

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ
FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA



PONTIFICIA
UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DEL PERÚ

**Estudio del avance de la reacción de geopolimerización del residuo
de catalizador de craqueo catalítico de petróleo**

**TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL
DE LICENCIADO EN QUÍMICA**

AUTOR:

Álvaro Alejandro Castañeda Estremadoyro

ASESOR:

Dr. Javier Nakamatsu Kuniyoshi

Lima, setiembre, 2021

RESUMEN

Los geopolímeros son materiales de construcción preparados a partir de residuos industriales ricos en aluminio y silicio mediante su activación con una solución compuesta de silicato sódico e hidróxido de sodio. Estos materiales tienen un gran potencial debido a que pueden cumplir las mismas funciones que el cemento Portland ordinario (OPC por sus siglas en inglés), pero emitiendo menor cantidad de gases de efecto invernadero durante su producción. Se ha estudiado bastante la reacción de geopolimerización y las propiedades mecánicas de geopolímeros sintetizados a partir de *fly ash*, sin embargo, no se ha expandido esta investigación a otra clase de residuos ricos en silicio y aluminio, tal como el producido durante la refinación del petróleo: el residuo de catalizador de craqueo catalítico (SFCC por sus siglas en inglés).

En el presente trabajo se estudiaron los geopolímeros preparados a partir de este material, se desarrolló un método para detener la reacción de geopolimerización, mediante la liofilización de geopolímeros, se desarrolló un estándar interno para facilitar el seguimiento de la reacción de geopolimerización utilizando espectroscopía ATR-IR y, además, se estudió el efecto de la cantidad de agua y silicato soluble en la reacción de geopolimerización mediante difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada. Durante este estudio se observó que una mayor cantidad de agua apoya las etapas iniciales de la reacción, pero ralentiza las etapas finales. La cantidad de Si en el medio también juega un rol fundamental: en este trabajo se observó que cantidades muy altas y muy bajas del mismo pueden afectar negativamente la reacción de formación de geopolímero.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Javier Nakamatsu por su asesoría y el tiempo invertido.

Al Dr. Luis Ortega por toda la ayuda con las mediciones en el DRX.

A la Mag. Gaby Ruiz Petrozzi y a la UDEP por el apoyo brindando y analizando el SFCC.

Al Mag. Guido Silva por su apoyo en el trabajo conjunto con el laboratorio de materiales de ingeniería civil.

Al Centro de Caracterización de Materiales (CAM-PUCP) por el uso del equipo de difracción de rayos X.

Al Dr. Bruno Bertolotti y a la Compañía Minera Agregados Calcareos SA (COMACSA) por su apoyo en los análisis de caracterización del SFCC.

A mi familia por todo su apoyo durante mi formación académica.

A mis compañeros de laboratorio por el trabajo en equipo, las enseñanzas, los consejos y la ayuda.

A todos los profesores y trabajadores de la sección química.

ÍNDICE GENERAL

1.	MARCO TEÓRICO	1
1.1.	Calentamiento global	1
1.2.	Industria de la construcción y su impacto medioambiental	1
1.3.	Geopolímeros.....	3
1.3.1.	Introducción.....	3
1.3.2.	Estructura química.....	6
1.3.3.	Mecanismo de reacción	9
2.	OBJETIVOS.....	13
3.	PARTE EXPERIMENTAL.....	14
3.1.	Reactivos, equipos y materiales	14
3.1.1.	Reactivos.....	14
3.1.2.	Equipos.....	14
3.2.	Metodología.....	14
3.2.1.	Caracterización del SFCC	14
3.2.2.	Estudio para desarrollar un estándar interno para ATR-IR.....	15
3.2.3.	Estudio del efecto de la liofilización en la reacción de geopolimerización	16
3.2.3.1.	Geopolímeros sin estándar interno y almacenados a temperatura ambiente.....	17

3.2.3.2.	Geopolímeros con estándar interno y almacenados a condiciones de baja humedad y temperatura.....	17
3.2.4.	Estudio del efecto del tipo de muestreo en la homogeneidad de la muestra.....	17
3.2.5.	Estudio del efecto del agua en la preparación de geopolímeros con SFCC.....	19
3.2.6.	Preparación de geopolímeros con distinta cantidad de silicato soluble en la solución activadora	20
3.2.7.	Evaluación de la reacción de geopolimerización por ATR-IR y DRX.....	21
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	22
4.1.	Caracterización del SFCC.....	22
4.1.1.	SFCC.....	22
4.1.1.1.	Descripción física.....	22
4.1.1.2.	Caracterización elemental.....	23
4.1.1.3.	Caracterización mineralógica	23
4.1.1.4.	Caracterización de enlaces químicos pertinentes (IR).....	24
4.2.	Efecto de la cantidad de agua y de silicato de sodio en la solución activadora en la reacción de geopolimerización	25
4.2.1.	Desarrollo de estándares internos para análisis semi-cuantitativo por ATR-IR.....	25

4.2.2.	Estudio del efecto de la liofilización en el progreso de la reacción.....	28
4.2.3.	Estudio del efecto del tipo de muestreo en la homogeneidad de la muestra.....	32
4.2.4.	Estudio del efecto de la cantidad de agua en la reacción de geopolimerización	36
4.2.5.	Análisis del efecto del contenido de Si en la solución activadora en la reacción de geopolimerización	42
5.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	57
6.	BIBLIOGRAFÍA	59



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Posibles aplicaciones de geopolímeros en función de su proporción de Silicio y Aluminio.....	6
Figura 2: Estructuras correspondientes a la nomenclatura $Q^m(nAl)$,.....	7
Figura 3: Espectros de RMN- ^{29}Si	9
Figura 4: Mecanismo de reacción planteado en 4 etapas.....	12
Figura 5: Espectro de ATR-IR del SFCC.....	25
Figura 6: Espectros de IR de geopolímeros a base de SFCC con distintos estándares internos	27
Figura 7: Espectros de IR con geopolímero y con estándar interno de $BaCO_3$	28
Figura 8: Espectros IR de geopolímeros de SFCC con distintos tiempos de curado.	29
Figura 9: Espectros IR de geopolímeros de SFCC analizados 1 día después de liofilizar y 3 semanas después de liofilizar	31
Figura 10: Intensidad promedio de la banda principal de los geopolímeros GP1-3 c ...	33
Figura 11: Número de onda promedio de la banda principal de los geopolímeros GP1.....	35
Figura 12: ATR-IR de IG para las distintas alícuotas de FCCA 1.A y 1.B	39
Figura 13: Variación del número de onda de la banda principal de los geopolímeros FCCA 1 y FCCA 2 en función del tiempo de reacción.....	41
Figura 14: (a) Valores de IG promedio y (b) posición de la banda principal promedio para GP5-6.....	42
Figura 15: (a) Difractograma de GP6-d1, (b) difractograma de GP6-d6 y (c) difractograma de GP6-d1 y GP6-d6.....	44

Figura 16: (a) Valores de IG promedio y (b) posición de la banda principal promedio para GP4-5.....	47
Figura 17: (a) Valores de IG promedio y (b) posición de la banda principal promedio para GP1-3.....	48
Figura 18: (a) Difractograma de GP1-d1, (b) difractograma de GP1-d2 y (c) difractograma de GP1-d6	51
Figura 19: (a) Valores de IG promedio y (b) posición de la banda principal promedio para GP7-9.....	53
Figura 20: (a) Difractograma de GP7-d1, (b) difractograma de GP7-d3 y (c) difractograma de GP7-d6	55



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Composición de los geopolímeros de FCC	21
Tabla 2: Composición química del SFCC obtenida mediante FRX.	23
Tabla 3: Composición de la parte cristalina del SFCC	24
Tabla 4: Composición de los geopolímeros FCCA 1 y FCCA 2.	37



ABREVIATURAS

ATR-IR	Espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada
DRX	Difracción de rayos X
FA	<i>Fly ash</i> o cenizas volantes
FRX	Fluorescencia de rayos X
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
GBFS	<i>Granulated blast furnace slag</i> o escoria granulada de alto horno
ICP-AES	Espectroscopía de emisión atómica acoplado a ionización por plasma
IG	Intensidad de la banda principal del geopolímero
MPa	Mega pascales
OPC	Cemento Portland ordinario
RMN	Resonancia magnética nuclear
SFCC	<i>Spent fluid catalytic cracking catalyst</i> o residuo de catalizador de craqueo catalítico

1. MARCO TEÓRICO

1.1. Calentamiento global

El crecimiento y producción desordenada por parte de la sociedad humana ha generado una serie de problemas medioambientales en el planeta Tierra y las especies que lo habitan. Algunos de estos, como el calentamiento e incremento del nivel del mar y los cambios climáticos extremos son parcialmente generados por el calentamiento global, el cual es el incremento de la temperatura en la superficie terrestre y es consecuencia de una intensificación del efecto invernadero.¹ Este último consiste en la reflexión, por parte de la atmósfera, de la radiación proveniente de la Tierra nuevamente hacia la superficie, para mantenerla a una temperatura promedio de 33°C.¹ Los gases de efecto invernadero en la atmósfera, como el vapor de agua y el dióxido de carbono, hacen esto posible. Anteriormente existía un equilibrio dinámico entre los gases efecto invernadero en la Tierra y en la atmósfera, como el ciclo del carbono, pero este fue perturbado por las grandes emisiones generadas por la actividad humana, lo que ha causado una mayor concentración de estos gases y una intensificación del efecto invernadero. Como consecuencia, es necesario reducir el impacto de la actividad humana en el medio ambiente, mediante la reducción de estas emisiones.

1.2. Industria de la construcción y su impacto medioambiental

Hoy en día, la construcción es una de las industrias en las que se mueve más dinero, debido a que constantemente se construyen viviendas y ambientes, sea para renovar construcciones antiguas o para albergar a la población. El material de construcción más producido y utilizado para estos fines es el concreto, el cual está

compuesto por aglomerante (componente principal) junto con otros componentes adicionales, como la grava y arena.² El aglomerante más utilizado en la actualidad es el cemento, principalmente el cemento Portland ordinario (OPC por sus siglas en inglés). Este material de construcción se caracteriza por tener valores de resistencia a la compresión bastante elevados, entre 50 y 100 MPa.³ Debido a que es un material de construcción utilizado a nivel mundial su producción es masiva; se estima que en el 2018 se produjeron 4,000 millones de toneladas de cemento en todo el mundo.⁴ Por esta misma razón es importante también tener en cuenta las implicancias ambientales que puede tener la producción de este material, por lo se necesita saber cómo es que este se produce y qué sucede durante su producción.

El cemento está compuesto principalmente de clínker, el cual es un material rico en silicatos y aluminatos de calcio. Este es producido a partir de piedra caliza (fuente de carbonato de calcio) y arcilla (fuente de aluminatos y silicatos de sodio). Estos dos materiales son mezclados y calentados a elevadas temperaturas para su reacción. Se realiza un primer calentamiento a 600°C, el cual descompone el carbonato de calcio en dióxido de carbono y óxido de calcio (etapa 1).^{2,5} Luego, a 1400°C, el óxido de calcio reacciona con la arcilla para dar lugar a los aluminosilicatos de calcio (etapa 2).^{2,5} Ambas etapas en la producción del clínker tienen un fuerte impacto ambiental. En primer lugar, tanto la etapa 1 como la etapa 2 requieren calentamientos a elevadas temperaturas, las cuales suelen ser generadas mediante la combustión de carbón, la cual genera grandes cantidades de dióxido de carbono y otros gases de efecto invernadero, como los óxidos de azufre y de nitrógeno.⁶ Análogamente, la misma reacción de descomposición del carbonato de calcio en la etapa 1 produce dióxido de carbono, contribuyendo a un

impacto ambiental negativo en la producción del concreto, ya que, aproximadamente, la producción de cemento contribuye al 85% de la emisión de gases de efecto invernadero del concreto.⁶ Se estima que se producen entre 0.6 y 1.2 toneladas de dióxido de carbono por tonelada de cemento, haciéndolo un material altamente contaminante.⁶

Desde hace varios años, se ha intentado reducir la emisión de gases de efecto invernadero en la producción del concreto, con mediano éxito. Para esto, se intentó sustituir el clínker con otras fuentes de aluminosilicatos y calcio, como el *fly ash* (cenizas volantes producidas durante la combustión del carbón) y la puzolana. Estos pueden cumplir la misma función que el clínker, pero emiten menos gases de efecto invernadero durante su procesamiento.⁶ A pesar de esto, las emisiones del concreto siguen siendo bastante elevadas y contribuyen al 8% de las emisiones mundiales de dióxido de carbono (4% corresponde a la generación de energía involucrada y 4% a la reacción de formación del clínker).⁷ Como consecuencia, surge la necesidad de buscar materiales de construcción nuevos que puedan cumplir las mismas funciones que el concreto, pero sin tener una gran emisión de gases de efecto invernadero asociada a su producción.

1.3. Geopolímeros

1.3.1. Introducción

Los geopolímeros son un material de construcción alternativo que ha recibido bastante atención en los últimos años debido a que pueden ser un potencial sustituto para el concreto, ya que presentan propiedades mecánicas similares, pero teniendo un menor impacto medioambiental. Estos son aluminosilicatos amorfos preparados a partir de la activación alcalina de materias primas ricas en silicio y aluminio y con un bajo

porcentaje de cristalinidad. Esta activación consiste en mezclar la materia prima con una solución básica (normalmente hidróxido de sodio) de silicato sódico o potásico. Esta mezcla necesita tiempo para reaccionar, este tiempo se denomina tiempo de curado. El tiempo de curado del geopolímero dependerá de varios factores, entre ellos, la temperatura a la cual se realiza el curado, la cual suele ir entre 0 y 100 °C.

La preparación de los geopolímeros consume menos energía que la del concreto, por ende, emite menos gases de efecto invernadero, haciéndolo un material más ambientalmente amigable.^{8,9} Además, las materias primas a utilizar en la preparación de geopolímeros pueden ser residuos de distintas industrias o procesos, tal como la industria del hierro que produce la escoria granulada de alto horno (GBFS por sus siglas en inglés), la quema de combustibles fósiles que produce las cenizas volantes (*fly ash* o FA por sus siglas en inglés) y la refinación del petróleo que produce los residuos del catalizador de craqueo catalítico (SFCC por sus siglas en inglés). A diferencia del FA, el SFCC es producido en el Perú, pero no ha sido investigado a la misma profundidad, por lo cual es importante estudiarlo para tratar de implementar esta clase de tecnología en nuestro país.

La posibilidad de producirlos a partir de residuos y a temperaturas bastante bajas (cercanas a temperatura ambiente) hace que los geopolímeros presenten una ventaja doble ambientalmente hablando. Esto es debido a que son preparados a bajas temperaturas, consumiendo menos energía que el concreto, y pueden ser preparados a partir de residuos, por lo cual no hay un costo energético al momento de obtener la materia prima, aparte del transporte.⁹

Después del proceso de curado, los geopolímeros presentan propiedades mecánicas interesantes y comparables con las del concreto, llegando a alcanzar resistencias a la compresión de 100 MPa.^{10,11} Asimismo, al variar las condiciones de preparación del geopolímero, se pueden alcanzar materiales con distintas propiedades físicas. Las distintas aplicaciones de los geopolímeros se pueden apreciar en la figura 1.¹² En esta se puede ver como variando la proporción de Si:Al en el material sus propiedades cambian como consecuencia de la formación de distintas cadenas y ordenamientos de Si:Al. Al ir incrementando la cantidad de Si en el geopolímero, el material empieza a ser menos rígido y se vuelve apto para otras aplicaciones. Esta proporción de Si:Al en el material puede alterarse mediante la combinación de dos materias primas (es decir, el enriquecimiento de Si o Al del sólido a activar alcalinamente) o mediante la activación con una solución alcalina muy rica en Si (proveniente del silicato sódico).^{11,13,14}

En resumen, los geopolímeros son materiales que puede ser, potencialmente, un sustituto para el concreto, debido a que sus propiedades mecánicas (como la resistencia a la compresión) son comparables a las de este material, pero consumen una menor cantidad de energía en su producción. Es por esto que es importante estudiar los aspectos tanto mecánicos como químicos de los geopolímeros para así poder entender cómo afecta cada parámetro a la reacción y poder diseñar el geopolímero dependiendo de la aplicación de interés.

