	12,4	15	16,5	19,4	24,1
DIAS DE INMERSIÓN	CPO (MPa)	GEW-50-16 (MPa)	GEW-70-16 (MPa)	GEW-80-16 (MPa)	GEW-90-16 (MPa)
7	24,7	25,6	29,6	33,4	39,1
28	17,3	21,1	23,2	27,9	32,4
56	12,4	17,8	19,1	22,1	29

El comportamiento de los geopolímeros sometidos a este ensayo en soluciones ácidas, pudo ser representado gráficamente las siguientes figuras:

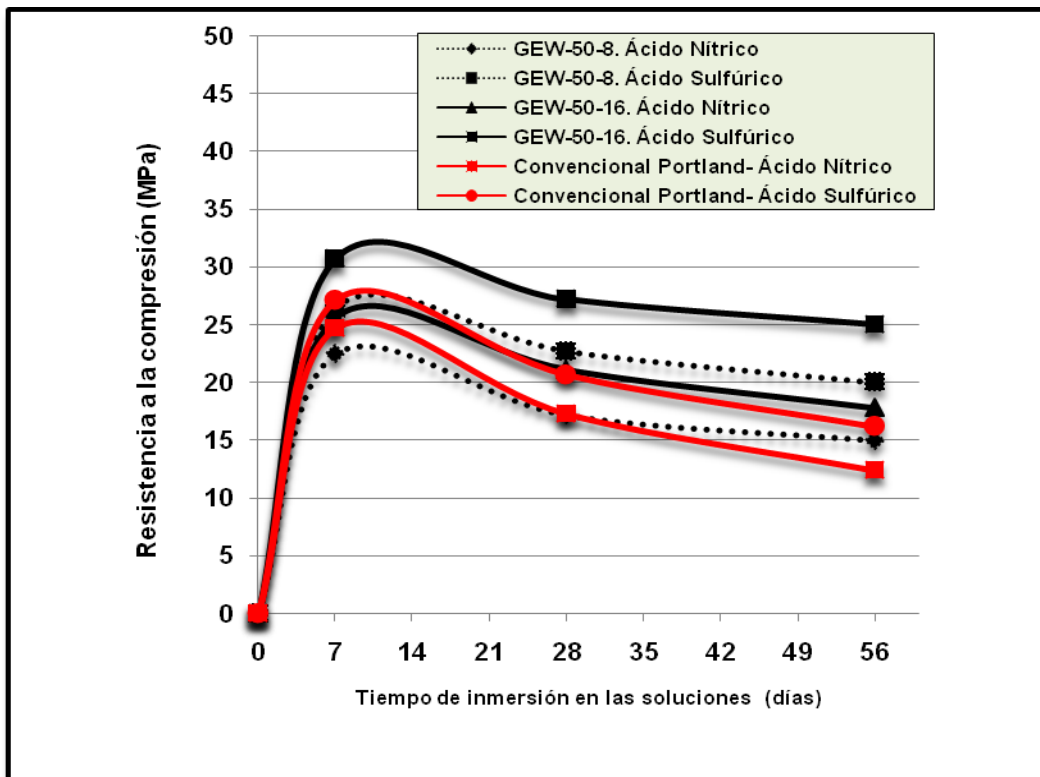


Figura 39. Comportamiento de los geopolímeros GEW-50-8 y GEW-50-16 en la prueba de resistencia a ácidos.

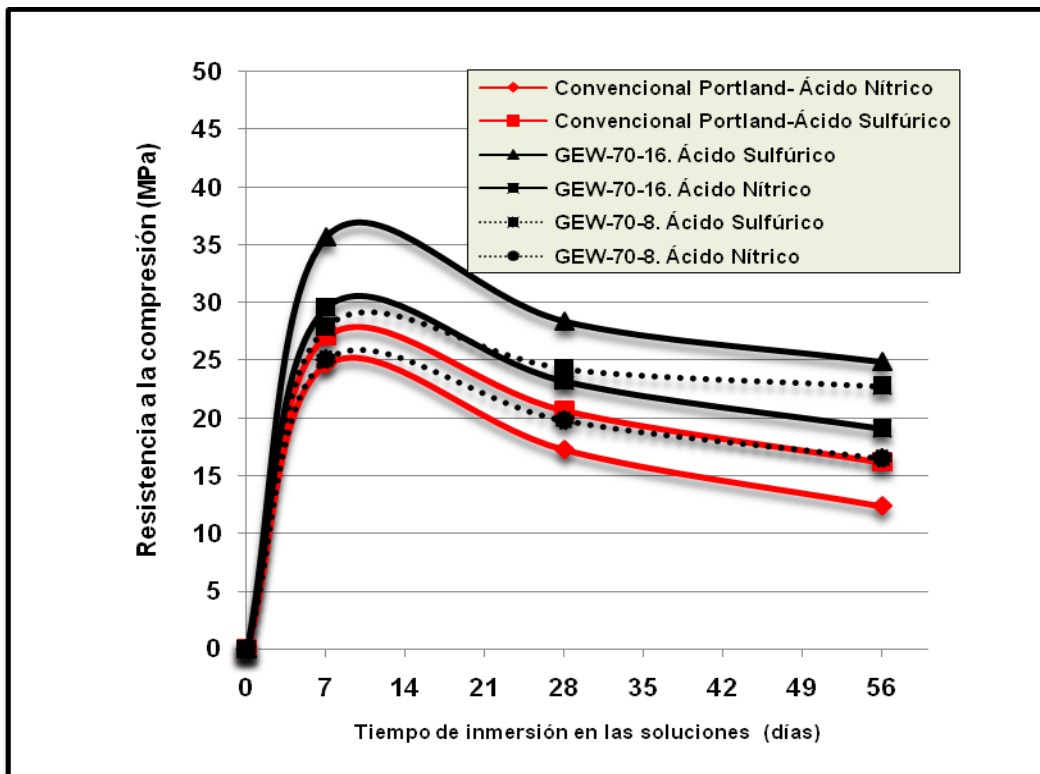


Figura 40. Comportamiento de los geopolímeros GEW-70-8 y GEW-70-16 en la prueba de resistencia a ácidos

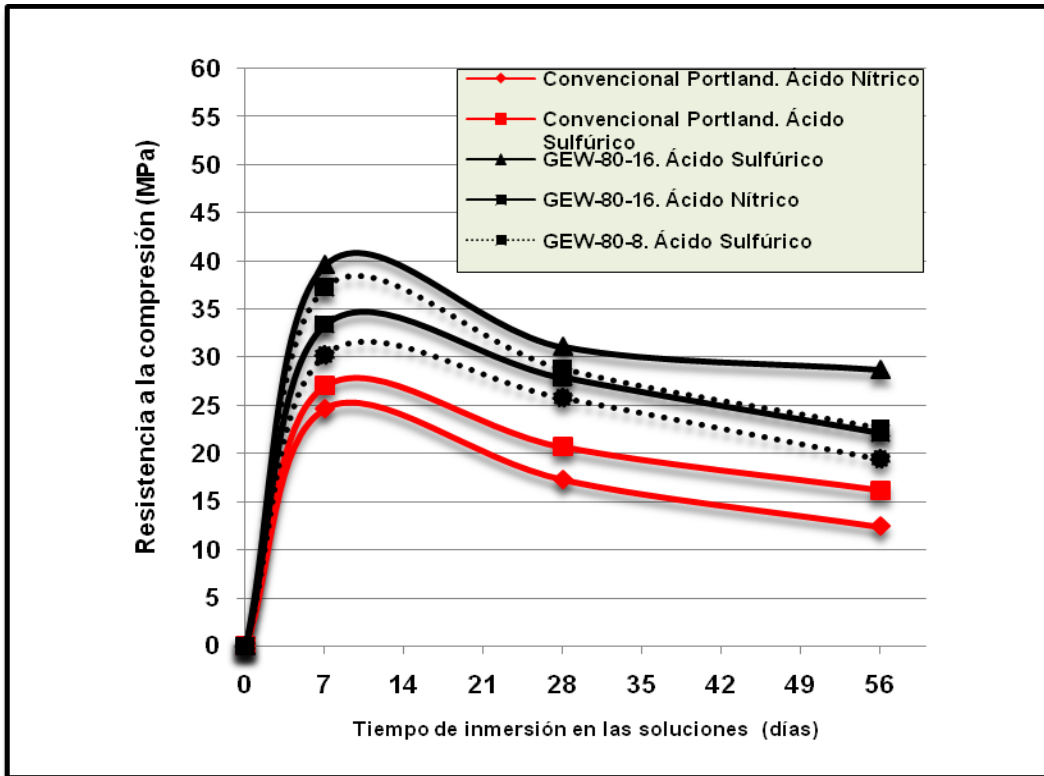


Figura 41. Comportamiento de los geopolímeros GEW-80-8 y GEW-80-16 en la prueba de resistencia a ácidos