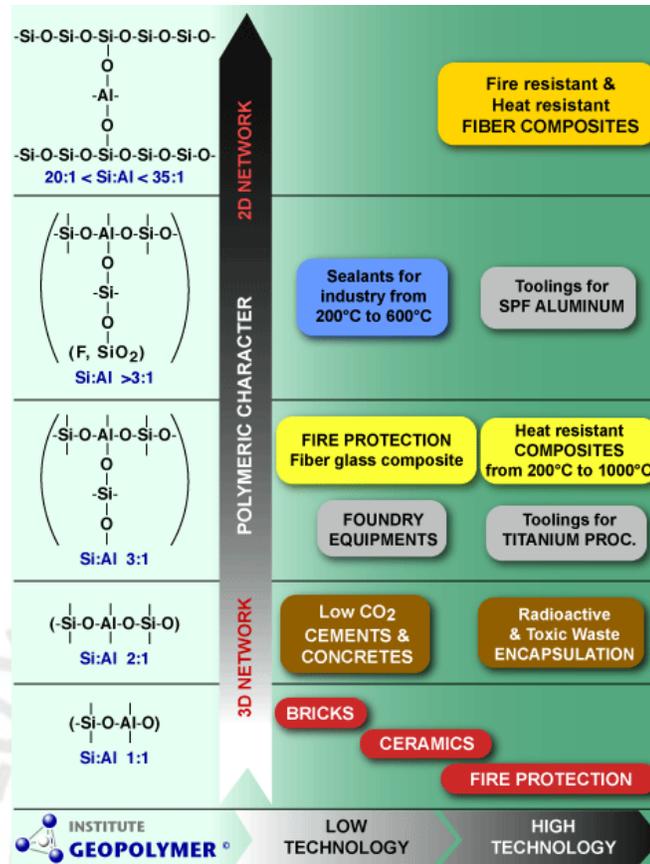


Figura 1: Posibles aplicaciones de geopolímeros en función de su proporción de Silicio y Aluminio.¹²

1.3.2. Estructura química

Como se mencionó anteriormente, los geopolímeros son aluminosilicatos cuya estructura dependerá de la composición de la materia prima utilizada. Existe una gran variedad de geopolímeros, pero los más conocidos son los aluminosilicatos de sodio y los aluminosilicatos de calcio. Los primeros se preparan a partir de materias primas que son ricas en tanto Si como Al, estando entre estas el SFCC o el *fly ash* tipo F, mientras que la GBFS, al ser rica en Si, Al y Ca, puede utilizarse para sintetizar este segundo tipo de geopolímeros. La estructura de estos materiales se ha estudiado principalmente por resonancia magnética nuclear (RMN por sus siglas en español) de estado sólido de ²⁹Si

y ^{27}Al . No se han estudiado a mucho detalle los espectros de ^{27}Al , pero se ha encontrado que todos los átomos de aluminio se encuentran con geometría tetraédrica.¹⁵ A diferencia del Al, sí existe un mayor conocimiento acerca del ^{29}Si -RMN, ya que este se ha utilizado para estudiar las estructuras de las zeolitas. Los átomos de Si en un aluminosilicato se encuentran tetracoordinados, pero sus esferas de coordinación pueden ser muy variadas, por lo cual existe una nomenclatura para diferenciar a todas estas especies. Las distintas especies se denominan $\text{Q}^m(\text{nAl})$, donde m indica el número de átomos T (T = Si, Al) enlazados covalentemente al átomo de Si y n indica el número de átomos de Al en la esfera de coordinación del Si.^{16,17} Un ejemplo de estas estructuras se muestra en la figura 2, donde se puede observar la estructura de las especies con m entre 1 y 4 y especies con m=4 pero n variable.

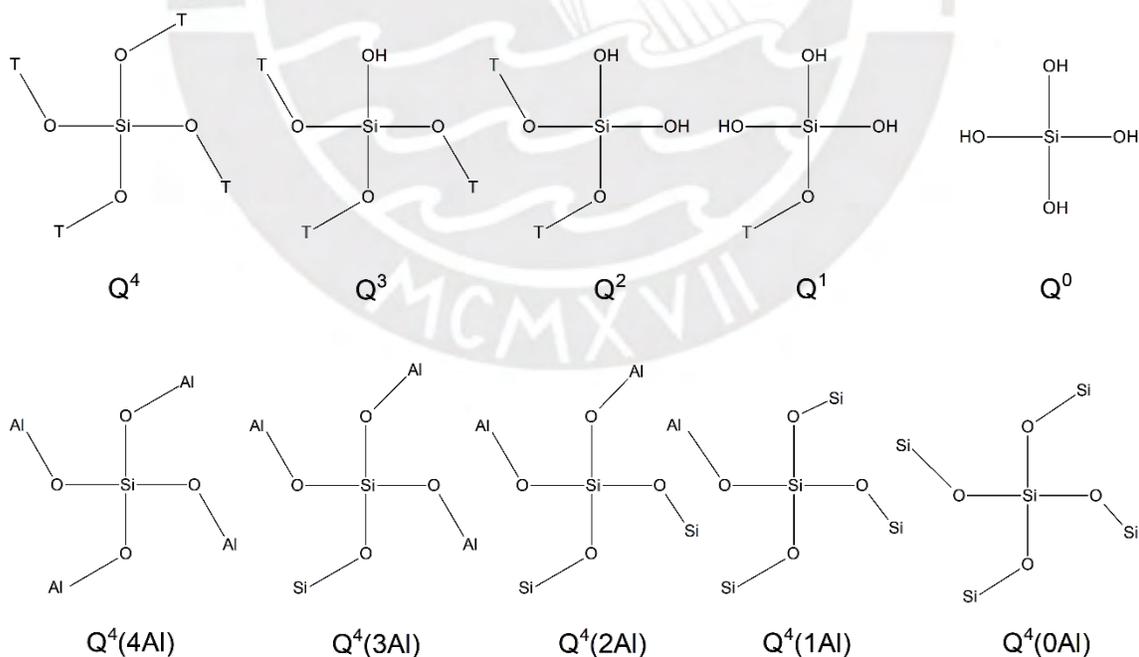


Figura 2: Estructuras correspondientes a la nomenclatura $\text{Q}^m(\text{nAl})$, donde m=0, 1, 2, 3, 4 y n=0, 1, 2, 3, 4.^{16,17}

La abundancia de cada una de estas especies va a ser distinta para los geopolímeros con y sin Ca, ya que estos difieren en su estructura. Los geopolímeros con poco Ca suelen ser redes tetraédricas entrecruzadas, es decir, todos los átomos T se encuentra unidos a otros 4 átomos T.¹⁵ En otras palabras, la mayoría de las cadenas de polímero se encuentran unidas unas a otras mediante enlaces covalentes y los iones de Na se encuentran al lado de los oligómeros de $[AlO_4]^-$ neutralizando su carga. Esto se puede observar en los espectros de RMN-²⁹Si mostrados en la figura 3, donde el geopolímero con poco Ca muestra únicamente especies Q⁴.^{15,17} Por otro lado, los geopolímeros ricos en Ca suelen consistir de cadenas lineales aluminosilicato, las cuales se encuentran levemente entrecruzadas entre sí (pocas de ellas están unidas covalentemente). Se especula que estas cadenas se encuentran unidas por interacciones intermoleculares, en las cuales priman los iones Ca²⁺, los cuales se encontrarían en medio de las cadenas.¹⁷ Esto se puede observar nuevamente en la figura 3, donde se puede apreciar que el espectro B presentan una variedad de estructuras Q^m, siendo m=2 la más abundante.¹⁷

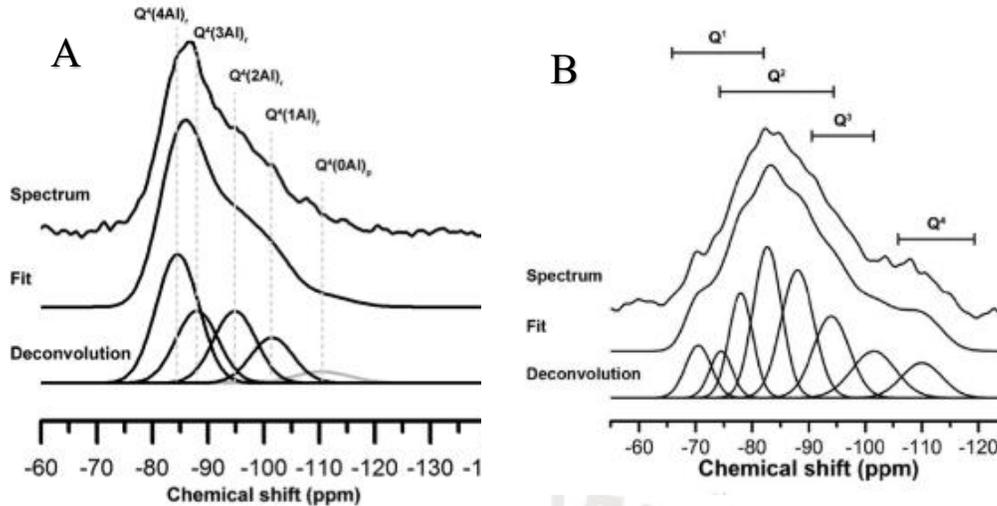


Figura 3: Espectros de RMN-²⁹Si para: A) geopolímeros con baja cantidad de Ca y B) geopolímeros con alta cantidad de Ca.^{15,17}

1.3.3. Mecanismo de reacción

El mecanismo de reacción de geopolimerización ha sido estudiado en los últimos años para el *fly ash*, llegándose a tener una idea del mismo. Este fue planteado por Rees *et al.*¹⁸ y aplica para el *fly ash* únicamente, y se presenta en la figura 4. La reacción inicia con la disolución de las partículas de la materia prima (etapa 1), las cuales son atacadas por iones hidróxido provenientes del NaOH en la solución activadora. Estas reacciones de hidrólisis liberan oligómeros al medio, indicados con color azul. Durante este proceso, se disuelve una mayor cantidad de Al que de Si u otro material, por lo cual las partículas de materia prima se enriquecen en Si, esto se encontró mediante estudios de lixiviación por espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES, por sus siglas en inglés).¹⁹

Como consecuencia de la alta disolución de especies ricas en Al, la disolución de la materia prima se inhibe (etapa 2). Esto es consecuencia de la adsorción (física) de los

aluminatos en la superficie de las partículas de materia prima. Estos aluminatos no permiten que los iones hidróxido alcancen la materia prima con facilidad, dificultando así las reacciones de hidrólisis. A pesar de esto, la materia prima sigue disolviéndose, pero lentamente, permitiendo la entrada de silicatos y algunos aluminatos al medio. Esto se determinó mediante estudios de carácter cinético por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés), en los cuales se realizó un seguimiento a la banda principal del geopolímero. Esta banda corresponde a la vibración asimétrica del enlace Si-O-T (T= Si, Al) y se sitúa entre los 900 y 1200 cm^{-1} . Aquellos geopolímeros ricos en Al presentarán esta banda a números de onda cercanos a 900 cm^{-1} , mientras que geopolímeros ricos en Si la tendrán cerca de 1200 cm^{-1} . Se observó que la banda correspondiente al geopolímero aumentaba a una menor velocidad si se agregaba una mayor cantidad de aluminato al medio.²⁰ Similarmente, estudios de lixiviación utilizando ICP-AES permitieron determinar si la materia prima se seguía disolviendo durante estos periodos de inhibición.¹⁹

Este periodo de inhibición persiste hasta que se alcanza una concentración umbral de silicato en el medio, dando lugar a la etapa 3. Los silicatos en el medio reaccionan (condensan) con los aluminatos adsorbidos, causando su desorción y permitiendo que se reanude con normalidad el proceso de disolución. Estas reacciones de condensación dan lugar a un gel rico en Al (debido a la elevada concentración de Al en el medio), dejando atrás partículas de materia prima rica en Si. La presencia de este geopolímero fue determinada mediante estudios por FTIR, en los cuales la banda principal del geopolímero (banda correspondiente al estiramiento Si-O-T) se encontraba a números de onda bajos (cercanos a 900 cm^{-1}).^{21,22}

La última etapa (etapa 4) es la del crecimiento del geopolímero. En esta, los silicatos recientemente disueltos de la materia prima empiezan a condensar con los geles ricos en Al presentes en el medio, enriqueciéndolos en Si. Las nuevas especies que se disuelven de la materia prima condensan con este nuevo gel y, además, los geles empiezan a condensar entre sí para dar lugar a un material final, entrecruzado (prácticamente todos los átomos T coordinados a otros 4 átomos T) y rico en Si. Esto se determinó mediante estudios cinéticos por FTIR, donde se encontró que la banda principal del geopolímero iniciaba a números de onda bajos (cerca de 900 cm^{-1}) y se desplazaba a números de onda mayores conforme la reacción progresaba, indicando así un enriquecimiento en silicio.^{21,22} Análogamente, por estudios cinéticos usando RMN-²⁹Si, se pudo observar cómo la cantidad de especies $Q^4(nAl)$, con n menores a 4 empezaban a disminuir en comparación a las especies $Q^4(4Al)$, consecuencia del entrecruzamiento entre las cadenas y de la reacción de los oligómeros ricos en Si presentes en el medio con el gel principal.¹⁵

A pesar de que existen bastantes estudios que han permitido elucidar el comportamiento del *fly ash*, estos no se han extendido a estudiar otras materias primas, es decir, otras fuentes de aluminosilicatos, lo cual dificulta la implementación de esta clase de materiales en países que no disponen de este material. Es por ello que es importante extender esta clase de estudios a otros materiales, para poder entender si otros aluminosilicatos siguen las mismas tendencias y si el cambio de las condiciones de activación tiene los mismos efectos en el material.

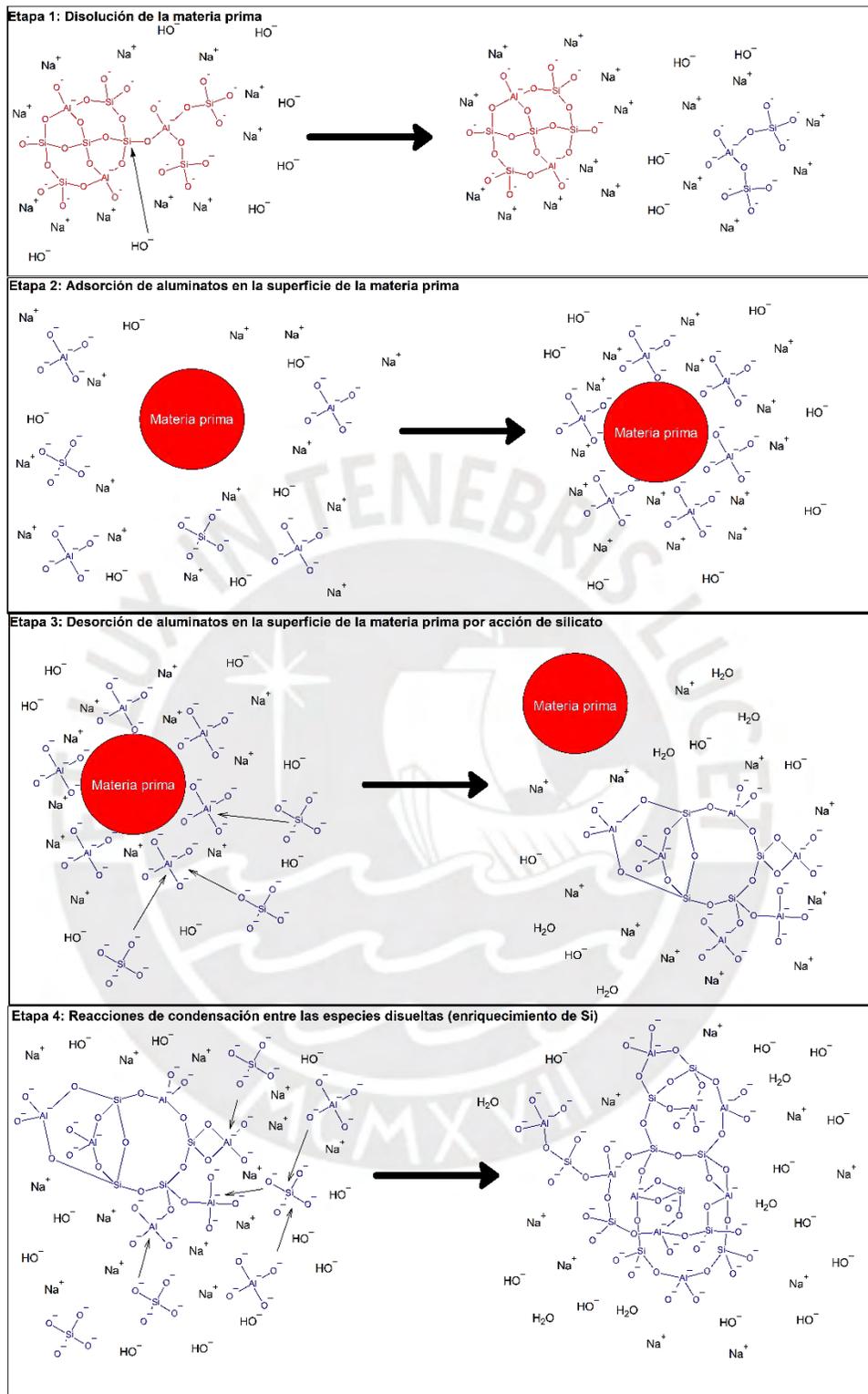
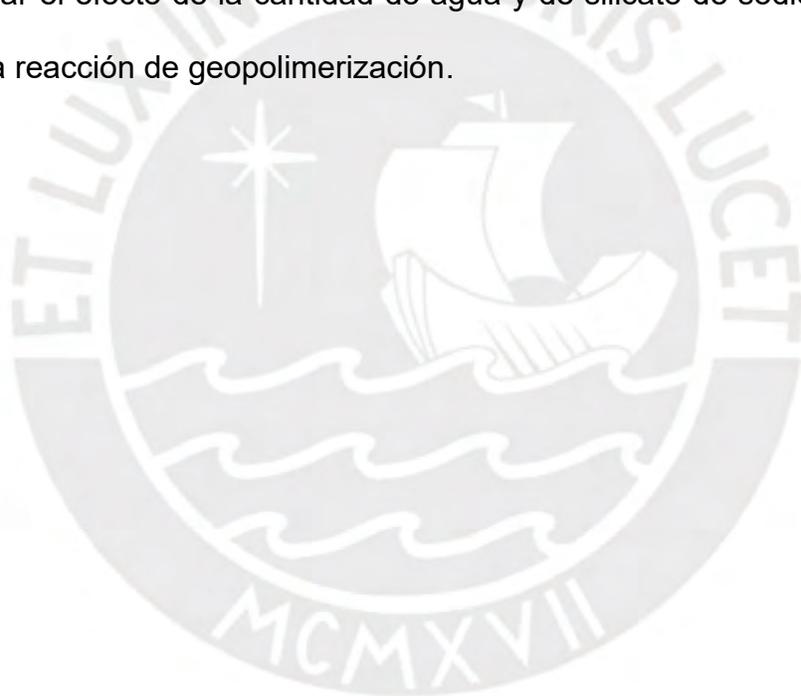


Figura 4: Mecanismo de reacción del fly ash planteado en 4 etapas: 1) disolución de la materia prima, 2) adsorción de los aluminatos en la superficie de la materia prima, 3) desorción de los aluminatos en la superficie, 4) crecimiento del geopolímero.

2. OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo es estudiar los aspectos químicos de la reacción de geopolimerización del residuo del catalizador de craqueo catalítico (SFCC) utilizado en la refinación de petróleo, en relación con la composición de la solución activadora.

Por ello se buscó desarrollar un método para poder detener la reacción de geopolimerización, un estándar interno para hacer posible la comparación de espectros ATR-IR, y evaluar la reacción de geopolimerización por ATR-IR y DRX. Además, se buscó determinar el efecto de la cantidad de agua y de silicato de sodio en la solución activadora en la reacción de geopolimerización.



3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reactivos, equipos y materiales

3.1.1. Reactivos

- Hidróxido de sodio. Grado analítico. Proveniente de MERCK
- Solución acuosa de silicato de sodio (28% en peso de SiO_2 y 8% en peso de Na_2O). Grado técnico.
- Carbonato de Calcio (Marca Movilab)

3.1.2. Equipos

- Espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier MIR/NIR Perkin-Elmer modelo Frontier.
- Liofilizador Yamato DC401.
- Espectrómetro WXXRF ARL OPTIM'X. Thermo Fisher Scientific.
- Difractómetro Bruker D8 Discover DAVINCI equipado con un detector Lynxeye y un tubo de rayos X de Cu Ka.
- Analizador de tamaño de partícula SediGraph 5100.
- Microscopio de escaneo de electrones Thermo Fisher Scientific Quanta 250
- Estufa eléctrica DHG 9055A

3.2. Metodología

3.2.1. Caracterización del SFCC

El SFCC fue caracterizado químicamente mediante tres técnicas: DRX, FRX y espectrofotometría infrarroja (ATR-IR). Para el análisis por ATR-IR no se realizó ningún tratamiento previo de la muestra, para estas mediciones se colocó la muestra encima del

cristal, se cubrió con papel aluminio y se presionó con una fuerza de 60 N (según el indicador de fuerza del equipo utilizado). Para el análisis por DRX, se colocó la muestra en un porta muestras circular y se realizó un barrido de ángulos de fase desde 10° hasta 70°, con un paso de 0.02° y un tiempo de integración de 4s. Luego se utilizó el software Diffrac.EVA 5.0 de Bruker que lleva incorporada la base de datos PDF 2 (Power Diffraction file), con la finalidad de identificar las señales en el espectro. El análisis por FRX fue realizado por el laboratorio de análisis instrumental de la empresa COMACSA. En este caso, el polvo de SFCC se fundió en una lámina delgada para luego insertarse en el equipo, donde se realizó la lectura.

Para la caracterización física del SFCC se utilizaron las siguientes técnicas: para el cálculo de la densidad se utilizó el método del picnómetro, para la determinación del tamaño de las partículas se realizó el análisis en el equipo SediGraph 5100 y para el estudio de morfología se realizó un análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) utilizando el equipo Thermo Fisher Scientific Quanta 250.

3.2.2. Estudio para desarrollar un estándar interno para ATR-IR

Para poder comparar los espectros de ATR-IR es necesario tener una señal de referencia cuya intensidad sea conocida y constante, es decir, es necesario tener un estándar interno. Se probaron tres compuestos como potenciales estándares internos: $B(OH)_3$, $BaCl_2$ y $BaCO_3$. Para su evaluación, estos compuestos se mezclaron con muestras de geopolímero liofilizado y luego se analizaron por ATR-IR.

Para la comparación entre los compuestos se utilizó el mismo geopolímero, el cual se preparó utilizando una solución activadora compuesta de 37.57 g de hidróxido de sodio, 81.52 g de agua y 145.05 g de la solución de silicato de sodio. Luego, 53 g de esta solución se agregaron a 50 g de SFCC, la mezcla resultante se mezcló manualmente por 5 minutos, dando lugar al geopolímero. Este geopolímero se colocó en un envase plástico, se tapó, y se curó por 3 días. Al tercer día se tomaron 3 alícuotas sólidas de este geopolímero, las cuales se congelaron con nitrógeno líquido y se liofilizaron

Estas alícuotas sólidas luego fueron molidas manualmente en un mortero de ágata y mezcladas con el estándar interno a probar. Esta mezcla se realizó en un mortero de ágata y en una proporción de 0.10 g de estándar interno y 0.32 g de geopolímero

Se realizaron mediciones de ATR-IR de los compuestos puros, de los compuestos mezclados con geopolímero y de los geopolímeros solos. La metodología de medición utilizada fue la misma que para la caracterización del SFCC.

3.2.3. Estudio del efecto de la liofilización en la reacción de geopolimerización

Para poder realizar un apropiado seguimiento de la reacción de geopolimerización fue necesario encontrar un método que permita detener esta reacción. En este trabajo se estudió la posibilidad de detener la reacción mediante la liofilización del geopolímero. Inicialmente, liofilizando y almacenando a condiciones ambientales y posteriormente liofilizando y almacenando en un desecador a -12°C .

3.2.3.1. Geopolímeros sin estándar interno y almacenados a temperatura ambiente

Para este cometido, se prepararon geopolímeros con la misma composición y metodología que los geopolímeros mencionados en 3.2.2, con la diferencia de que en este caso se tomaron 3 alícuotas, al primer, tercer y sexto día de reacción. Estas muestras se congelaron en nitrógeno líquido, se liofilizaron y se analizaron por ATR-IR de igual manera que las muestras de SFCC. Luego, estos se almacenaron por 20 días a condiciones ambientales y se volvieron a analizar.

3.2.3.2. Geopolímeros con estándar interno y almacenados a condiciones de baja humedad y temperatura

Para estas pruebas, se prepararon geopolímeros con la misma composición y metodología que los geopolímeros mencionados en 3.2.2, con la diferencia que se tomaron 2 alícuotas, al tercer y cuarto día de reacción. Estas muestras se congelaron en nitrógeno líquido, se liofilizaron y se analizaron por ATR-IR de igual manera que las muestras de SFCC. Luego, estos se almacenaron por 23 días en un desecador a -12°C y se volvieron a analizar.

3.2.4. Estudio del efecto del tipo de muestreo en la homogeneidad de la muestra

La finalidad de esta sección fue determinar qué método de muestreo brindaba resultados más reproducibles y representativos. Se propuso realizar el muestro de los geopolímeros antes de curar (cuando el material es todavía deformable con facilidad) y

después de curar (cuando el material es rígido). Los geopolímeros cuyo muestreo se realizó antes de curar se denominaron geopolímeros tipo eppendorf, y los que se muestrearon después de curar se denominaron geopolímeros tipo batch.

Para el primero, el geopolímero recién mezclado se cortaba en 12 porciones y cada porción se almacenaba en un envase eppendorf, estos fueron cerrados y sometidos al proceso de curado. Para el segundo, el geopolímero recién mezclado se colocaba en su totalidad en un envase plástico tapado y se sometía al proceso de curado. Luego, cuando era necesario sacar una alícuota del geopolímero, se abría la tapa y se retiraba un trozo del geopolímero.

Para la preparación de estos geopolímeros se utilizó una solución activadora compuesta de 37.57 g de hidróxido de sodio, 81.52 g de agua y 145.05 g de la solución de silicato de sodio. Luego, 53 g de esta solución se agregaron a 50 g de SFCC, la mezcla resultante se mezcló manualmente por 5 minutos, dando lugar al geopolímero.

Se prepararon 6 geopolímeros con esta misma receta, 3 fueron cortados en porciones antes de curar (denominados GP1-Epp, GP2-Epp y GP3-Epp) y 3 fueron colocados en su totalidad en un envase para luego retirar alícuotas sólidas (denominados GP1-Batch, GP2-Batch y GP3-Batch). Estos geopolímeros fueron sometidos a un proceso de curado de 25 días a 30°C.

En los 6 casos, se tomaron alícuotas de manera diaria hasta el sexto día de curado, luego se tomaron 3 alícuotas más en el séptimo, noveno y vigésimo primer día. Para las muestras tipo batch, las alícuotas sólidas se retiraron del envase plástico, se colocaron en envases Eppendorf de 5 mL. Por otro lado, para las muestras tipo eppendorf no fue

necesario tomar alícuotas de cada uno de los envases eppendorf, directamente se tomó un envase.

3.2.5. Estudio del efecto del agua en la preparación de geopolímeros con SFCC

Estas pruebas se hicieron con el objetivo de determinar si la cantidad de agua proveniente de la solución activadora afectaba la velocidad de la reacción de formación de los geopolímeros, así como la cantidad producida. Para estas pruebas se prepararon cuatro geopolímeros de dos composiciones distintas, dos geopolímeros con menor cantidad de agua (denominados FCCA 1.A y FCCA 1.B) y dos geopolímeros con mayor cantidad de agua (denominados FCCA 2.A y FCCA 2.B).

Para los geopolímeros con una menor cantidad de agua se preparó la solución activadora a utilizar mediante el mezclado de 37.57 g de hidróxido de sodio, 81.52 g de agua y 145.05 g de la solución de silicato de sodio. Luego, 53 g de esta solución se agregaron a 50 g de SFCC, la mezcla resultante se mezcló manualmente por 5 minutos. Cada una de estas mezclas corresponde a un geopolímero, por lo cual este paso se repitió dos veces, uno para FCCA 1.A y otro para FCCA 1.B. Estos se colocaron en un envase plástico, se taparon y colocaron en una estufa a 30°C por 35 días.

La preparación de FCCA 2.A y FCCA 2.B fue similar, se agregaron 53 g de la solución activadora a 50 g de SFCC, pero adicionalmente se agregaron 10 g de agua a la mezcla. Al igual que FCCA 1.A y FCCA 1.B, estos se dejaron en la estufa tapados a 30°C por 35 días.

Se fueron tomando alícuotas sólidas de cada uno de los geopolímeros, (cada una de 3 gramos aproximadamente) y se almacenaron en un envase eppendorf. Inicialmente se tomaron alícuotas a diario por los primeros 7 días, luego una alícuota al noveno día y finalmente una alícuota al día 35.

3.2.6. Preparación de geopolímeros con distinta cantidad de silicato soluble en la solución activadora

La finalidad de estas pruebas era determinar el efecto de la cantidad de Si en la solución activadora en la velocidad de la reacción de geopolimerización. Como se observó en el marco teórico, los oligómeros de Si juegan un rol importante durante la disolución de la materia prima, así como la misma reacción de geopolimerización, lo cual sugiere que variar su proporción puede jugar un papel determinante en la velocidad de la reacción, así como la cantidad de geopolímero producido.

Se prepararon 3 grupos de geopolímeros con distintas proporciones de Si y Al (1.82, 2, 2.42 y 2.87) utilizando distintas cantidades de silicato soluble, NaOH y agua en la solución activadora, según se muestra en la tabla 1. Para la preparación de estos geopolímeros primero se preparó la solución activadora mediante el mezclado del agua, el NaOH y la solución de silicato soluble (la proporción de cada uno dependería del geopolímero a preparar), esta mezcla se agitó utilizando un agitador magnético. Finalmente, esta solución se agregó al SFCC y se mezcló de manera manual; el geopolímero resultante se almacenó en su totalidad en un envase plástico, se taparon y se dejaron curando en el horno a 30°C por 25 días.

Se tomaron alícuotas sólidas de 3 g aproximadamente de cada uno de estos geopolímeros de manera diaria durante los primeros 6 días de reacción. Después de la

primera semana de reacción, se tomaron alícuotas a mediados de la segunda semana de reacción (día 8, 9 o 10), y finalmente se tomaron alícuotas justo antes de terminar el experimento (día 20, 21 o 22).

Tabla 1: Composición de los geopolímeros de SFCC.

Codificación	Masa de SFCC (g)	Masa de solución (g)	Masa de NaOH _(ac) (g)	Masa de Silicato _(ac) (g)	Masa de agua (g)	Ratio Molar SiO ₂ :Al ₂ O ₃
GP1	50.0	58.3	8.3	32.0	18.0	2.42
GP2	50.0	58.1	8.3	31.9	17.9	2.42
GP3	50.0	58.3	8.3	32.0	18.0	2.42
GP5	50.0	45.4	10.5	0.0	34.9	1.82
GP6	50.0	45.4	10.5	0.0	34.9	1.82
GP7	50.0	58.8	5.5	51.0	2.3	2.87
GP8	50.0	58.8	5.5	51.0	2.3	2.87
GP9	50.0	56.4	5.3	48.9	2.2	2.87
GP10	50.0	47.5	9.6	29.3	8.6	2
GP11	50.0	47.8	9.6	29.5	8.7	2
GP12	50.0	47.8	9.6	29.5	8.7	2

3.2.7. Evaluación de la reacción de geopolimerización por ATR-IR y DRX

El objetivo de esta sección fue desarrollar un método para poder evaluar muestras de geopolímero por IR y DRX, teniendo en cuenta el estándar interno desarrollado y el método para detener la reacción de geopolimerización.