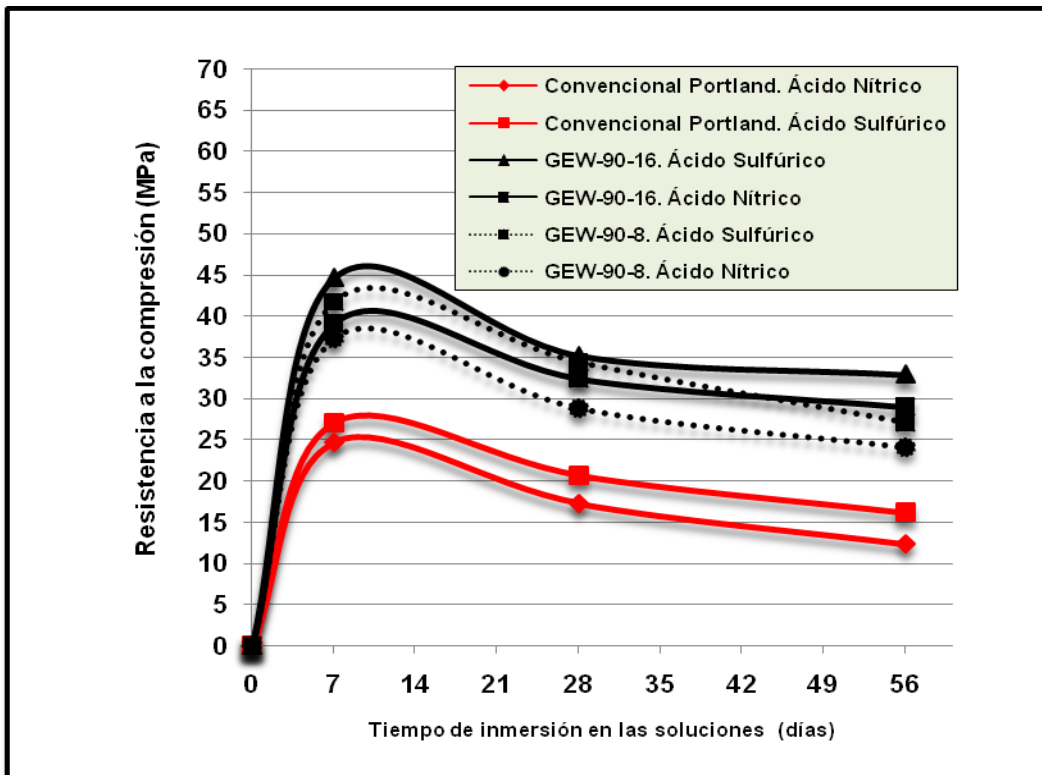


Figura 42. Comportamiento de los geopolímeros GEW-90-8 y GEW-90-16 en la prueba de resistencia a ácidos

Es notorio que el efecto negativo de la solución ácida de HNO_3 fue mucho mayor al de la solución ácida de H_2SO_4 . La experimentación mostró que durante los primeros días de inmersión en ambas soluciones se generó un fenómeno de saturación del espacio poroso del geopolímero. En este punto hubo un cambio significativo en el valor del peso de cada una de las probetas. Este cambio físico generó un leve mejoramiento en la resistencia mecánica propia del material. Si se compara el valor de la resistencia a la compresión de la probeta que no ha sido sumergida en las soluciones ácidas, vemos que este es menor frente a aquel valor obtenido una vez culminada dicha inmersión (Tabla 14).

Nuevamente vemos que el condicionante de tipo químico juega un papel determinante en la resistencia de los materiales. Aquellos geopolímeros que fueron sintetizados con una solución activante de NaOH (16M) y Na_2SiO_3 (16M), mostraron un comportamiento mucho mayor a aquellos que fueron activados con solución de NaOH (8M) y Na_2SiO_3 (16M). Esta propuesta teórica de Wang et al (2005) se comprobó en los demás resultados de las pruebas de desempeño y durabilidad de los geopolímeros.

A pesar de que el efecto en el corto plazo, utilizando cualquiera de los 2 tipos de ácidos, fue favorable para la resistencia mecánica del geopolímero, es evidente que existió un efecto contraproducente en el mediano y largo plazo. Para tiempos de inmersión en soluciones ácidas de 28 y 56 días, se ve un evidente descenso en la capacidad del geopolímero por resistir una carga compresiva.

En todos los casos, la cohesión del material se mantuvo cuando en la prueba se empleó el ácido sulfúrico (Figura 43). Un cambio físico a destacar en las probetas fue el de su tonalidad marrón oscura a una más amarillenta verdosa. Esta situación fue inversa cuando las probetas fueron inmersas en la solución de ácido nítrico (Figura 44). En este caso, el material fue corroído casi en su totalidad cuando se cumplieron los 56 días de prueba, sufriendo un proceso de fracturamiento frágil parcial en su estructura.

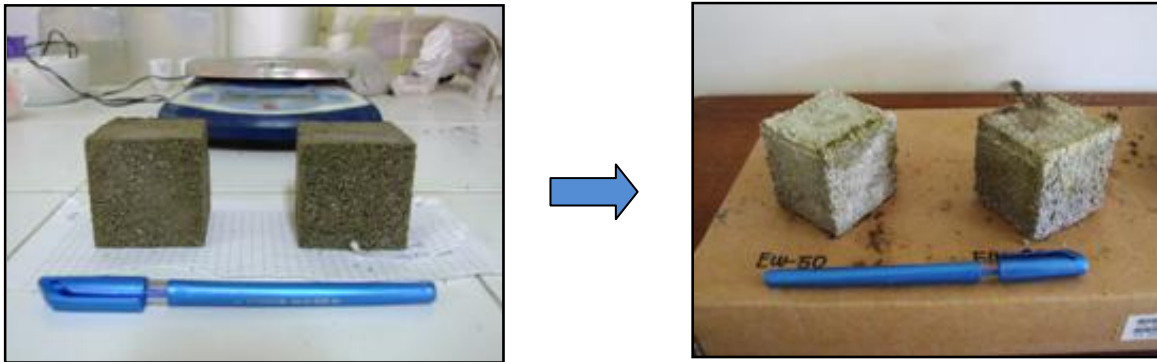


Figura 43. Cambio físico registrado en muestras de GEW-50-8 y EW-50-16 sumergidos en solución de ácido sulfúrico

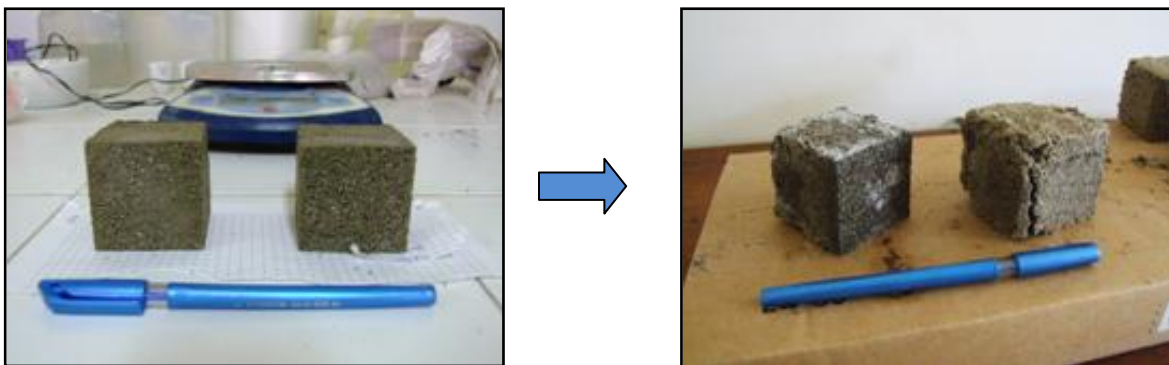


Figura 44. Cambio físico registrado en muestras de GEW-50-8 y EW-50-16 sumergidos en solución de ácido nítrico

4.3 Prueba de resistencia a ataques con sulfatos

Al igual que en la prueba de resistencia a ataques con ácidos, los geopolímeros con edades de curado de 28 días fueron llevados a una prueba que simulara condiciones salinas típicas de algunos ambientes costeros. Se emplearon soluciones de sulfatos de $MgSO_4$ y de Na_2SO_4 , contemplando nuevamente tiempos de inmersión de 7, 21, y 56 días. Los resultados obtenidos para cada uno de los casos fueron particulares y diferentes entre sí.