Para realizar el análisis por ATR-IR, las alícuotas de 3 g de todas las muestras mencionadas en el apartado anterior fueron liofilizadas en tubos Eppendorf de 5 mL. Fueron congeladas utilizando nitrógeno líquido por un mínimo de 30 minutos, y liofilizadas por 4 días. Al retirar las muestras del liofilizador, estas se molieron y homogenizaron utilizando un mortero de ágata. Se tomó una pequeña cantidad de estas muestras (0.32 g) y se mezcló, utilizando el mortero, con 0.10 g de BaCO₃ (estándar

interno para ATR-IR). Esta mezcla fue colocada en otro tubo Eppendorf y almacenada en un desecador a -12°C (desecador dentro de un congelador) hasta su medición por ATR-IR. Para estas mediciones se siguió el estándar mencionado anteriormente.

Para el análisis por DRX, se utilizó la muestra molida después de liofilizar. Al igual que para el SFCC, se colocó la muestra en un portamuestras circular y se realizó un barrido de ángulos desde 10° hasta 70° , con un paso de 0.02° y un tiempo de integración de 4s. Luego se utilizó el software Diffrac.EVA 5.0 de Bruker que lleva incorporada la base de datos PDF 2 (Power Diffraction file), con la finalidad de identificar las señales en el espectro.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización del SFCC

4.1.1. SFCC

4.1.1.1. Descripción física

El SFCC utilizado fue un polvo de color amarillo, el cual tenía inicialmente un tamaño de partícula que iba desde $19\ \mu\text{m}$ hasta $100\ \mu\text{m}$. Estas partículas tenían un tamaño promedio de $31\ \mu\text{m}$ y tenían forma esférica.

Para mejorar la reactividad del SFCC se sometió a la materia prima a un proceso de molienda, donde el producto resultante tuvo un menor tamaño de partícula y una geometría distinta. Después del proceso de molienda se determinó que el tamaño de partícula tenía un rango de $1.2\text{-}52\ \mu\text{m}$, con un tamaño de partícula promedio de $22\ \mu\text{m}$. Además, se encontró que la forma de estas partículas ya no era esférica, si no angular. Adicionalmente, el material tenía una densidad relativa de $2.6\ \text{g/cm}^3$.

4.1.1.2. Caracterización elemental

Los resultados del análisis por FRX se presentan en la tabla 2, donde se observa la composición de la materia prima, información necesaria para conocer la cantidad de Si y Al que esta brinda a la reacción. Es importante resaltar que este material es ligeramente más rico en Al que en Si (casi una relación molar 1:1). Por lo general, los precursores utilizados con mayor frecuencia para preparar geopolímeros (*fly ash* y metacaolín, por ejemplo) presentan una mayor cantidad de Si que Al, acercándose más a la relación molar 3:1.^{10,23–25} Esto podría permitir la formación de geopolímeros ricos en Al, materiales que no han sido tan estudiados anteriormente.

Tabla 2: Composición química del SFCC obtenida mediante FRX.

Compuesto	% en masa
SiO ₂	49.61
Al ₂ O ₃	46.23
La ₂ O ₃	2.93
V ₂ O ₅	0.91
TiO ₂	0.72
Fe ₂ O ₃	0.70
Na ₂ O	0.70
P ₂ O ₅	0.20
MgO	0.19
NiO	0.19
Y ₂ O ₃	0.10
CaO	0.09
ZrO ₂	0.07
SrO	0.06
K ₂ O	0.06
BaO	0.05
LOI	1.01

4.1.1.3. Caracterización mineralógica

Similarmente, la DRX permitió conocer los componentes cristalinos que tiene el SFCC, así como el porcentaje de cristalinidad y de amorficidad del mismo. Esto último

es de bastante utilidad para determinar la cantidad de Al y Si en el entorno amorfo, valores que han sido reportados como relevantes para investigaciones anteriores.^{20-22,26} Se obtuvo que el SFCC tiene un porcentaje de cristalinidad del 35% aproximadamente, la composición de los dominios cristalinos de este material se muestran en la tabla 2.

Tabla 3: Composición de la parte cristalina del SFCC

Fase	Composición según ficha PDF	Nº PDF usado en la identificación	Peso (%)
Zeolita Y	$\text{Na}_{8.48}\text{H}_{10.6}(\text{Al}_{17.6}\text{Si}_{174.4}\text{O}_{384})$	79-1479	85-87
Mullita	$\text{Al}_{4.52}\text{Si}_{1.48}\text{O}_{9.74}$	079-1457	8-9
ZSM-5 (Mutinaite)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 54\text{SiO}_2$	44-0002	<3
Cuarzo	SiO_2	86-2237	<3

4.1.1.4. Caracterización de enlaces químicos pertinentes (IR)

Finalmente, el espectro de ATR-IR fue de utilidad para poder compararlo con los geopolímeros preparados a partir de esta materia prima. Al conocer las señales más características del SFCC en IR, se pudo determinar si es que este se consumió o no mediante el monitoreo de la intensidad de sus señales, como se ha reportado en investigaciones anteriores para *fly ash*.^{21,22} El espectro de ATR-IR del SFCC se presenta a continuación en la figura 5. En esta se puede observar la banda principal del geopolímero a 1076 cm^{-1} .

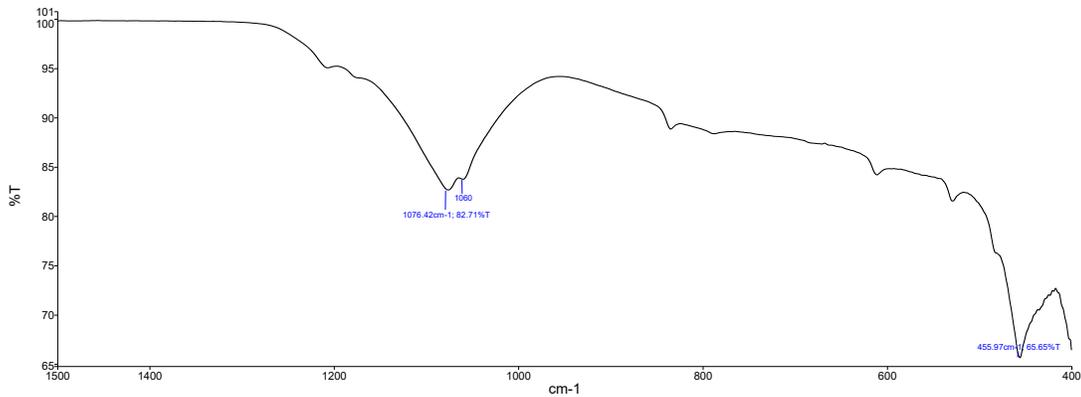


Figura 5: Espectro de ATR-IR del SFCC

4.2. Efecto de la cantidad de agua y de silicato de sodio en la solución activadora en la reacción de geopolimerización

4.2.1. Desarrollo de estándares internos para análisis semi-cuantitativo por ATR-IR

Se probaron tres compuestos como potenciales estándares internos: $B(OH)_3$; $BaCl_2$ y $BaCO_3$. Se deseó que estos estándares no presentasen señales de fuerte intensidad en el rango de trabajo, es decir, entre 1200 y 900 cm^{-1} y que presentasen más de una señal que se pueda usar como referencia, para poder escoger cual de las señales era la que menos cambiaba. Los resultados del análisis se presentan en la figura 6.

En la figura 6 (a) se puede apreciar que el espectro de IR del $B(OH)_3$ presenta una gran cantidad de señales en el rango de trabajo, lo cual deforma el espectro del geopolímero. Esto, junto con la posibilidad de actuar como agente entrecruzante, fue la principal razón para descartar el $B(OH)_3$ como posible estándar interno. Por otro lado, el $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ no tiene señales en el rango de trabajo, sin embargo, este compuesto solo presenta un par de señales, correspondientes al agua. Se decidió no utilizar este

compuesto, ya que, sus señales presentan una intensidad bastante baja una vez mezclado con el geopolímero y se necesitaría una gran cantidad de este compuesto para hacer que la señal tenga una intensidad razonable. Finalmente, el BaCO_3 presenta 3 señales intensas (1436 , 856 y 693 cm^{-1}) las cuales podrían utilizarse como referencia al momento de hacer seguimiento de la reacción geopolimerización. Otra ventaja fue que, al ser señales intensas, se podía agregar una pequeña cantidad de este compuesto para realizar el análisis.

Para verificar que la relación de señales es constante, se prepararon 20 muestras de geopolímero con el estándar interno, y se calcularon las relaciones de intensidades entre las distintas bandas, con la finalidad de ver si estas se mantenían constantes y, por ende, podrían ser utilizadas para el análisis semi-cuantitativo. Se encontró que la relación entre las bandas a 1436 y 856 cm^{-1} era de 1.042 , con una desviación estándar de 0.013 , mientras que la relación entre las bandas a 1436 y 693 cm^{-1} era de 1.034 con una desviación estándar de 0.015 . Estos valores con desviaciones estándar relativamente bajas indican que las intensidades del compuesto se mantienen constantes entre sí, lo cual lo hizo apto para el análisis semi-cuantitativo.

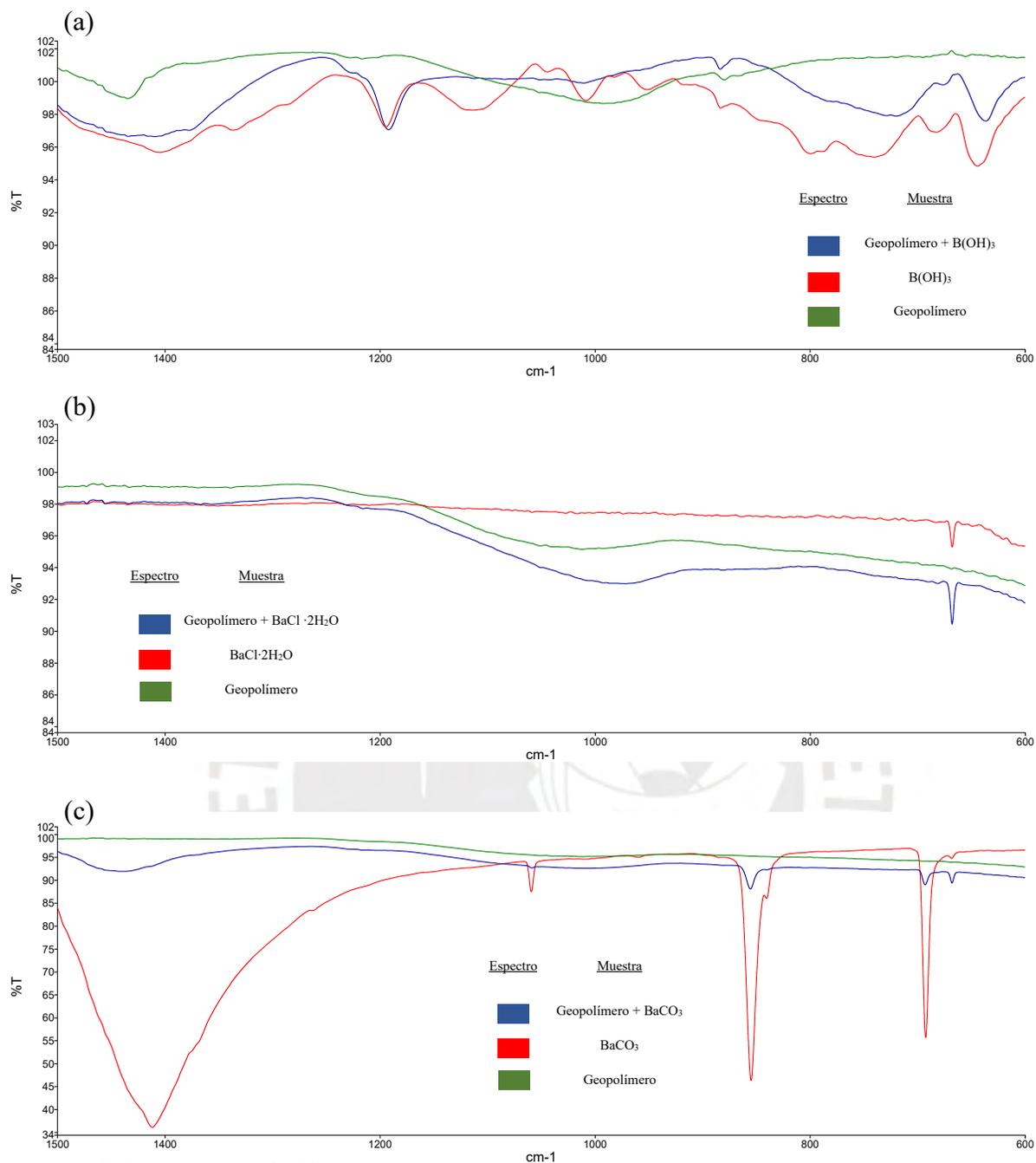


Figura 6: Espectros de IR de geopolímeros a base de SFCC con distintos estándares internos: (a) B(OH)₃; (b) BaCl₂·2H₂O y (c) BaCO₃.

Se observó que la banda a 1436 cm⁻¹ del BaCO₃ era la más conveniente para utilizar como referencia debido a que se sitúa a números de onda donde los geopolímeros no suelen presentar señales. En la figura 7 se puede observar un ejemplo de cómo se

observa un espectro con geopolímero (señal en 968.77 cm^{-1}) y BaCO_3 . Para calcular el valor de la intensidad de la banda del geopolímero (IG) se utiliza la siguiente formula: $IG = (100 - \%T_{\text{Geopolímero}})/(100 - \%T_{\text{Señal 1436}})$. El cálculo se formuló de tal manera de que un incremento en la intensidad de la banda principal genera un incremento en el valor de IG. En este caso, si aplicamos la formula al espectro en mención, el valor de IG sería de 0.57.

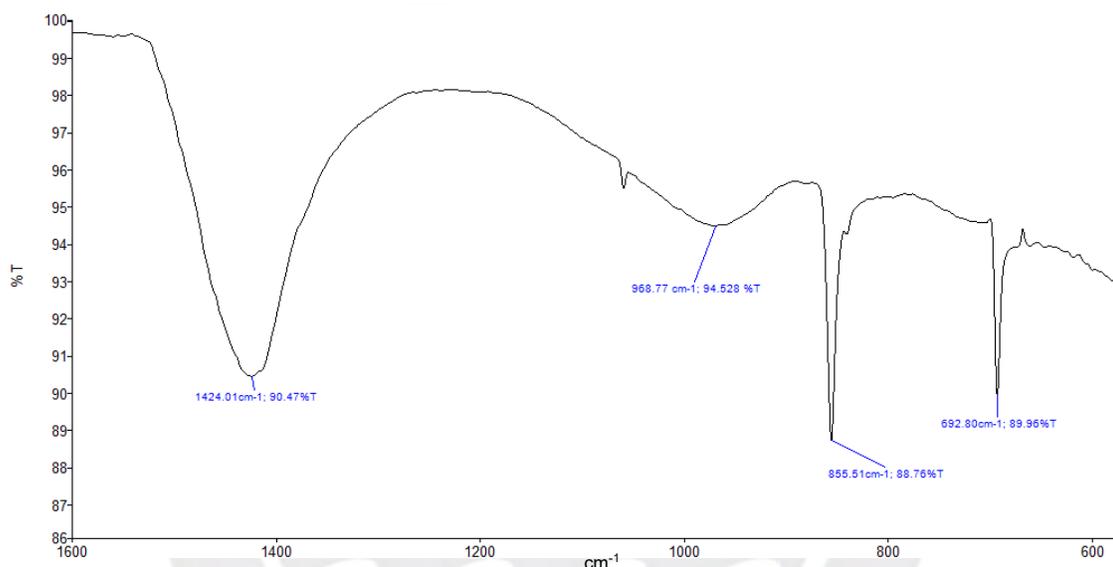


Figura 7: Espectros de IR con geopolímero y con estándar interno de BaCO_3 .