En las primeras pruebas realizadas se utilizaron soluciones de Na_2SO_4 , encontrándose los siguientes valores de resistencia a la compresión de los geopolímeros:

Tabla 15. Valores de resistencia a la compresión de probetas sumergidas en solución de Na₂SO₄

DIAS DE INMERSIÓN	CPO (MPa)	GEW-50-8 (MPa)	GEW-70-8 (MPa)	GEW-80-8 (MPa)	GEW-90-8 (MPa)
7	28,3	36,2	36,3	40,8	48,8
28	31,8	42,8	41,7	47,2	56,3
56	33,4	43,7	42,1	48,7	58
DIAS DE INMERSIÓN	CPO (MPa)	GEW-50-16 (MPa)	GEW-70-16 (MPa)	GEW-80-16 (MPa)	GEW-90-16 (MPa)
7	28,3	44,5	43,8	47,9	56,2
28	31,8	52,6	52	56,4	63,9
56	33,4	53,9	54,4	59	64,6

Del mismo modo, y contemplando los mismos parámetros experimentales de tiempos de inmersión, los valores de resistencia a la compresión obtenidos para aquellos ejemplares probados con solución MgSO₄ fueron los siguientes:

Tabla 16. Valores de resistencia a la compresión de probetas sumergidas en solución de MgSO₄

DIAS DE INMERSIÓN	CPO (MPa)	GEW-50-8 (MPa)	GEW-70-8 (MPa)	GEW-80-8 (MPa)	GEW-90-8 (MPa)
7	25,6	33,7	32,9	38,9	45,8
28	28,7	38,5	38,3	44,6	52,7
56	29,3	39,8	38,9	45,9	54,6
DIAS DE INMERSIÓN	CPO (MPa)	GEW-50-16 (MPa)	GEW-70-16 (MPa)	GEW-80-16 (MPa)	GEW-90-16 (MPa)
7	25,6	40,5	40,7	45,2	53,8
28	28,7	48,6	47,9	52,7	60,3
56	29,3	49,9	49,6	55,1	61,1

La representación gráfica de estos valores obtenidos muestra un comportamiento de los geopolímeros completamente diferente al de las pruebas de resistencia a ataques con ácidos. El comportamiento gráfico de los morteros geopoliméricos a los ataques con sulfatos se muestra a continuación:

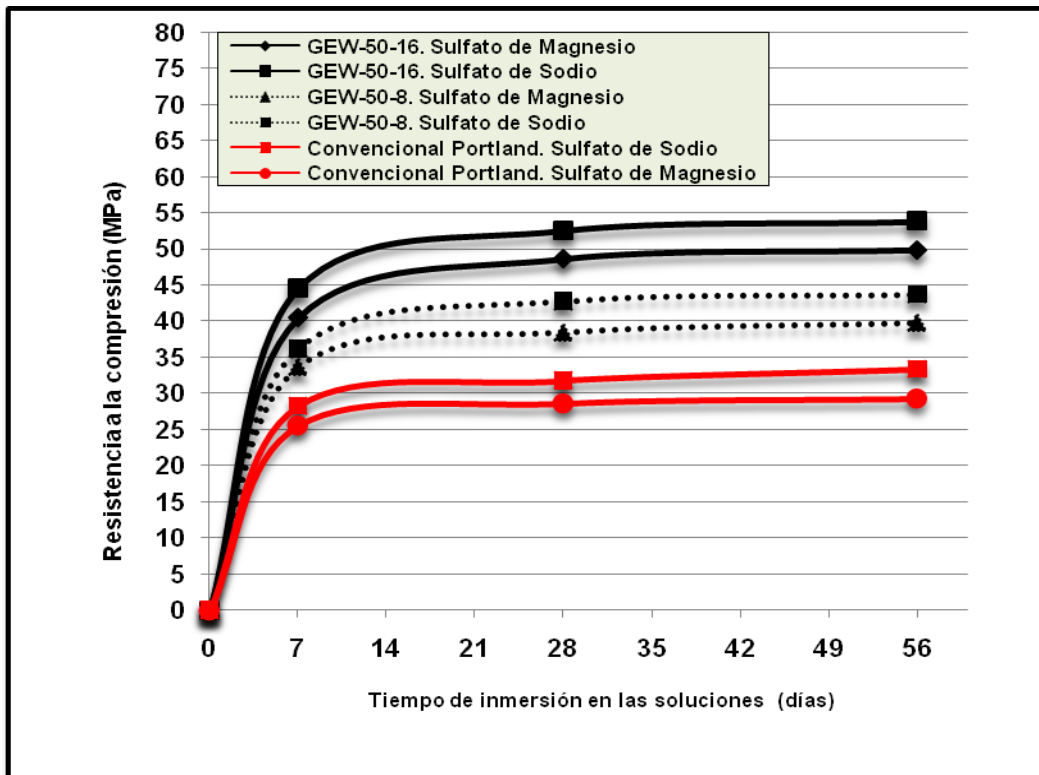


Figura 45. Comportamiento de los geopolímeros GEW-50-8 y GEW-50-16 en la prueba de resistencia a ataques con sulfato

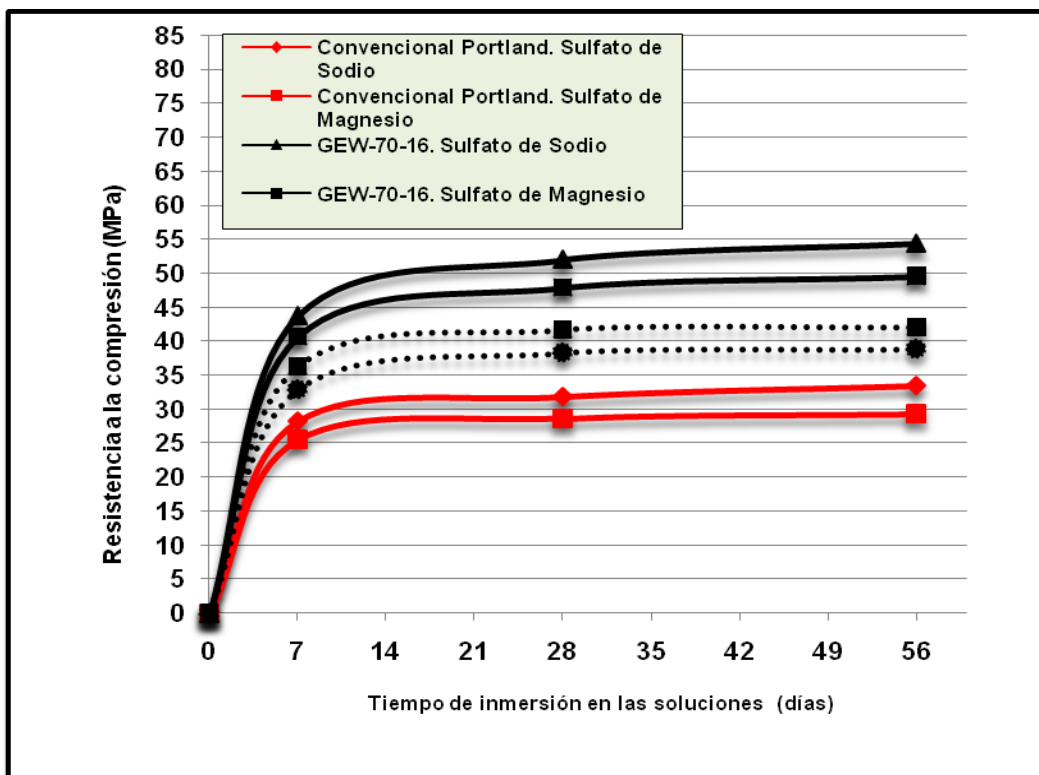


Figura 46. Comportamiento de los geopolímeros GEW-70-8 y GEW-70-16 a la prueba de resistencia a ataques con sulfato

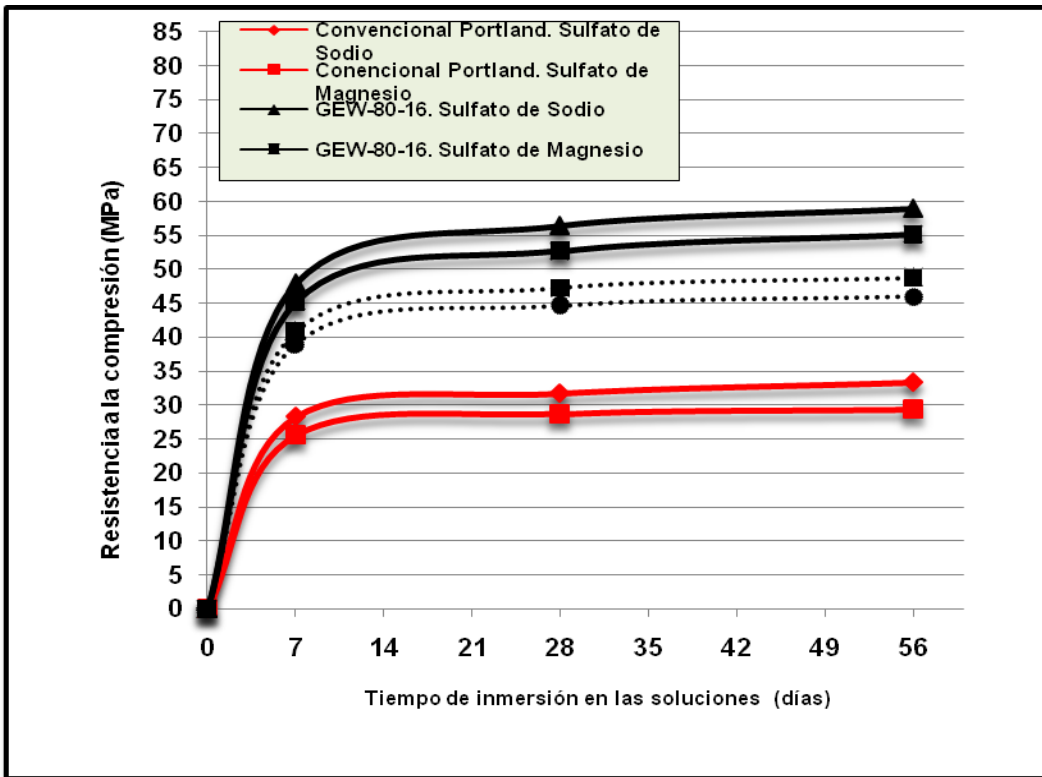


Figura 47. Comportamiento de los geopolímeros GEW-80-8 y GEW-80-16 en la prueba de resistencia a ataques con sulfato

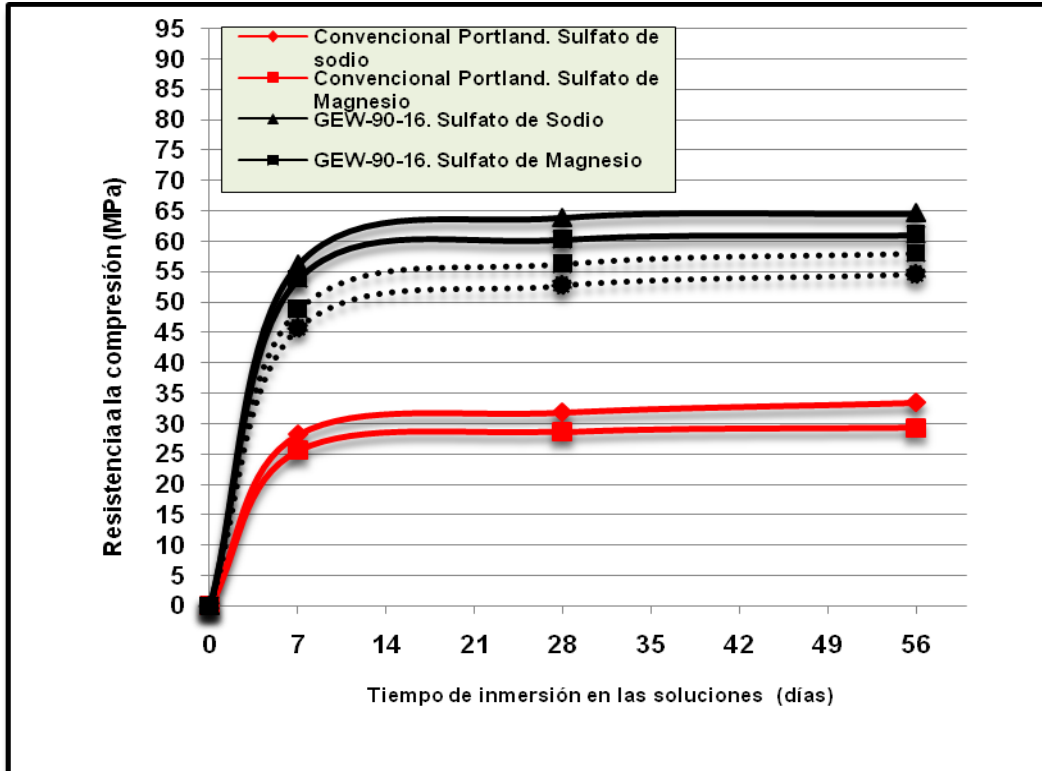


Figura 48. Comportamiento de los geopolímeros GEW-90-8 y GEW-90-16 en la prueba de resistencia a ataques con sulfato

Contrario a lo que se esperaba, teniendo en cuenta que lo que se buscaba era generar un ambiente nocivo para el desempeño y la durabilidad de los geopolímeros, los ensayos y pruebas mostraron que los ataques con sulfatos resultaron benéficos en cuanto al aumento de las propiedades mecánicas de estos materiales se refiere. El comportamiento general de todas las mezclas mostraron un enriquecimiento en la capacidad autóctona de los cementos inorgánicos por resistir cargas compresivas cada vez más grandes.

Además del ya demostrado condicionante químico en la favorabilidad de las propiedades mecánicas cuando se usa una solución alcalina con aumento molar en una de sus partes, vemos que el subproducto minero representa un aditivo que puede incrementar la durabilidad de un cemento convencional en el mediano y largo plazo. A diferencia del comportamiento descrito por las probetas en las pruebas de ataques con ácido, e independientemente de la proporción en que se haya utilizado el material de partida frente al cemento portland ordinario, el desempeño de los cementos geopoliméricos siempre fue mayor en cada uno de los lapsos de tiempo experimentales.

No obstante, los cambios físicos generados a las probetas ensayadas al final de las pruebas fueron muy diferentes cuando se usó un tipo específico de sulfato. Cuando la prueba consistió en medir el comportamiento y durabilidad del geopolímero una vez inmerso en una solución de Na_2SO_4 en los diferentes lapsos de tiempo, ocurrió un fenómeno de cristalización de dicha sal (Figura 49). Es muy probable que este crecimiento cristalino alrededor de gran parte del cuerpo de las probetas haya afectado de manera positiva las propiedades mecánicas de dicho espécimen. Proporcionalmente al fenómeno de cristalización de la sal, hubo un aumento progresivo en el peso de los geopolímeros así como en su capacidad de resistencia a la compresión.

El incremento del aumento de las propiedades mecánicas de los geopolímeros fue igualmente apreciado cuando se empleó la solución de MgSO_4 . A diferencia del caso anterior, no hubo un fenómeno de cristalización de la sal, sino que por el contrario, hubo un endurecimiento total de los geopolímeros ensayados (Figura 50). En ningún momento de la experimentación hubo fenómenos de fracturamiento frágil en los materiales, otra gran diferencia entre las pruebas de resistencia a ataques con ácidos.