En conclusión, se realizaron pruebas con 3 potenciales estándares internos: B(OH)_3 ; BaCl_2 y BaCO_3 , de los cuales el último presentó señales intensas, reproducibles y que no interferían con la banda principal del geopolímero. Es por ello que se decidió utilizar el BaCO_3 como estándar interno semi-cuantitativo.

4.2.2. Estudio del efecto de la liofilización en el progreso de la reacción

Se monitoreó la intensidad de la banda principal del geopolímero (estiramiento Si-O-T) como se ha reportado en investigaciones anteriores.^{21,22} Para este cometido, se

lioofilizaron muestras de geopolímero, con 0, 3 y 6 días de curado a 30°C, los espectros de IR se muestran en la figura 8.

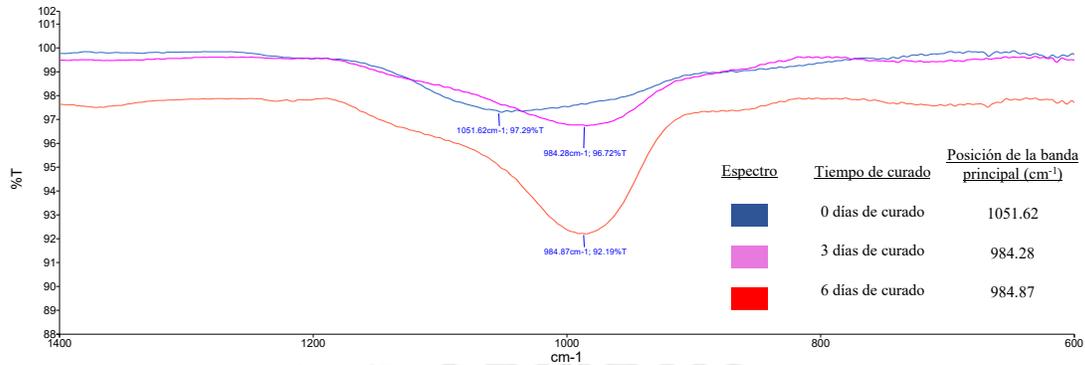


Figura 8: Espectros IR de geopolímeros de SFCC con distintos tiempos de curado.

En esta figura se puede apreciar una clara diferencia entre las muestras liofilizadas y la materia prima. En primer lugar, se puede apreciar la similitud entre la muestra liofilizada sin curar y el SFCC, ya que ambas presentan la banda principal del geopolímero a números de onda similares (1076.42 cm^{-1} para el SFCC y 1051.62 cm^{-1} para el geopolímero) y con un ancho de banda similar. Esto indica que la reacción progresó poco, ya que la muestra tiene una gran semejanza con la materia prima.

La muestra tomada en el tercer día de curado presentó una banda principal completamente distinta, la cual se desplazó a menores números de onda (984.28 cm^{-1}) y aumentó en intensidad, consecuencia del enriquecimiento en aluminio generado por la reacción de geopolimerización. Como consecuencia de esta reacción, la intensidad de la señal correspondiente a la materia prima, localizada a 1076.42 cm^{-1} , disminuyó.

La muestra tomada al sexto día de curado presentó una banda principal a números de onda similares a la de la muestra del día 3, pero con una mayor intensidad, lo cual

quiso decir que la reacción siguió avanzando, incrementando la cantidad de geopolímero (mayor intensidad) pero manteniendo su composición casi constante (ambas bandas principales se encontraron a números de onda similares).

De estos análisis se pudo concluir que, en primer lugar, se pudo realizar un seguimiento de la reacción de geopolimerización mediante espectroscopia IR y, en segundo lugar, que la liofilización de las muestras si afectó la cinética de la reacción de geopolimerización, ya que, se pudo ver que las 3 muestras presentan espectros completamente distintos a pesar de pertenecer al mismo geopolímero. Si no hubiese afectado, las 3 muestras tendrían espectros mucho más similares, con intensidades de banda parecidas.

Para poder confirmar que las muestras liofilizadas no continuaron reaccionando, se analizaron nuevamente, por ATR, las alícuotas tomadas al día 0 y 3 de curado (Figura 9), pero 20 días después. Durante este tiempo estas se mantuvieron a condiciones ambientales.

Para las muestras correspondientes al día 0 de curado, figura 9 (a), se puede apreciar que ambos espectros muestran la banda principal a números de onda muy diferentes. La muestra analizada 20 días después de liofilizar ya no presenta la banda a 1051 cm^{-1} , sino que la muestra a números de onda más bajos (981.83 cm^{-1}). Esto quiere decir que, en este tiempo (20 días) a condiciones ambientales, la materia prima se terminó de consumir e inició la formación del geopolímero (esto se puede observar en la similitud con el espectro de geopolímeros con 3 días de curado), sin embargo, la intensidad de la banda del geopolímero era baja, lo que sugirió que la reacción de geopolimerización no progresó considerablemente.

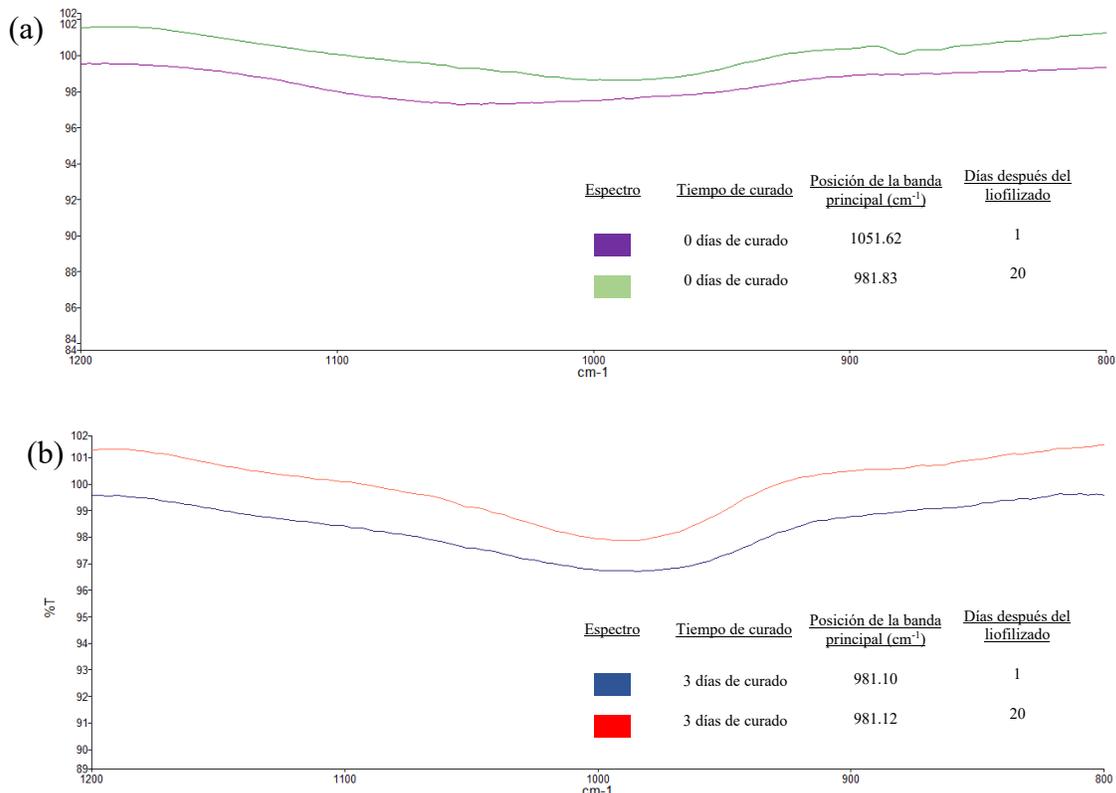


Figura 9: Espectros IR de geopolímeros de SFCC analizados 1 día después de liofilizar y 3 semanas después de liofilizar con tiempos de curado (a) 0 días y (b) 3 días.

De la misma manera, las muestras del geopolímero curado por tres días a 30°C difieren en la intensidad de la banda principal. Se puede apreciar como la intensidad relativa de la banda principal con respecto a la línea base fue mayor para la muestra analizada 20 días después de liofilizar (diferencia de 3.5 %T) que para la muestra analizada un día después de liofilizar (diferencia de 2.9 %T), sin embargo, esta diferencia es bastante pequeña. Esto una vez más confirma que, efectivamente, la ausencia de agua en el medio ralentiza la reacción, pero no la detiene.

Al tener un estándar interno, se procedió a culminar la validación de la liofilización como método de detención de la reacción. Con esta finalidad, se tomaron un par de muestras de geopolímero con 3 y 4 días de curado y se volvieron a analizar por ATR-IR

23 días después de su primera medición. Durante estos 23 días, las muestras se almacenaron en un desecador a $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$. La primera muestra había presentado un valor de IG de 1.17 inicialmente, en la segunda medición 23 días después el valor de IG fue de 1.23. La segunda muestra analizada presentó inicialmente un valor de IG de 1.30, y un valor de IG de 1.27 en la segunda medición. Con estos resultados, podemos observar que los valores de IG se mantuvieron prácticamente constantes, variando solamente en el segundo decimal en un máximo de 5 unidades, lo cual sugiere que las muestras liofilizadas y almacenadas en condiciones de baja humedad y temperatura dejan de reaccionar.

4.2.3. Estudio del efecto del tipo de muestreo en la homogeneidad de la muestra

Las muestras de GP1, GP2 y GP3 (3 muestras de misma composición) del tipo batch y Epps se analizaron por ATR-IR, y se realizó un seguimiento de la intensidad de la banda (IG) y de la posición de la misma. En la figura 10 se muestran gráficas de las variaciones de IG en función del tiempo de curado en días. En estas se puede observar claramente cómo ambas muestras siguen tendencias bastante similares, las cuales se ven mejor a mayores tiempos de reacción. Inicialmente, la intensidad de la banda de los geopolímeros curados en batch, en la figura 10 (a), se mantuvo constante (0-1 días), esta luego aumentó rápidamente (1-3 días) y, finalmente, la intensidad siguió aumentando, pero a una velocidad bastante menor (menor pendiente en la curva), desde el tercer día hasta el último día del análisis.

Una tendencia bastante similar se observa para los geopolímeros curados en Epps (figura 10-b), pero en estos se ve de manera más clara el incremento pronunciado en la

intensidad entre los días 1 y 3, así como el incremento a menor velocidad desde el día 3 hasta el día 21. La única diferencia se observa en la tendencia inicial, donde, para los epps, se observa una disminución en la intensidad del día 0 al día 1. Esta diferencia se pudo atribuir a un error durante la preparación de la muestra para IR en GP1. Para esta, no se mezclaron el estándar interno y el geopolímero a mano, si no se utilizó una mezcladora automática.



Figura 10: Intensidad promedio de la banda principal de los geopolímeros GP1-3 curados en: (a) batch y (b) envases Eppendorf.

Debido a esta muestra, el primer punto tiene una desviación estándar muy alta (como se observa en las barras de error), no obstante, si no se toma en cuenta el valor obtenido para GP1, pero si los valores para GP2 y GP3, la gráfica seguiría la tendencia mostrada en los geopolímeros preparados en batch y tendría un valor promedio de 0.69 y una desviación estándar de 0.01.

A pesar de que ambas muestras sigan las mismas tendencias, las muestras curadas en batch presentaron valores de desviación estándar menores, lo que sugiere que realizar un seguimiento de este tipo es más reproducible. Esta diferencia puede deberse a que era más difícil controlar el tamaño de la muestra en envases eppendorf (las 12 porciones no eran necesariamente del mismo tamaño). Esta diferencia de tamaño podía tener una influencia en el curado y, por ende, en los resultados.

En la figura 11 se muestra la variación del número de onda correspondiente a la banda principal de estos geopolímeros en función del tiempo de curado. Al igual que para la intensidad de la banda principal, ambos siguieron tendencias similares, casi idénticas.

En ambos casos, la banda principal se situó, inicialmente, alrededor de 1005 cm^{-1} y luego se desplazó hacia menores números de onda, por debajo de 995 cm^{-1} después de 1 día de curado. Luego, se dio un desplazamiento hacia mayores números de onda (días 1-3). Una vez alcanzados valores cercanos a 1000 cm^{-1} , la banda se mantuvo en ese número de onda hasta aproximadamente el día 7-9, donde empezó a decrecer lentamente hasta el día 21.

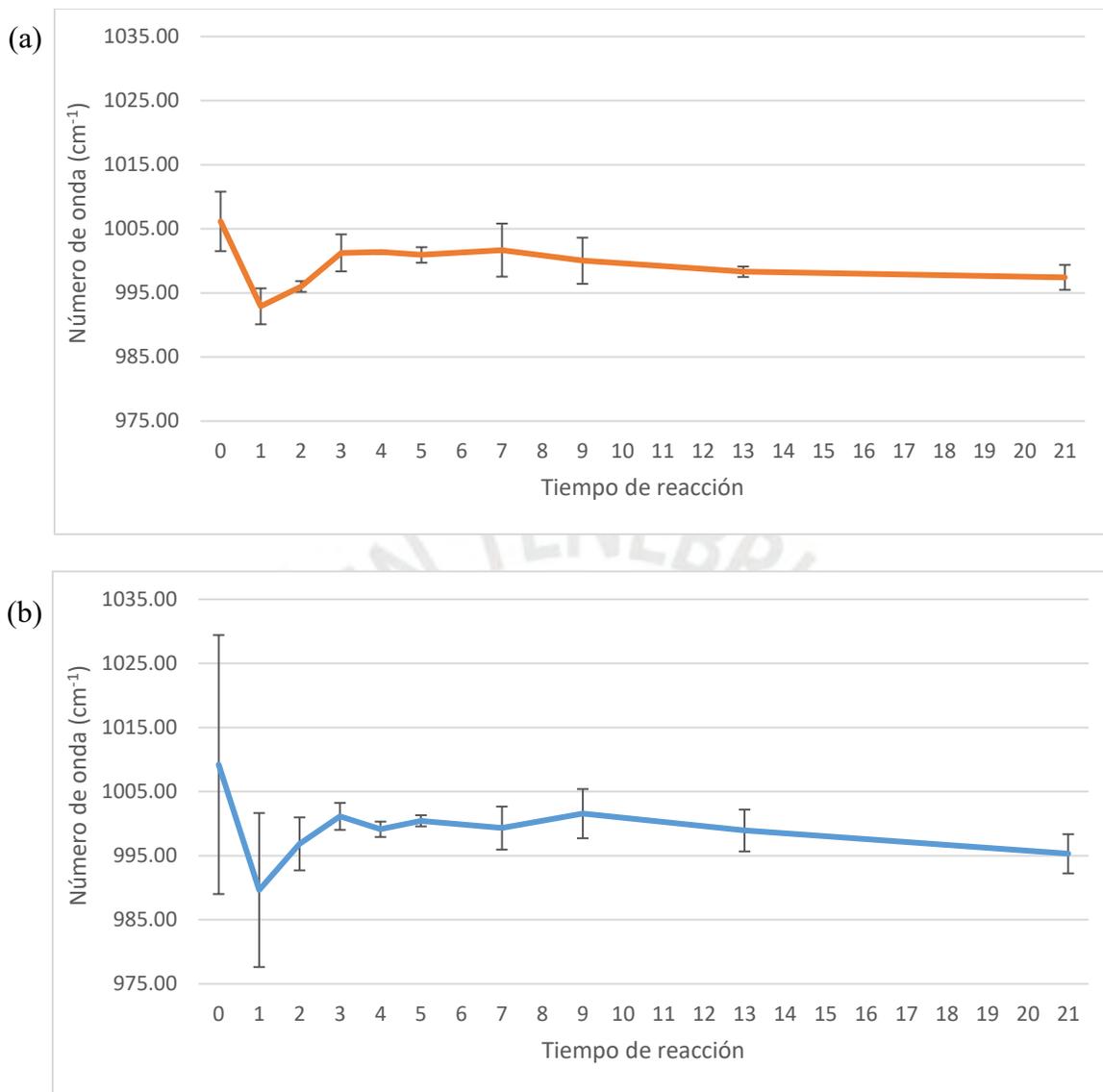


Figura 11: Número de onda promedio de la banda principal de los geopolímeros GP1-3 curados en: (a) Batch y (b) envases Eppendorf. Para cada punto se analizaron 3 muestras y se determinó el promedio y la desviación estándar.