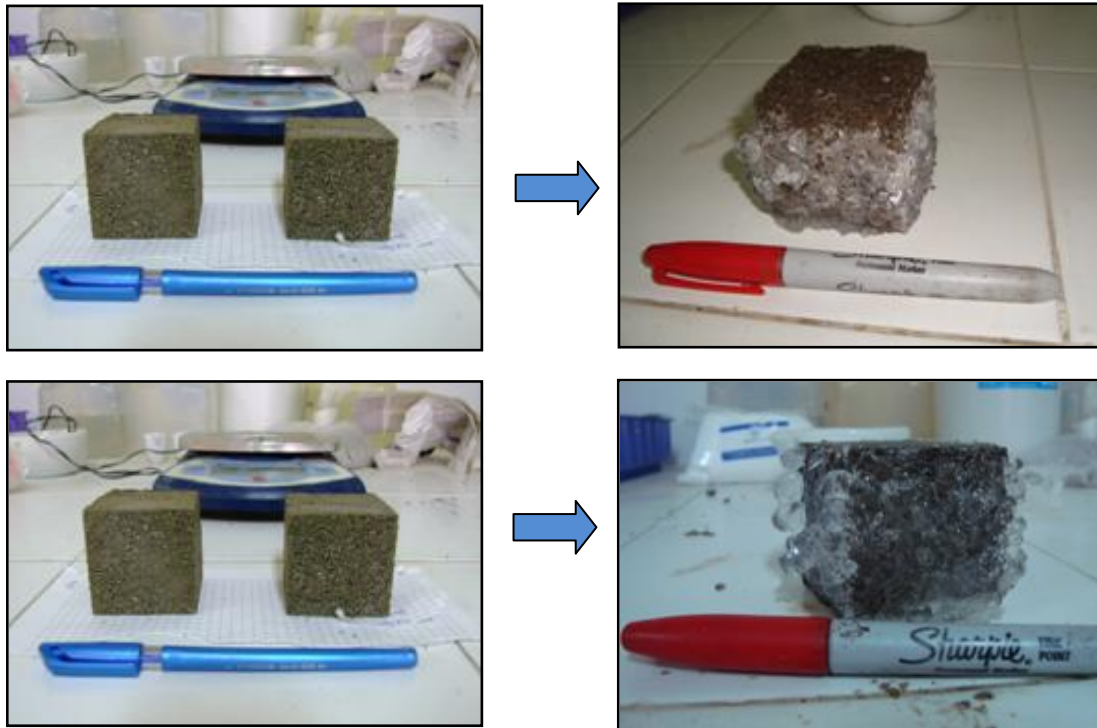


Figura 49. Fenómeno de cristalización de Na_2SO_4 en geopolímero GEW-50-16 en la prueba de resistencia a ataques con sulfato. Superior: Inmersos a 14 días. Inferior: Inmersos a 56 días

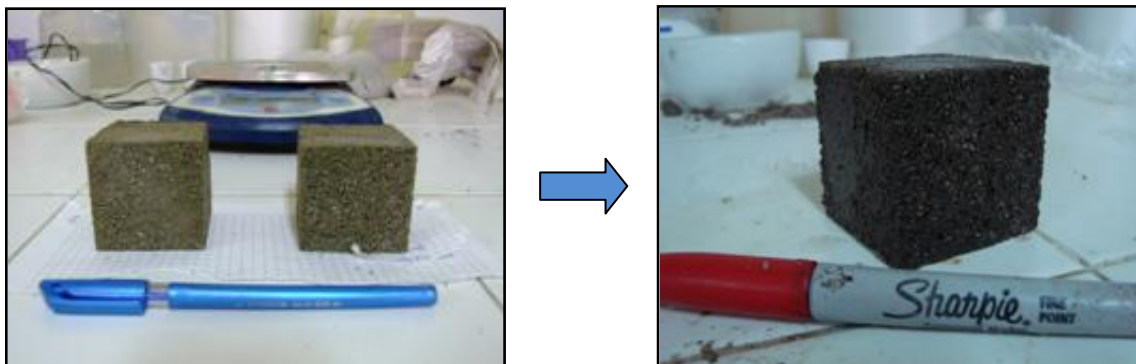


Figura 50. Endurecimiento físico del geopolímero GEW-50-16 después de estar inmerso 14 días en solución de MgSO_4 .

4.4 Prueba de resistencia a altas temperaturas

Para intentar simular una situación en donde los materiales quedan expuestos a un escenario en el cual las temperaturas son mucho mayores a las humanamente aceptables (caso por ejemplo de un incendio), se realizaron unos ensayos que tenían que ver con la respuesta de los geopolímeros cuando son sometidos a altas

temperaturas. De la misma forma que en los ataques con ácidos y sulfatos, las probetas que fueron sometidas a esta prueba fueron las que tenían 28 días de curado. Esta prueba fue realizada mediante el uso de una mufla electrónica de Planta de Aceros. La variable a estudiar nuevamente fue el cambio que presentaban los geopolímeros en su capacidad de resistencia a una carga compresiva. Los valores aritméticos obtenidos en esta prueba se muestran resumidos en la siguiente tabla:

Tabla 17. Valores aritméticos de los geopolímeros expuestos a diferentes rangos de temperatura.

TEMPERATURA (°C)	CPO (MPa)	GEW-50-8 (MPa)	GEW-70-8 (MPa)	GEW-80-8 (MPa)	GEW-90-8 (MPa)
200	22,7	32,3	33,7	35,2	40,9
400	18,3	25,9	29,1	30,4	36,3
600	15,9	19,6	21,4	24,6	28,4
800	10,5	11,2	13,8	16,3	21,7
1000	3,2	4,7	7,2	8,1	10
TEMPERATURA (°C)	CPO (MPa)	GEW-50-16 (MPa)	GEW-70-16 (MPa)	GEW-80-16 (MPa)	GEW-90-16 (MPa)
200	22,7	34,4	36,8	39,9	43,4
400	18,3	28,7	31,5	33,2	38,9
600	15,9	21,6	24,3	26,8	32,1
800	10,5	13,2	16,2	18,6	23,6
1000	3,2	6,1	9,7	10,3	11,3

La representación gráfica de estos datos muestra un comportamiento progresivamente negativo. Se determinó experimentalmente que mientras mayor sea la magnitud de la temperatura de ensayo, menor será la resistencia mecánica del material. Estas relaciones inversamente proporcionales se muestran en las siguientes gráficas:

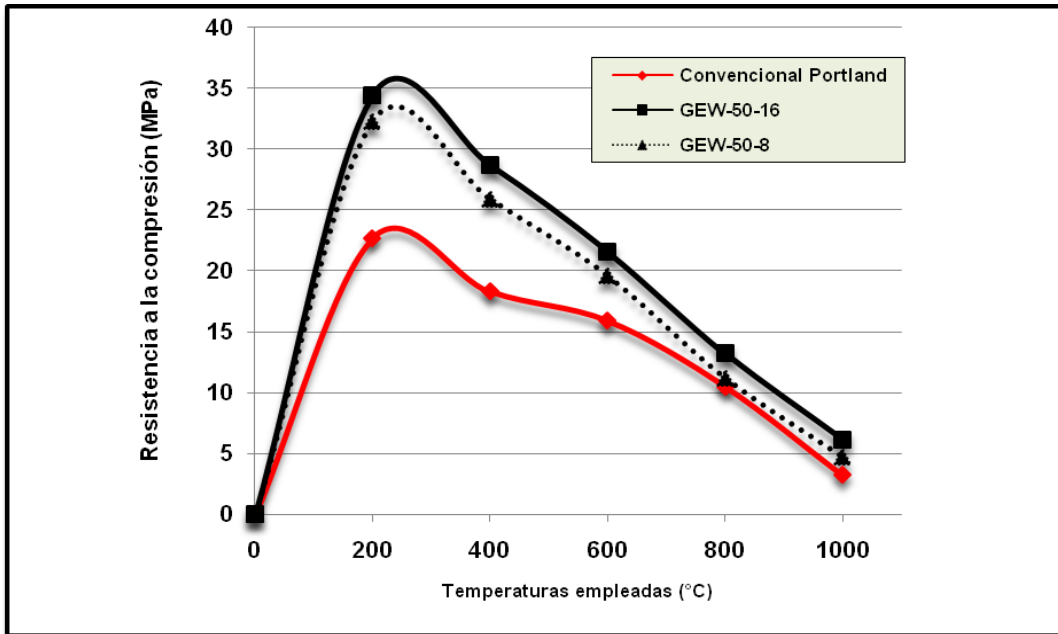


Figura 51. Comportamiento de los geopolímeros GEW-50-8 y GEW-50-16 frente a altas temperaturas

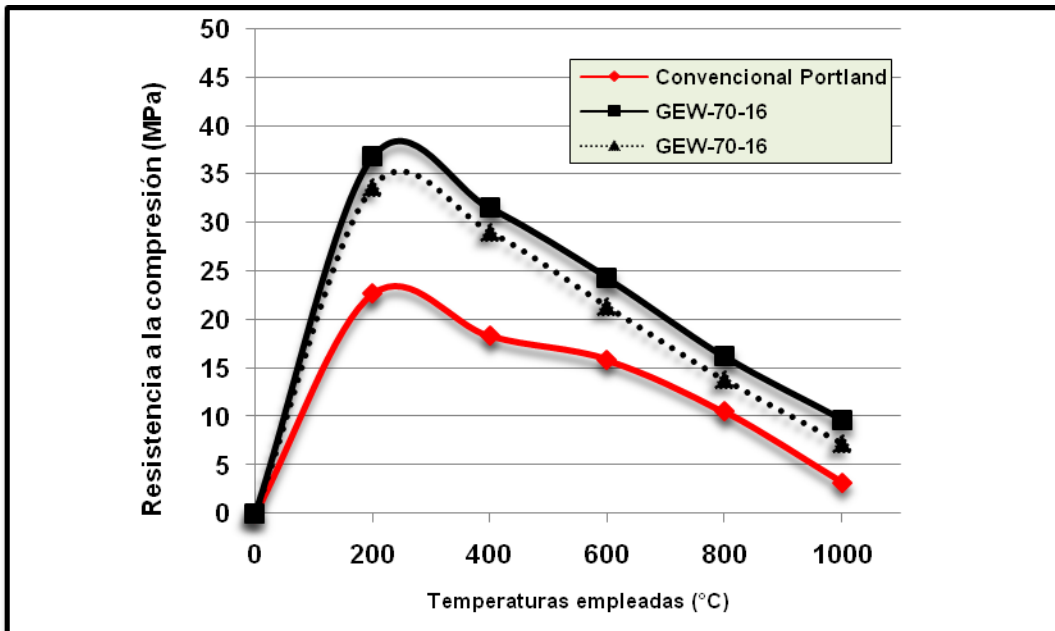


Figura 52. Comportamiento de los geopolímeros GEW-70-8 y GEW-70-16 frente a altas temperaturas

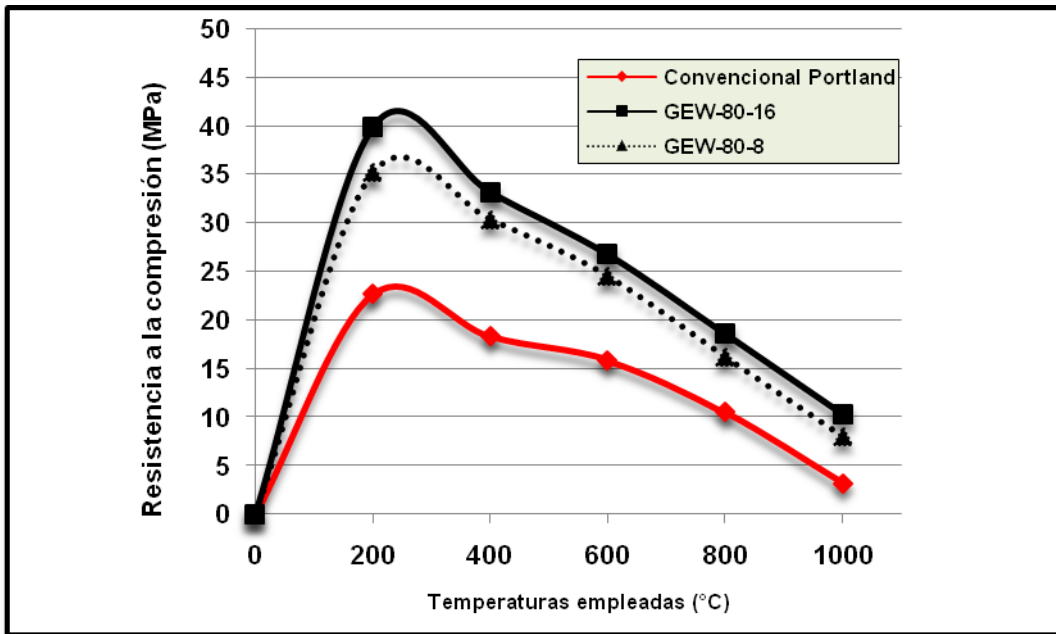


Figura 53. Comportamiento de los geopolímeros GEW-80-8 y GEW-80-16 frente a altas temperaturas

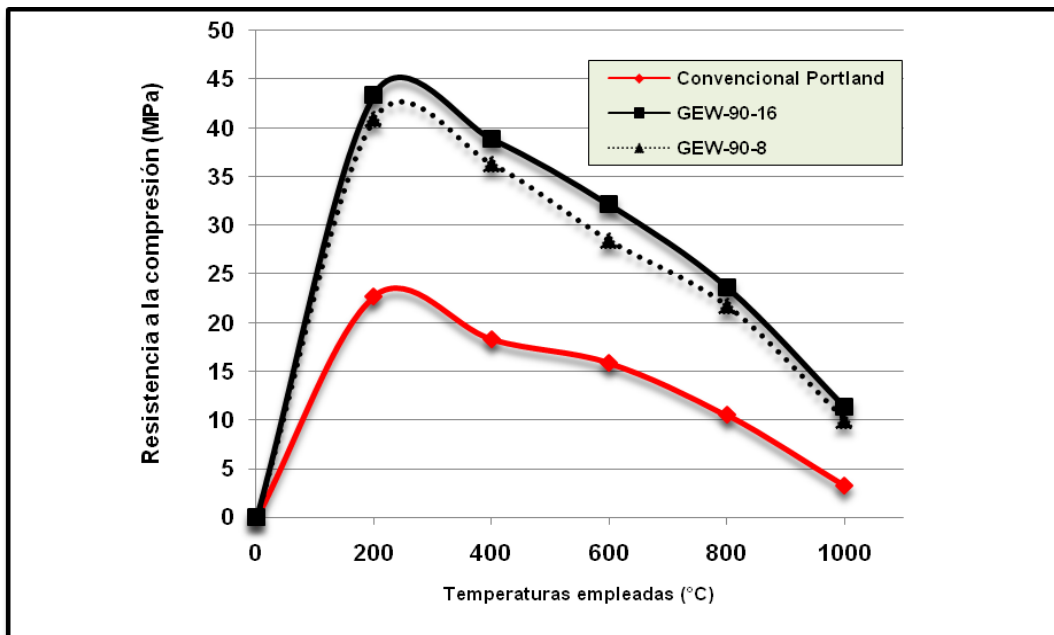


Figura 54. Comportamiento de los geopolímeros GEW-90-8 y GEW-90-16 frente a altas temperaturas

Nuevamente los geopolímeros sintetizados con la solución de NaOH (16M) y Na₂SiO₃ (16M), muestran los mejores comportamientos de desempeño y durabilidad. Al igual que en la prueba de resistencia a ataques con sulfato, todas las mezclas manifiestan valores de resistencia mecánica que se encuentran muy

por encima de aquellos morteros realizados únicamente con cemento portland ordinario Tipo I.

Estableciendo relaciones de proporcionalidad, vemos que los geopolímeros que utilizaron porcentajes de sustitución cada vez mayores (por ejemplo aquellos geopolímeros asignados con los códigos GEW-90-8/16 y GEW-80-8/16), obtuvieron unas respuestas cada vez mayores de resistencia mecánica. Cabe resaltar que este particular hecho ya había sido registrado en las pruebas de resistencia a la compresión, y en las diferentes pruebas de ataques con ácidos y sulfatos.

Cabe mencionar que esta prueba fue completamente destructiva, y que además del notable cambio en la coloración de las probetas ensayadas (Figura 55), hubo fenómenos de fracturamiento frágil conforme las temperaturas eran mayores.

Queda demostrado, al menos desde el punto de vista experimental en pequeña escala, que los cementos geopoliméricos presentan una respuesta mecánica mayor frente a los cementos convencionales portland tipo I, cualesquiera que sea la prueba de desempeño y durabilidad empleada. Si bien es cierto que los cementos convencionales son materiales con altas resistencias mecánicas, se observó que los geopolímeros están por encima de estos materiales rutinarios y que pueden estar representando materiales alternativos con alta durabilidad en el tiempo.