Estas variaciones están relacionadas a un aumento en la cantidad de aluminio en el geopolímero: está reportado que una disminución en el número de onda se relaciona con un aumento en la cantidad de aluminio en el geopolímero, y que el incremento del número de onda podría conllevar un incremento en la cantidad de silicio en el material.^{21,22} Lo que está sucediendo es lo que se ha reportado en la literatura para geopolímeros con fly ash y lo que se comentó en el marco teórico: el geopolímero tiene

una etapa inicial donde se vuelve rico en Al (primeros dos días de reacción). En esta etapa el Si de la solución activadora disuelve el Al que está inhibiendo la disolución de la materia prima, lo que resulta en un geopolímero con una gran proporción de Al. Según progresa la reacción, se va disolviendo más Si que Al, y se van añadiendo estos nuevos oligómeros al geopolímero. Esto genera una etapa de formación de geopolímero y de enriquecimiento de Si con respecto a Al. Finalmente, cuando ya queda poco Si, el geopolímero se enriquece en Al, generando la disminución del número de onda.

En este caso, los geopolímeros curados en batch presentaron, una vez más, menores desviaciones estándar y las mismas tendencias que aquellos curados en epps. Es por ello que, al concluir este estudio, se optó por curar los geopolímeros con el método batch en lugar de ponerlos en epps, ya que el análisis de las primeras presentó mayor reproducibilidad.

4.2.4. Estudio del efecto de la cantidad de agua en la reacción de geopolimerización

Para poder estudiar el efecto de la cantidad de agua en el medio de reacción de geopolimerización se prepararon dos muestras, FCCA 1 (Ratio Molar $H_2O/Na_2O = 14.17$) y FCCA 2 (Ratio Molar $H_2O/Na_2O = 18.23$). La composición de estas muestras se muestra a continuación en la tabla 4.

Tabla 4: Composición de los geopolímeros FCCA 1 y FCCA 2. Las razones molares hacen referencia al total, incluyendo solución activadora y materia prima. Al_{amorfo} se refiere al aluminio amorfo de la materia prima.

Ratios (molares)	FCCA 1	FCCA 2
Na/Al_{amorfo}	0.67	0.67
SiO₂/Al₂O₃	2.42	2.42
Na₂O/SiO₂	0.25	0.25
Na₂O/Al₂O₃	0.60	0.60
H₂O/Na₂O	14.17	18.23

Los valores de IG en función del tiempo de curado para estos geopolímeros se muestran en la figura 12. Es importante mencionar que para obtener estos valores se promediaron los de FCCA 1.A y 1.B y de FCCA 2.A y 2.B respectivamente.

En la figura 12 (a) y (b) se puede observar que las distintas fracciones de FCCA 1 y FCCA 2 presentan la misma tendencia a largo plazo, sin embargo, estas difieren considerablemente en los primeros 5 días de reacción. Al comparar FCCA 1 y FCCA 2, se puede observar que el geopolímero con mayor cantidad de agua reaccionó más rápido que el otro geopolímero en las etapas iniciales de la reacción (días 0-5). Una vez llegado el sexto, ambos geopolímeros mostraron intensidades similares, es decir, ambos geopolímeros presentaron cantidad similar de enlaces Si-O-T (T=Si, Al). Desde ese punto en adelante la velocidad de reacción, vista en el incremento de IG, fue mayor para FCCA 1 que para FCCA 2. Por ende, se puede concluir que una mayor cantidad de agua

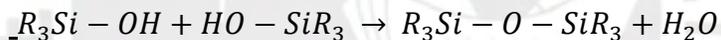
en la mezcla inicial del geopolímero favorece la cinética de la reacción en los primeros 5 días, sin embargo, la cinética a largo plazo se ve desfavorecida.

Lo observado se puede deber a una variedad de factores, principalmente a los gobernados por los equilibrios químicos. La reacción de geopolimerización tiene dos etapas muy importantes, la disolución de la materia prima y la condensación de los oligómeros de iones aluminato y silicato para formar el geopolímero (mostrado a continuación).

Reacción de disolución:



Reacción de condensación:



La disolución de la materia prima y, por ende, las etapas iniciales de la reacción se ven favorecidas con una mayor cantidad de agua, ya que, una mayor cantidad de agua desplaza el equilibrio de la reacción de disolución hacia sus productos, que son los oligómeros necesarios para iniciar a formar el geopolímero. Adicionalmente, una mayor cantidad de agua permite que el medio permanezca húmedo por una mayor cantidad de tiempo (recordemos que los geopolímeros al curar se van secando y solidificando). Al ser un medio parcialmente acuoso por un tiempo más prolongado, es más fácil que las moléculas de agua y de materia prima se muevan y se encuentren para reaccionar, lo cual favorecería también la disolución. Sin embargo, la etapa de condensación tiene como uno de los productos el agua, por lo cual una mayor cantidad de agua en el medio

desplaza el equilibrio hacia la disolución de la materia prima y del geopolímero, no favoreciendo así su reacción de formación.

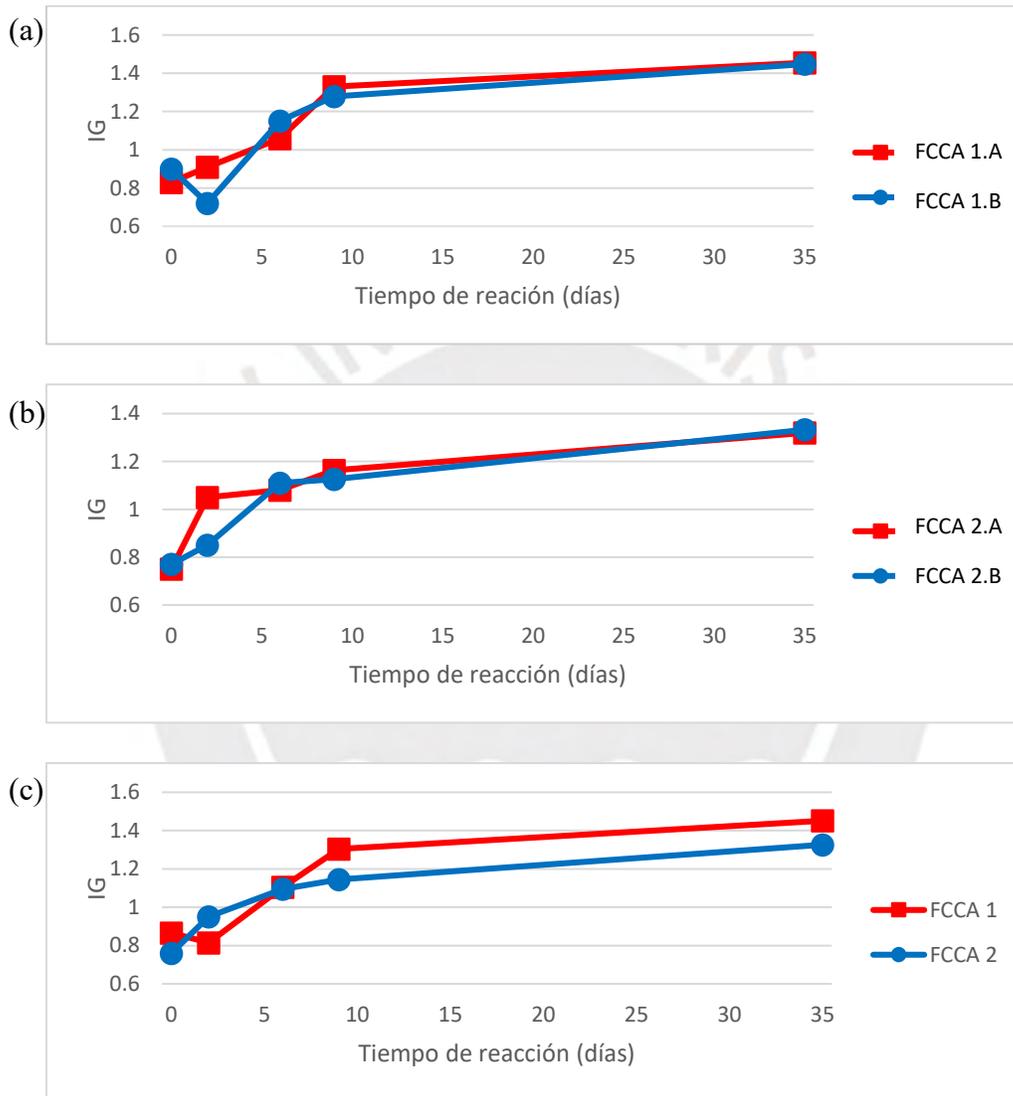


Figura 12: IG obtenido mediante ATR-IR en función del tiempo para las distintas alícuotas de (a) FCCA 1.A y 1.B (menos agua), (b) FCCA 2.A y 2.B (más agua) y (c) promedios de FCCA 1 y 2.

La posición de la banda principal del geopolímero también cambió conforme la reacción progresaba. Estos cambios se pueden observar en la figura 13, donde se

muestran los cambios en la posición de la banda para FCCA 1 y FCCA 2. Se puede apreciar que ambos geopolímeros siguen tendencias similares a las vistas anteriormente, donde hay un enriquecimiento en aluminio en el geopolímero (desplazamiento a menores valores de números de onda), seguido por un breve enriquecimiento en silicio (desplazamiento a mayores valores de número de onda).²²

A pesar de compartir esta tendencia se pudo ver una pequeña diferencia entre ambos geopolímeros de SFCC: se observa que el geopolímero con mayor cantidad de agua (FCCA 2) reaccionó más rápidamente al inicio, alcanzando un mínimo en el número de onda (día 2) antes que FCCA 1 (día 6). Análogamente, FCCA 2 alcanzó un valor máximo de número de onda (día 6) antes que FCCA 1, el cual alcanzó su máximo en el día 9. Ambos geopolímeros empezaron a disminuir en números de onda después de alcanzar su máximo: se puede observar que FCCA 2 disminuye a una mayor velocidad su número de onda que FCCA 1, lo cual quiere decir que el geopolímero con mas agua se enriquece en silicio más rápido que el geopolímero con una menor cantidad de agua.

Los resultados obtenidos son coherentes con lo reportado anteriormente para el *fly ash*, donde también se vio que el número de onda de la banda principal disminuía al inicio de la reacción para luego incrementarse y, finalmente, mantenerse constante.²² Se puede concluir que la cantidad de agua que se utiliza en la preparación de geopolímeros puede afectar la velocidad de la reacción. Una mayor cantidad de agua genera que la reacción se acelere en los primeros días, debido a que acelera la etapa de disolución, sin embargo, también causa que la reacción sea más lenta pasados los 5 primeros días de reacción, debido a que ralentiza la etapa de condensación, Por otro lado, una menor cantidad de agua tiene el comportamiento opuesto.

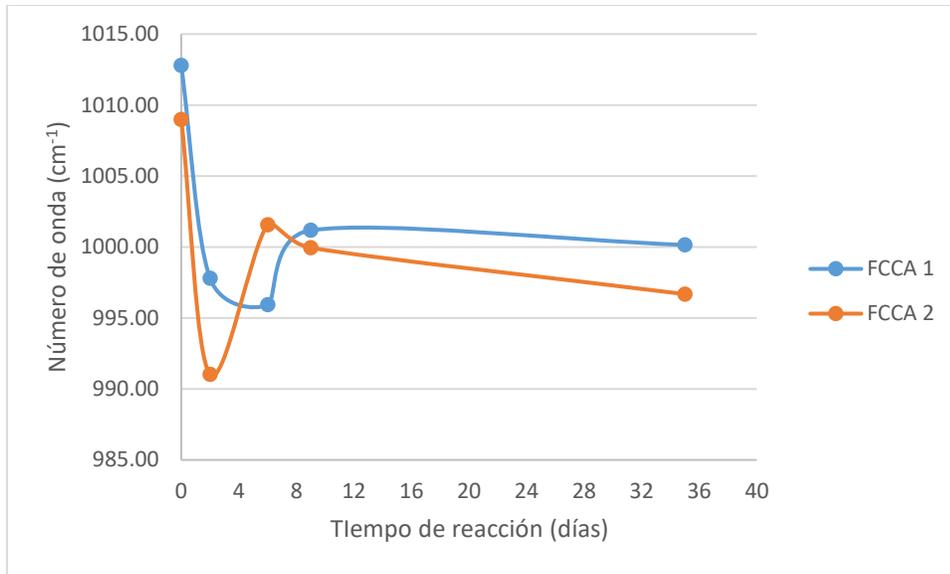


Figura 13: Variación del número de onda de la banda principal de los geopolímeros FCCA 1 y FCCA 2 en función del tiempo de reacción.

Ambas combinaciones de geopolímeros podrían ser útiles y tener distintas aplicaciones, dependiendo de qué tan rápido se desee que el material reaccione. Si se desea tener un material que alcance rápidamente sus propiedades lo ideal sería trabajar con geopolímeros con una cantidad elevada de agua (tal como FCCA 2). Por otro lado, si es indiferente la velocidad de formación del geopolímero, se podría optar por un geopolímero con una menor cantidad de agua.

4.2.5. Análisis del efecto del contenido de Si en la solución activadora en la reacción de geopolimerización

4.2.5.1. Geopolímero sin silicato en la solución activadora ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.82$)

Al analizar por ATR-IR las muestras de GP5 y GP6 (geopolímeros de la misma composición, realizados por duplicado) se obtuvieron las siguientes tendencias en posición e intensidad de la banda principal del geopolímero (Figura 14).

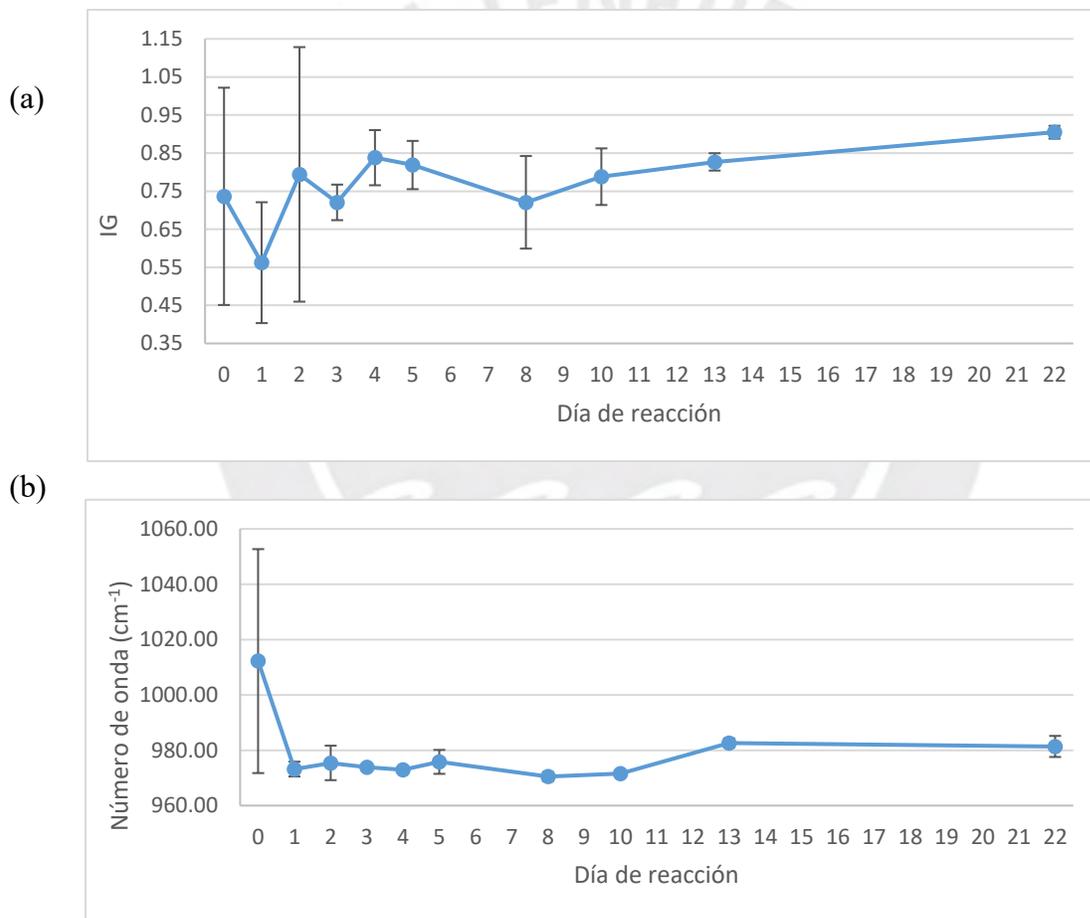


Figura 14: (a) Valores de IG promedio y (b) número de onda promedio de la banda principal para GP5-6.