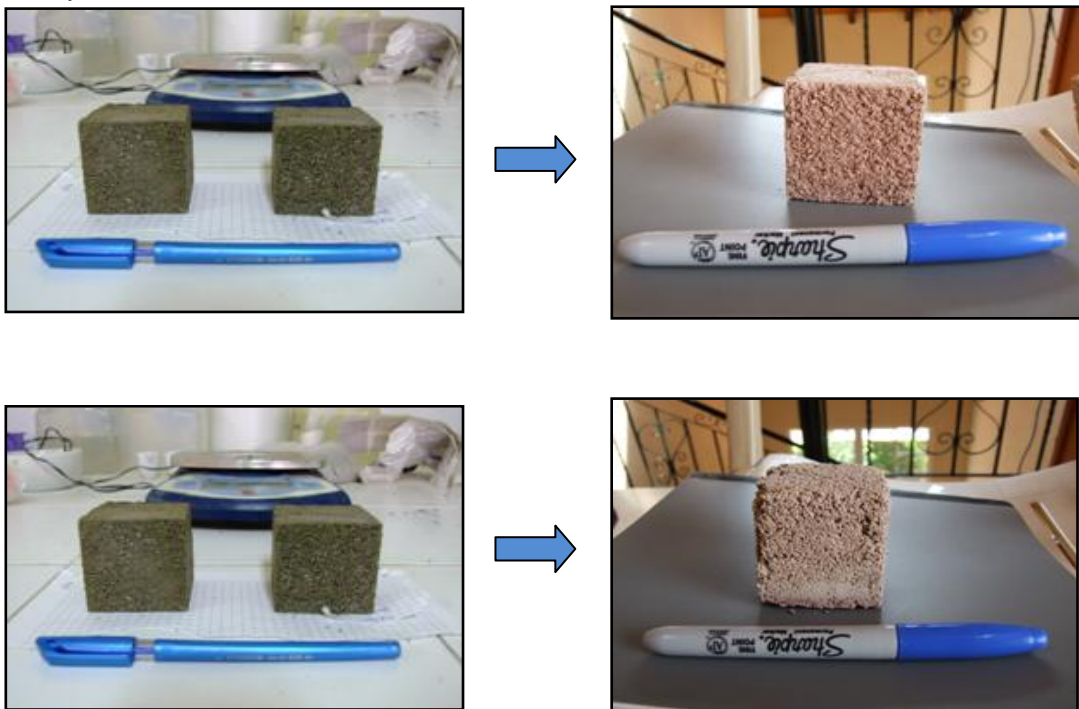


Figura 55. Cambio en la tonalidad y en la cohesión de los geopolímeros GEW-70-16. Superior: Expuesto a 200°C. Inferior: Expuesto a 400°C

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

- Se logró llevar a cabo el proceso de síntesis de cementos geopoliméricos a base de subproductos de minería abarcando la caracterización mineralógica, textural, y geoquímica de los materiales de partida empleados como sustituyentes parciales del cemento portland ordinario tipo I. Del mismo modo, se pudo determinar experimentalmente el comportamiento de estos materiales alternativos en las diferentes pruebas de resistencia mecánica.
- Se demostró que el uso del subproducto de minería como sustituyente del cemento portland ordinario tipo I, resulta atractivo desde el punto de vista de la durabilidad de los materiales. Aquellos geopolímeros que emplearon en su síntesis un re-emplazamiento casi total del cemento convencional tipo I (caso de los geopolímeros GEW-80-8/16, GEW-80-16/16, GEW-90-8/16 y GEW-90-16/16), presentaron unas resistencias mecánicas mucho mayores frente a los morteros elaborados con materiales cementantes rutinarios. Existe una relación directamente proporcional entre los valores de resistencia mecánica y el porcentaje de sustitución del cemento convencional.
- Existen condicionantes de tipo químico y físico determinantes en el éxito de las reacciones de geopolimerización. Entre los primeros, se tuvo que el incremento en la concentración del hidróxido de sodio en la solución activante (compuesta por este y por una solución de silicato de sodio), en un promedio de 4-12 molar, repercutió de manera positiva la resistencia mecánica de cada uno de los geopolímeros sintetizados. Del mismo modo, se comprueba que cuando el material de partida presenta un grado de finura semejante al de un cemento convencional, esta homogeneidad textural se traduce en grandes incrementos en las propiedades mecánicas de los geopolímeros. Finalmente, se pudo comprobar que el tiempo y la temperatura de curado óptima en las reacciones de geopolimerización deben ser de 12 h y 70°C.
- El comportamiento de los geopolímeros en los diferentes ensayos de desempeño y durabilidad (como lo fueron las pruebas de resistencia a la compresión, resistencia a ataques con ácidos y sulfatos, y resistencia a

altas temperaturas), fue mucho mayor frente a los materiales que fueron elaborados con materiales cementantes rutinarios. En este sentido, se pudo dar valor agregado a los subproductos generados de la actividad de la mina La Baja que no están siendo tratados en la actualidad.

- La gran mayoría de los fenómenos de fracturamiento frágil de los geopolímeros se evidenció de forma específica para aquellos geopolímeros en los cuales se utilizó el material de partida como un sustituyente en un 50%. No obstante, estos materiales presentan unas propiedades de resistencia mecánica lo suficientemente competitivas para ser empleados en el mediano y largo plazo.
- El efecto que tienen las soluciones ácidas y salinas en el desempeño y durabilidad de los geopolímeros, depende casi que exclusivamente del tipo de solución que se emplee. Fue evidente, que para el caso de los ácidos, la influencia negativa del HNO_3 fue notoriamente mayor al del H_2SO_4 . Esta situación fue semejante al caso de los sulfatos, en donde se dio un incremento cada vez mayor de las propiedades mecánicas de los geopolímeros cuando fue utilizado el sulfato de sodio, debido a una cristalización de esta sal alrededor de la estructura de la probeta de mortero.
- Con los resultados obtenidos en las diferentes pruebas experimentales, se demuestra que los geopolímeros a base de subproductos del proceso de extracción de oro representan una alternativa viable como materias primas en la fabricación de materiales cementantes. De esta manera se podría pensar en la posibilidad de promover un material amigable (en términos ambientales), de bajo costo de producción y con altas resistencias físicas y químicas.

5.2 RECOMENDACIONES

- La influencia del parámetro experimental granulométrico del agregado empleado en la síntesis geopolimérica debe ser estudiado con mayor profundidad. Si bien es cierto que el éxito de la reacción de geopolimerización está argumentada únicamente en el grado de finura del material de partida, es muy probable que la fracción arenosa del material cementante sintetizado esté jugando un papel igualmente importante.

- La caracterización geoquímica y mineralógica puede ser complementada con análisis descriptivos un poco más profundos (como por ejemplo la aplicación de un análisis por Microscopía SEM), lo cual haría un poco más fácil la comprobación de la presencia y/o ausencia de una fase cristalina.
- La Escuela de Geología necesita seguir promoviendo el desarrollo de proyectos de investigación que replanteen el papel del geólogo en una gran dimensión. Si bien es cierto que los proyectos encaminados a la búsqueda de nuevos yacimientos minerales (orgánicos e inorgánicos), son fundamentales para el desarrollo económico de la sociedad, lo es también aquellos que contemplan la resolución de los problemas ambientales y la sustentabilidad de la exploración responsable en el mediano y largo plazo.

BIBLIOGRAFIA

ANDINI, S., et al., Coal fly ash as raw material for the manufacture of geopolymer-based products. *Waste Management*, Volume 28. 2001.

BAKHAREV, T., Geopolymeric Materials Prepared Using Class F Fly Ash and Elevated Temperature Curing, *Cement and Concrete Research*, V. 35. 2005.

BARBOSA, V. F. F., MACKENZIE, K. J. D. and THAUMATURGO, C., Synthesis and Characterization of Materials Based on Inorganic Polymers of Alumina and Sílica: sodium polysialate polymers, *International Journal of Inorganic Materials*. 2000.

BARSOUM, M. W., GANGULY, A., Microstructural Evidence of Reconstituted Limestone Blocks in the Great Pyramids of Egypt, *Journal of American Ceramic Society*. 2006.

CABALLERO, V. M., CRUZ GUEVARA, L. E. Guía para la descripción de la textura de rocas terrígenas. Universidad Industrial de Santander. 2008

CABALLERO, V. M., CRUZ GUEVARA, L. E. Guía para la descripción de la composición de rocas terrígenas. Universidad Industrial de Santander. 2008

CHENG, T.W., CHIU, J.P., Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag. *Minerals Engineering* 16, 205–210. 2003.

CHINDAPRASIRT, P., CHAREERAT, T., SIRIVIVATNANON, V., Workability and strength of coarse high calcium fly ash geopolymer, *Cement and Concrete Composites*, V. 29. 2007.

DAVIDOVITS, J. 1993, J., From Ancient Concrete to Geopolymers, Adapted from *Arts et Métiers Magazine* N° 180.1993.

DAVIDOVITS, J. 1993, J., Global warming impact on the cement and aggregates industries, *World Resource Review*, 6, 2, 263-278. 1994.

DIAS, D. P., Cimentos Geopoliméricos: Estudo de agentes químicos agressivos, aderência e tenacidade à fratura. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro. 2001.

DIAZ, L.A Y GUERRERO, M. Asociaciones mineralógicas de las menas auroargentíferas y su distribución espacial en el Yacimiento Angostura (California, Santander). Tesis Pregado. Universidad Industrial de Santander. 2006.