Al analizar la posición de la banda principal, se puede observar que esta se mantiene constante durante los primeros 10 días de reacción, seguido por un incremento en 10 unidades en el número de onda de la banda principal en el día 13 de la reacción. Del día 13 en adelante, esta se mantiene prácticamente constante, pero muestra tendencia a disminuir lentamente.

Por otro lado, la intensidad de la banda principal sigue una tendencia completamente distinta. En los primeros 2 días de reacción se obtuvieron datos poco precisos, reflejados en las grandes barras de error. Conforme la reacción avanzó, el tamaño de las barras de error disminuyó. En general, se puede apreciar que el valor de IG incrementó hasta el cuarto día de reacción, donde se alcanzó un valor de IG de 0.84. Después disminuyó hasta el octavo día de reacción, donde se alcanzó un valor de IG de 0.72. Finalmente, la intensidad incrementó hasta el final del experimento.

En resumen, se observan pocos cambios en la posición de la banda principal a lo largo del tiempo, así como un incremento bastante lento de la intensidad de la misma. La reacción inició en un IG de 0.75 y al final del experimento alcanzó un valor de IG de 0.90, lo cual sugiere que la reacción se está llevando a cabo, pero de manera lenta (0.15 unidades de IG en 22 días de reacción).

Adicionalmente, se analizó esta reacción utilizando difracción de rayos X (DRX), donde se obtuvieron los difractogramas para el primer y el sexto día de reacción (Figura 15). Ambos espectros presentaron anatasa, mineral que no debería consumirse ni producirse durante la reacción por lo cual se utilizó para normalizar los espectros.

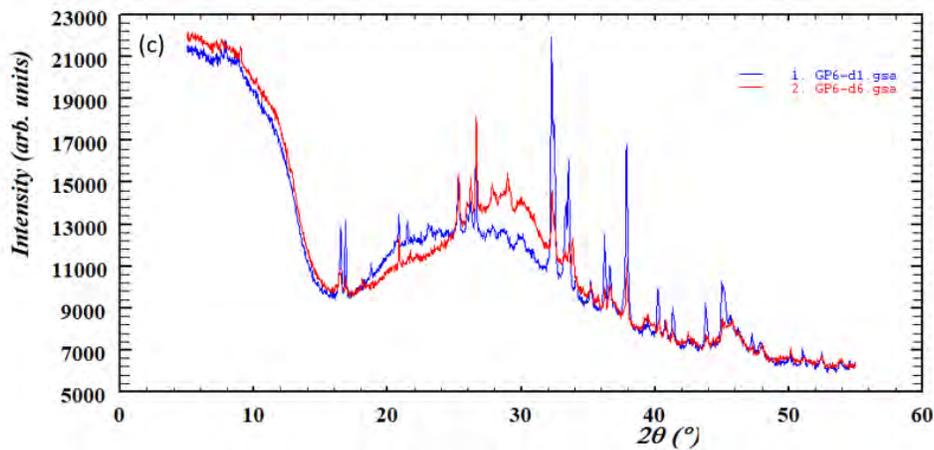
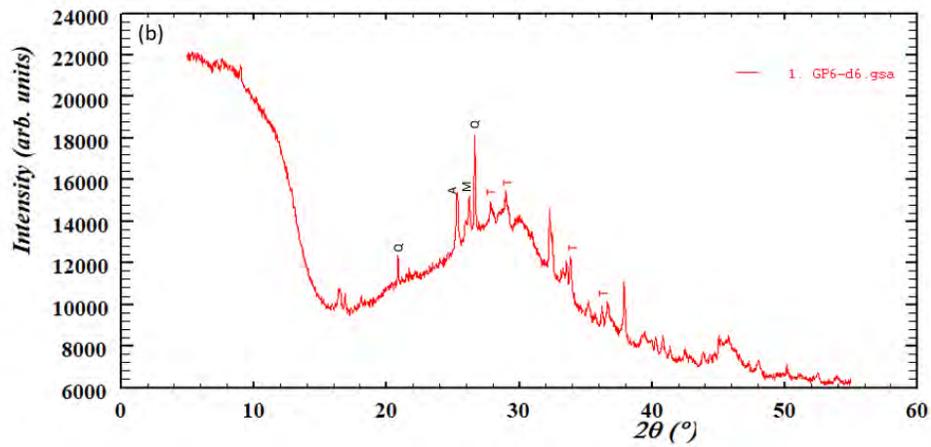
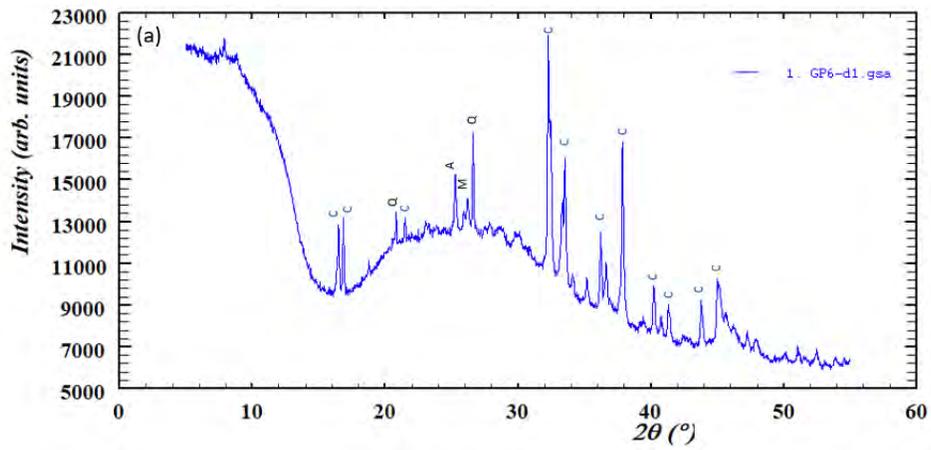


Figura 15: (a) Difractograma de GP6-d1, (b) difractograma de GP6-d6 y (c) difractograma de GP6-d1 y GP6-d6. Las fases en común están en color negro. C: Carbonato de sodio hidratado ($\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$); Q: Cuarzo (SiO_2); M: Mullita ($\text{Al}_{4.75}\text{Si}_{1.25}\text{O}_{9.63}$); A: Anatasa ($\text{Ti}_{0.784}\text{O}_2$); T: Trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

En el difractograma correspondiente a GP6-d1 se puede observar una gran cantidad de carbonato de sodio hidratado (Código: 01-070-2148, Formula: $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{H}_2\text{O}$), la cual es la fase más abundante. En el espectro también hay cuarzo (Código: 01-087-2096, Formula: SiO_2), mullita (Código: 01-079-1454, Formula: $\text{Al}_{4.75}\text{Si}_{1.25}\text{O}_{9.63}$), anatasa (Código: 01-086-1156, Formula: $\text{Ti}_{0.784}\text{O}_2$) y un poco de un óxido mixto de lantano y titanio (Código: 01-075-2394, Formula: La_2TiO_5).

GP6-D6 también presenta cuarzo, mullita y anatasa, sin embargo, esta muestra también presenta trona (Código: 00-029-1447, Formula: $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Las señales de la trona aparecen en valores de 2θ similares que el óxido de lantano y titanio, por lo cual no se puede identificar esta fase en el espectro del día 6. En este espectro no se observan todas las señales correspondientes al carbonado de sodio hidratado, sin embargo, si se observan algunos picos menos intensos exactamente en las mismas posiciones. Esto puede deberse a que aún existe un poco de esta fase en el sexto día de reacción, sin embargo, algunas señales no son lo suficientemente intensas como para hacer una asignación. Esta desaparición de los máximos de difracción sugiere que el grado de cristalinidad del material está disminuyendo conforme la reacción avanza. Esto se puede observar con mayor facilidad en la figura 15 (c), donde se superponen los espectros. Esta misma tendencia se observó en una muestra igual, con GP5.

Estos difractogramas sugieren que en el transcurso de la reacción se consume el carbonato de sodio hidratado para producir Trona, como se muestra en la siguiente reacción:



Esto tiene sentido ya que la reacción estaría produciendo hidróxido de sodio, el cual es necesario para tener un medio básico y que se dé la reacción con normalidad. Además, se ve claramente en el espectro que la cantidad de Trona formada es bastante baja, lo cual también da a entender que esta se está consumiendo.

Estos difractogramas son coherentes con lo visto en el ATR-IR, donde se observa una relación lenta. En este caso, la lentitud de la reacción se observa en la poca diferencia entre los espectros pasados 6 días de reacción.

4.2.5.2. Geopolímero con poca cantidad de silicato en la solución activadora ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.00$)

Al analizar por ATR-IR las muestras de GP10, GP11 y GP12 se obtuvieron las tendencias en posición e intensidad de la banda principal del geopolímero mostradas en la figura 16.

La posición de la banda principal de estos geopolímeros inicia cercana a los 990 cm^{-1} , y se desplaza a valores mayores de número de onda hasta alcanzar un máximo local en el cuarto día de reacción. Luego, esta se desplazó a menores números de onda hasta alcanzar un mínimo local en el octavo día de reacción. Entre el día 8 y el día 11 de reacción se ve un pequeño incremento en el número de onda después la banda se desplaza a menores números de onda hasta el final del experimento. En líneas generales se observa un desplazamiento a menores números de onda. Inicialmente este es bastante lento, pero conforme la reacción progresa, dicho valor disminuye más rápido.

Por otro lado, la intensidad de la banda principal sigue otra tendencia. Esta incrementa rápidamente hasta alcanzar un máximo en el tercer día de reacción, el

incremento es de 0.55 unidades de IG. Una vez alcanzado este máximo local, los valores de IG se mantienen prácticamente constantes.

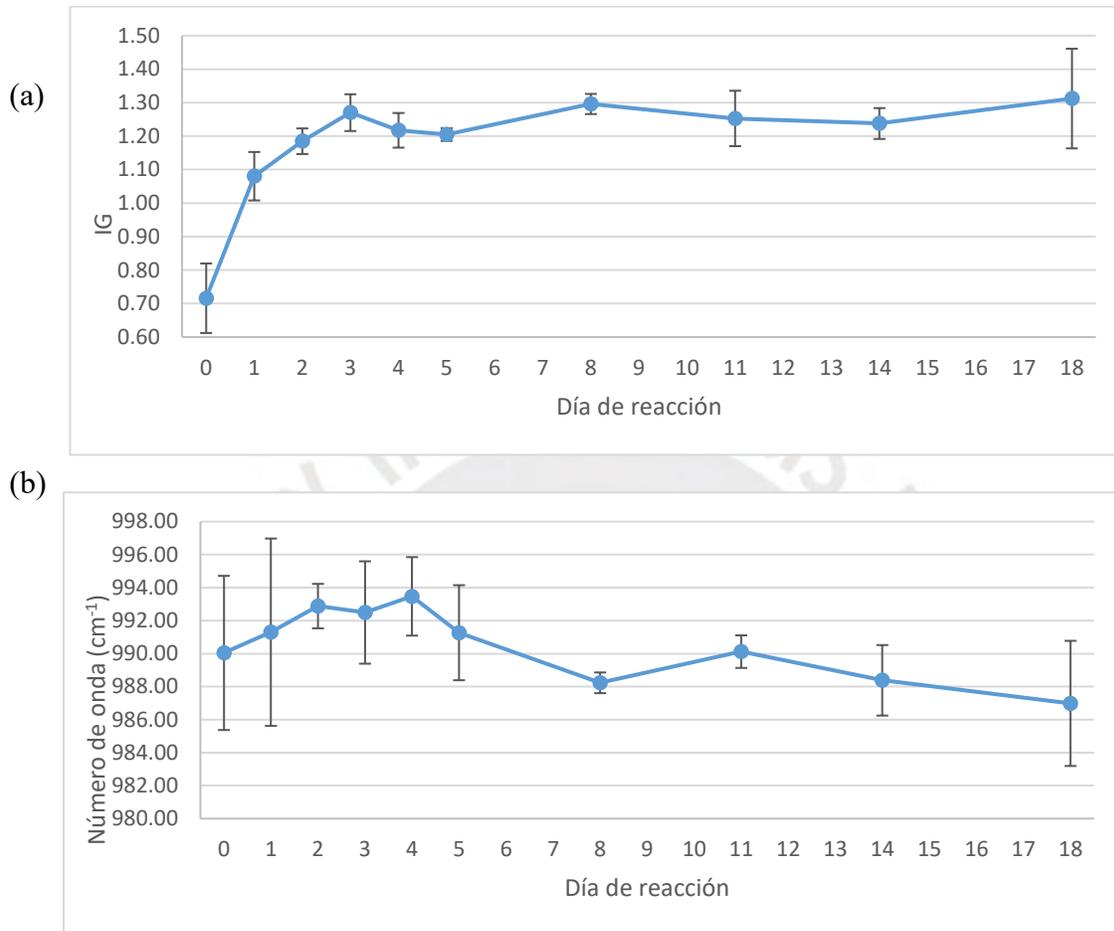


Figura 16: (a) Valores de IG promedio y (b) número de onda promedio de la banda principal para GP4-5.

Aquí podemos apreciar una tendencia distinta a la del geopolímero sin silicato en la solución activadora. Se ve un incremento rápido en la cantidad de geopolímero en los primeros tres días de reacción, pero luego la generación del mismo se detiene, acompañado por un enriquecimiento en Al en la matriz geopolimérica. Esto sugiere que agregar un poco de silicato a la solución activadora acelera la reacción, el IG aumenta considerablemente mientras que el geopolímero se enriquece en Si (desplazamiento

hacia mayores números de onda), sin embargo, cuando este silicato se termina de consumir, el geopolímero deja de aumentar considerablemente en cantidad (bajo incremento de IG) y se enriquece únicamente en Al (desplazamiento hacia menores números de onda).

4.2.5.3. Geopolímero con moderada cantidad de silicato en la solución activadora ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.42$)

Al analizar por ATR-IR las muestras de GP1, GP2 y GP3 se obtuvieron las tendencias en posición e intensidad de la banda principal del geopolímero mostradas en la figura 17.