DOMBROWSKI, K., BUCHWALD, A., WEIL, M., The influence of Calcium Content on the Structure and Thermal Performance of Fly Ash Based Geopolymers, Journal of Materials Science, V. 42. 2007.

DUXSON, P., FERNANDEZ-JIMENEZ, A., PROVIS, J.L., LUKEY, G.C., PALOMO, A., van DEVENTER, J.S.J., Geopolymer Technology: the current state of the art, Journal of Materials Science, V. 42. 2007.

DUXSON, P., The Structure and Thermal Revolution of Metakaolin Geopolymers. (Tese de Doutorado). Universidade de Melbourne. Austrália. 2006.

FERNANDEZ-JIMENEZ, A., GARCIA-LODEIRO, I, PALOMO, A., Durability of Alkali Activated Fly Ash Cementitious Materials, Journal of Materials Science, V. 42. 2007.

GARCIA, C. Facies de metamorfismo regional y de contacto. Universidad Industrial de Santander. 2002.

HARDJITO, D., WALLAH, S. E., SUMAJOUW, M.J.D AND RANGAN, B. V., Brief Review of Development of Geopolymer Concrete, Invited Paper, George Hoff Symposium, Los Vegas, USA. 2004.

HARDJITO, D., WALLAH, S. E., SUMAJOUW, M.J.D AND RANGAN, B. V., Factors Influencing the Compressive Strength of Fly Ash-Based Geopolymer Concrete, Dimensi Teknik Sipil Vol 6, N°2. 2004.

HARDJITO, D., WALLAH, S. E., SUMAJOUW, M.J.D AND RANGAN, B. V., Fly Ash- Based Geopolymer Concrete, Construction Material for Sustainable Development, Invited Paper, Concrete World: Engineering & Materials, India Chapter, Mumbai, India. 2004

HEDENQUIST, J.W et al., Exploration for Epithermal Gold Deposits. SEG Reviews. Vol 13. P. 245-277. 2000.

ICONTEC, Instituto Colombiano de Normas Técnicas. Método para determinar la resistencia a la compresión de morteros de cemento hidráulico usando cubos de 50 mm de lado. Bogotá, Norma Técnica Colombiana NTC 220. 1998.

ICONTEC, Instituto Colombiano de Normas Técnicas. Método de ensayo para determinar la finura del cemento hidráulico por medio de los tamices 75 µm (M200) y 150 µm (M100). Norma Técnica Colombiana NTC 226. 1998.

KHALE, D. AND CHAUDHARY, R., Mechanism of Geopolymerization and Factors Influencing its Development: a review, *Journal of Materials Science*, V. 42. 2007.

KIRSCHNER, A., HARMUTH, H., Investigation of Geopolymers Binders with Respect to their Application for Building Materials, *Ceramics-Silikaty* 48, V. 3. 2004.

LATELLA, B. A., PERERA, D. S., ESCOTT, T. R., CASSIDY, D. J., Adhesion of Glass to Steel Using a Geopolymer, Australian Nuclear Science and Technology Organization, Australia. 2005.

MEHTA, P.K., High-performance, high-volume fly ash concrete for sustainable development. University of California, Berkley. USA. 1998

NEVILLE, A. M. Properties of Concrete (Fourth and Final ed.). Essex, England: Pearson Education, Longman Group. 2000.

ORTÍZ, J.A., Estudio experimental sobre la influencia de la temperatura ambiental en la resistencia del hormigón preparado, Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya. 2005.

PACHECHO, F., et al., Properties of tungsten mine waste geopolymeric binder. *Construction and Building MATERIALS*. Magazine N°22. 2008.

PACHECHO, F., et al., Influence of sodium carbonate addition on the thermal reactivity of tungsten mine waste mud based binders. *Construction and Building MATERIALS*. Magazine N°24. 2010.

PALOMO, A., FERNANDEZ-JIMENEZ, A., KAVALCHUK, G., Activación alcalina de cenizas volantes. Relación entre el desarrollo mecánico resistente y la composición química de la ceniza. *Materiales de Construcción*. Vol. 58. 2008.

PALOMO, A., FERNANDEZ-JIMENEZ, A., KAVALCHUK, G., ORDOÑEZ, L.M., NARANJO., M.C.Fly Ash Cementitious Systems: study of gel binders produced during alkaline hydration, *Journal of Materials Science*, V. 42. 2007.

PANAGIOTOPOULOU Ch., KONTORI E., PERRAKI, Th., KAKALI, G., Dissolution of Aluminosilicate Minerals and by-Products in Alkaline Media, Journal of Materials Science, V. 42.

PEREIRA, D. S. T., Concreto de Cimento Geopolimérico Reforçado com Fibras de Aço para Pavimentação. Tese (Mestrado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, 202 p, Rio de Janeiro. 2006.

PERERA, D.S., UCHIDA, O., VANCE, E.R., FINNIE, K.S., Influence of Curing Schedule on the Integrity of Geopolymers, Journal of Materials Science, V. 42. 2007.

PEREZ, L., Ensayo metodológico para la caracterización automatizada de menas metálicas mediante análisis digital de imagen. Aplicación geometalúrgica. Revista del Instituto de Investigaciones FIGMMG. Vol. 11, N° 22. 2008

RAHIER, H., WASTIELS, J., BIESEMANS, M., WILLEM, R., VAN ASSCHE, G., VAN MELLE, B., Reaction Mechanism, Kinetics and High Temperature Transformations of Geopolymers, Journal of Materials Science, V. 42. 2007.

RAMACHANDRAN, V. S., BEAUDOIN, J.J., Hand Book of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology. Institute for Research in Construction, 935. Canadá. 2001.

RIAZA, A., et al., Reflectancia Espectral en el visible e infrarrojo cercano (400-2500 nm) de distintas litologías en un conjunto ígneo y metamórfico (Salamanca, España): aplicaciones en cartografía geológica. Instituto Tecnológico Geominero de España. 1994.

ROJAS, M. et al., Espectroscopia de reflectancia difusa en el mediano infrarrojo para el análisis de arcillas de cerámica talavera. Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales, Habana, Cuba. 2006.

ROBB, L., Introduction to ore-forming processes. Blackwell Publishing. 2005.

SILVA, A. C. R., Comportamento do Concreto Geopolimérico para Pavimento sob Carregamento Cíclico. Tese (Mestrado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia. 184 p, Rio de Janeiro. 2006.

SILVA, F. J., Reforço e Fratura em Compósitos de Matriz Álcali-ativada. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia. 271 p, Rio de Janeiro. 2000.

SKAVARA, F., JILEK, T., KOPECKY, L., Geopolymer Materials Based on Fly Ash, 118. *Ceramics-Silikaty* 49, V. 3. 2005.

WALLAH, S. E. AND RANGAN, B. V., Low Calcium Fly Ash Based Geopolymer Concrete: Long-term Properties, Research Report G. C. 2, Faculty of Engineering Curtin University of Technology Perth Australia. 2006.

VAN DEVENTER, J.S.J., PROVIS, J.L., DUXSON, P., LUKEY, G.C., Reaction mechanisms in the Geopolymeric Conversion of Inorganic Waste to Useful Products, *Journal of Hazardous Materials*, V. A139. 2007.

VAN JAARVELD, J.G.S., VAN DEVENTER, J.S.J., LUCKEY, G.C. The effect of composition and temperature on properties of fly ash and Kaolinite-Based geopolymers: *J. Chem. Eng.* V. 89. 2002.

WANG, H., LI, H., YANG, F., Synthesis and Tribological Behavior of Metakaolinite – Based Geopolymers Composites, State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China. 2005.

WARD, W., et al., Recursos minerales de parte de los departamentos de Norte de Santander y Santander. *Ingeominas. Boletín Geológico. Volumen XVIII, No. 3.* 1970.

WARD, W., et al., Geología del Cuadrángulo H-12, Bucaramanga y H-13, Pamplona, Departamento de Santander y Norte de Santander. *Ingeominas. Boletín Geológico, 21 (1-3).* 1973.

XU, H., VAN DEVENTER, J.S.J. The geopolymerisation of aluminio-silicate minerals: *Int. J. Miner. Process.* V. 59. 2000.

YUNSHENG, Z., WEI, S., QIANLI, C., LIN, C., Synthesis and Heavy Metal Immobilization Behaviors of Slag Based Geopolymers, *Journal of Hazardous Materials*, V. 143. 2007.

ZHAO, Q., NAIR, B., RAHIMIAN T., BALAGURU, P., Novel Geopolymer Based Composites with Enhanced Ductility, *Journal of Materials Science*, V. 42. 2007.