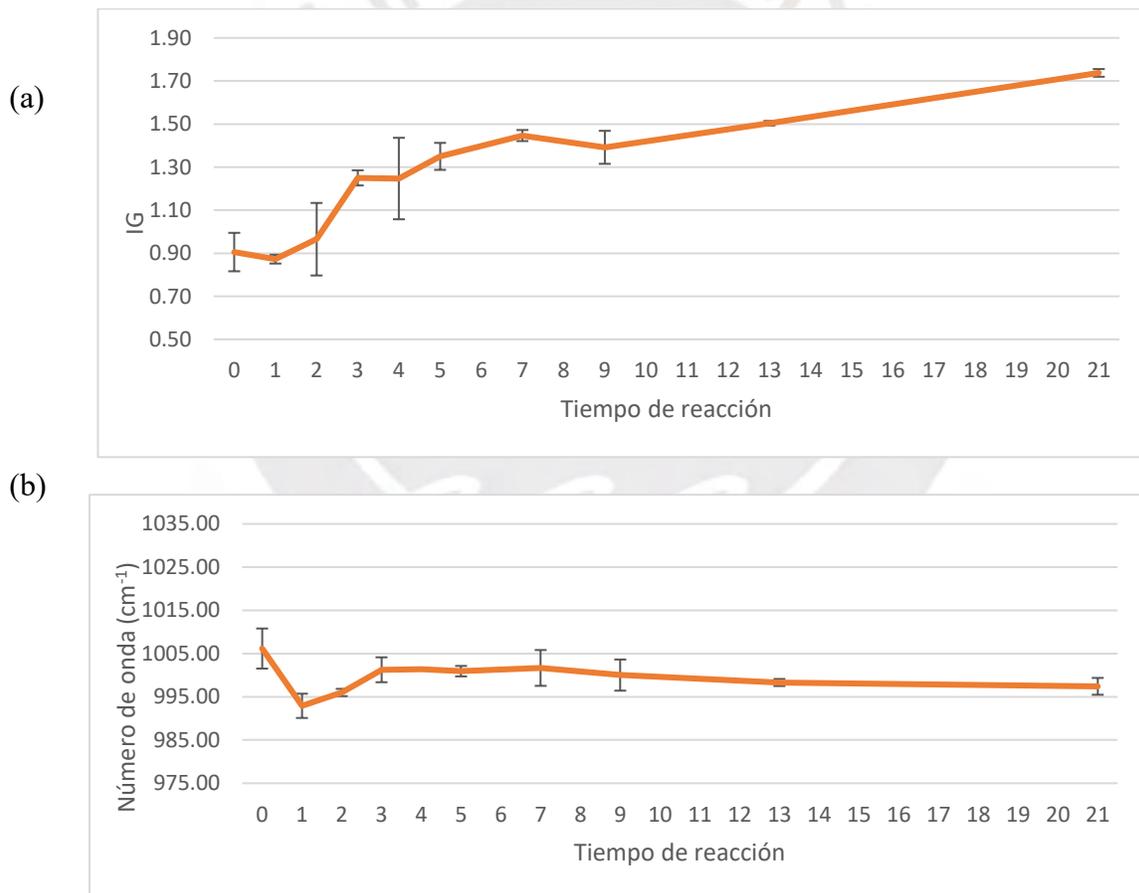


Figura 17: (a) Valores de IG promedio y (b) número de onda promedio de la banda principal para GP1-3.

Inicialmente, la banda principal se encuentra a 1006 cm^{-1} y al iniciar la reacción se desplaza hacia números de onda más bajos, donde alcanza un mínimo en el primer día de reacción. Después, la banda se desplaza a mayores números de onda hasta alcanzar un máximo en el día 4 de reacción. Durante el resto del experimento, la banda se desplazó lentamente a menores números de onda hasta llegar a un mínimo en el día de reacción 21.

La intensidad de la banda principal inicia en un valor de IG de 0.91, esta alcanza un mínimo local en el primer día de reacción (0.87 unidades de IG) y luego incrementa rápidamente hasta el tercer día de reacción (1.25 unidades de IG). De ese día en adelante, el incremento fue más lento y se mantuvo hasta el final del experimento. En el día 21 de reacción se obtuvo un valor de IG de 1.74.

A diferencia de las combinaciones anteriores, esta reacción no parece haber terminado rápidamente. Al igual que para la combinación anterior, la intensidad de la banda del geopolímero incrementa rápidamente hasta valores de IG cercanos a 1.25, sin embargo, a diferencia del geopolímero con poco silicato en la solución activadora, la intensidad de la banda principal del geopolímero sigue incrementando considerablemente después de la reacción. Además, la posición de la banda se desplaza a menores números de onda de manera mucho más lenta, alcanza un valor mínimo mayor que en el geopolímero con poco silicato. Esto sugiere que, pasado el tercer día de reacción, el geopolímero sigue agregando cantidad considerables de Si y Al a su red, se sigue desarrollando. Esto también sugiere que una mayor cantidad de Si promueve la reacción de geopolymerización.

Adicionalmente, se analizó esta muestra por DRX observándose una tendencia similar a la vista en los espectros de ATR-IR. En la figura 17 podemos observar los difractogramas obtenidos al analizar tres muestras correspondientes al primer, segundo y sexto día de reacción.

Los difractogramas mostrados en la figura 18 (a) y (b) presentan las tres mismas fases: carbonato de sodio hidratado (Código: 01-070-2148, Formula: $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{H}_2\text{O}$), cuarzo (Código: 01-087-2096, Formula: SiO_2), mullita (Código: 01-079-1454, Formula: $\text{Al}_{4.75}\text{Si}_{1.25}\text{O}_{9.63}$) y anatasa (Código: 01-086-1156, Formula: $\text{Ti}_{0.784}\text{O}_2$). Estos presentan pocos cambios entre sí, lo cual tiene sentido ya que solo hay un día de diferencia entre los dos.

El difractograma mostrado en la figura 18 (c) si difiere considerablemente de los otros dos, debido a que en este no se observan señales para el carbonato de sodio hidratado, es decir, que para el quinto día de reacción (si contamos el primer día como día 0) el carbonato de sodio se ha consumido prácticamente en su totalidad. Estas tendencias fueron corroboradas analizando una muestra idéntica, GP2. Esto sugiere que la reacción avanza rápidamente, mucho más rápido que los casos anteriores en las cuales no hubo cambios tan bruscos en los difractogramas.

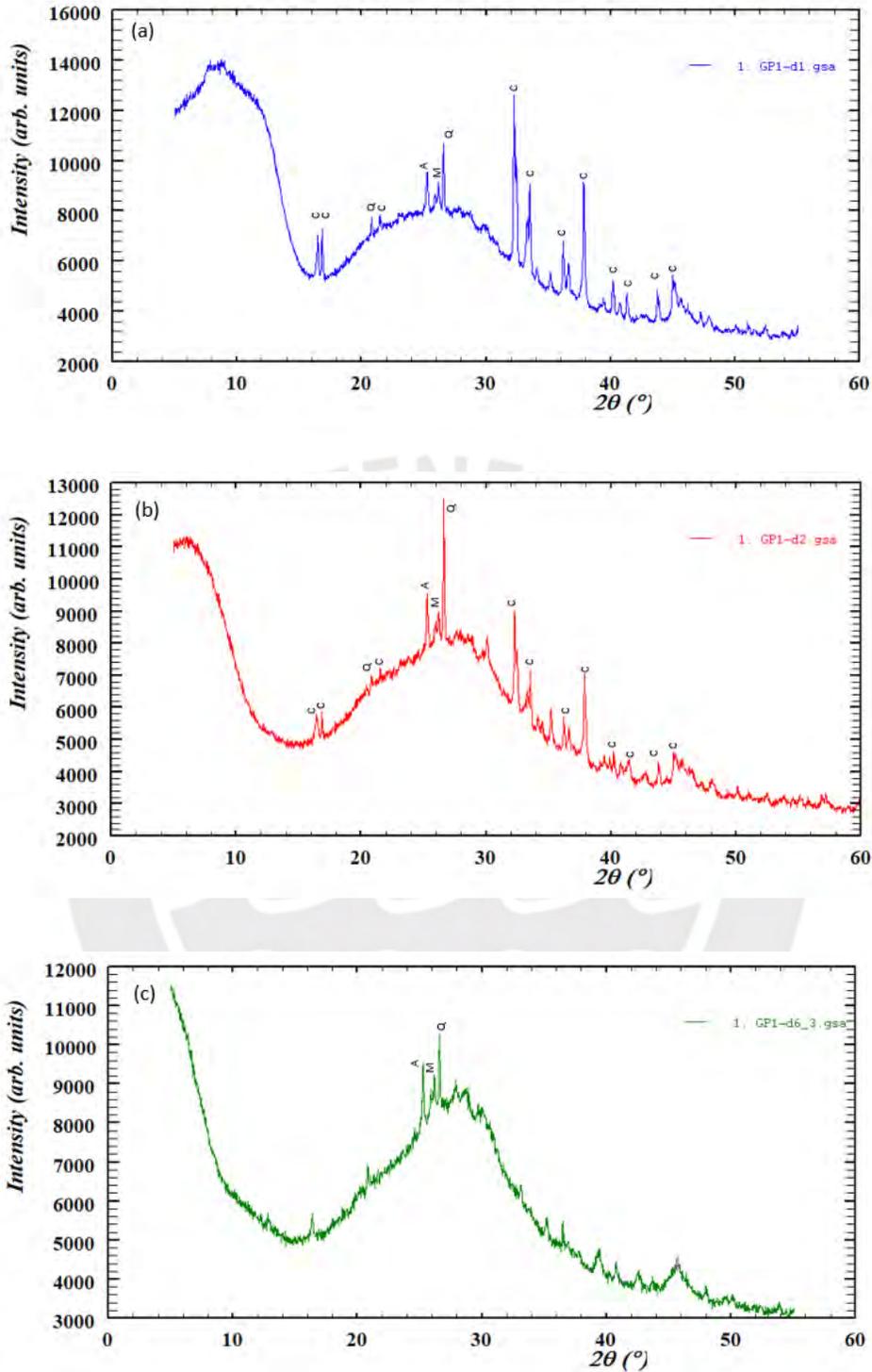


Figura 18: (a) Difractograma de GP1-d1, (b) difractograma de GP1-d2 y (c) difractograma de GP1-d6. C: Carbonato de sodio hidratado ($\text{Na}_2\text{CO}_3\text{H}_2\text{O}$); Q: Cuarzo (SiO_2); M: Mullita ($\text{Al}_{4.75}\text{Si}_{1.25}\text{O}_{9.63}$); A: Anatasa ($\text{Ti}_{0.784}\text{O}_2$).

Como bien se mencionó, esos difractogramas muestran información similar que el espectro de ATR-IR, pero complementaria. Se observa una reacción inicialmente rápida, reflejada en el rápido consumo de las fases cristalinas como el carbonato de sodio hidratado y la mullita (disminución considerable en la intensidad de estos picos). Esto nos sugiere que la reacción de geopolimerización no solo está trabajando con la parte amorfa del material, sino que también consume el entorno menos reactivo, la parte cristalina.

4.2.5.4. Geopolímero con alta cantidad de silicato en la solución activadora ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2.87$)

Al analizar por ATR-IR las muestras de GP1, GP2 y GP3 se obtuvieron las tendencias en posición e intensidad de la banda principal del geopolímero mostradas en la figura 19.

La posición de la banda principal para este geopolímero inicia en 1013 cm^{-1} , esta se desplaza hacia menores números de onda hasta alcanzar un mínimo local en el tercer día de reacción. Después la banda se desplaza hacia mayores números de onda, alcanzando un máximo en el quinto día de reacción. Luego la banda disminuye rápidamente hasta el día 10 de reacción y finalmente, esta se mantiene prácticamente en la misma posición hasta finalizar el experimento. Se puede notar que, a diferencia de los geopolímeros anteriores, estos geopolímeros tuvieron números de onda bastante superiores a los anteriores, lo cual refleja que son ricos en Si.

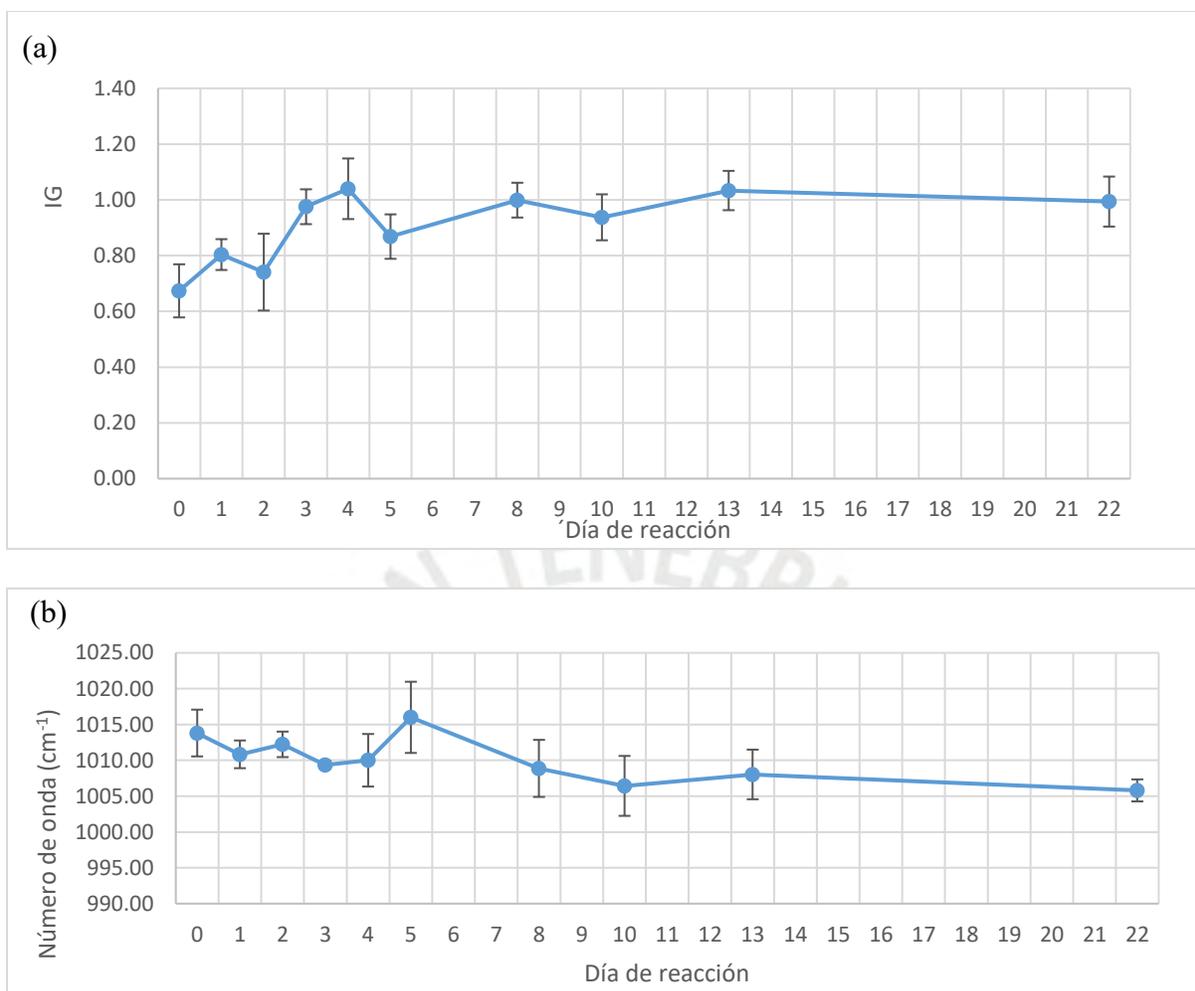


Figura 19: (a) Valores de IG promedio y (b) número de onda promedio de la banda principal para GP7-9.

La intensidad de la banda principal inicia en un valor de IG de 0.67 e incrementa rápidamente hasta alcanzar un valor de 1.04 en el cuarto día de reacción. Después de eso se observa una brusca disminución del día 4 al día 5, donde la intensidad llega a un valor de 0.87. Una vez alcanzado este mínimo, la intensidad incremento lentamente hasta el día 22 de reacción (0.99).

En resumen, se puede observar que la intensidad de la banda principal de este geopolímero sigue una tendencia similar al geopolímero sin silicato, debido a que esta aumenta su intensidad de manera muy lenta (incremento de 0.23 unidades de IG en 22

días de reacción). Además, podemos observar que la banda principal tiene una tendencia a desplazarse a menores números de onda, al igual que los geopolímeros anteriores.

Al analizar estos geopolímeros por DRX se obtuvieron los difractogramas mostrados en la figura 20, correspondientes a muestras del primer, tercer y sexto día de reacción.

Los tres difractogramas mostrados en la figura 19 presentan las tres mismas fases: carbonato de sodio hidratado (Código: 01-070-2148, Formula: $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{H}_2\text{O}$), cuarzo (Código: 01-087-2096, Formula: SiO_2), mullita (Código: 01-079-1454, Formula: $\text{Al}_{4.75}\text{Si}_{1.25}\text{O}_{9.63}$) y anatasa (Código: 01-086-1156, Formula: $\text{Ti}_{0.784}\text{O}_2$). En estos espectros no se observan grandes diferencias, pero se puede observar claramente que la intensidad relativa de las fases cristalinas va disminuyendo, lo que evidencia el progreso de la reacción. Sin embargo, a diferencia de los casos anteriores, no desaparece ninguna fase cristalina, lo cual sugiere que la reacción está avanzando de manera más lenta.

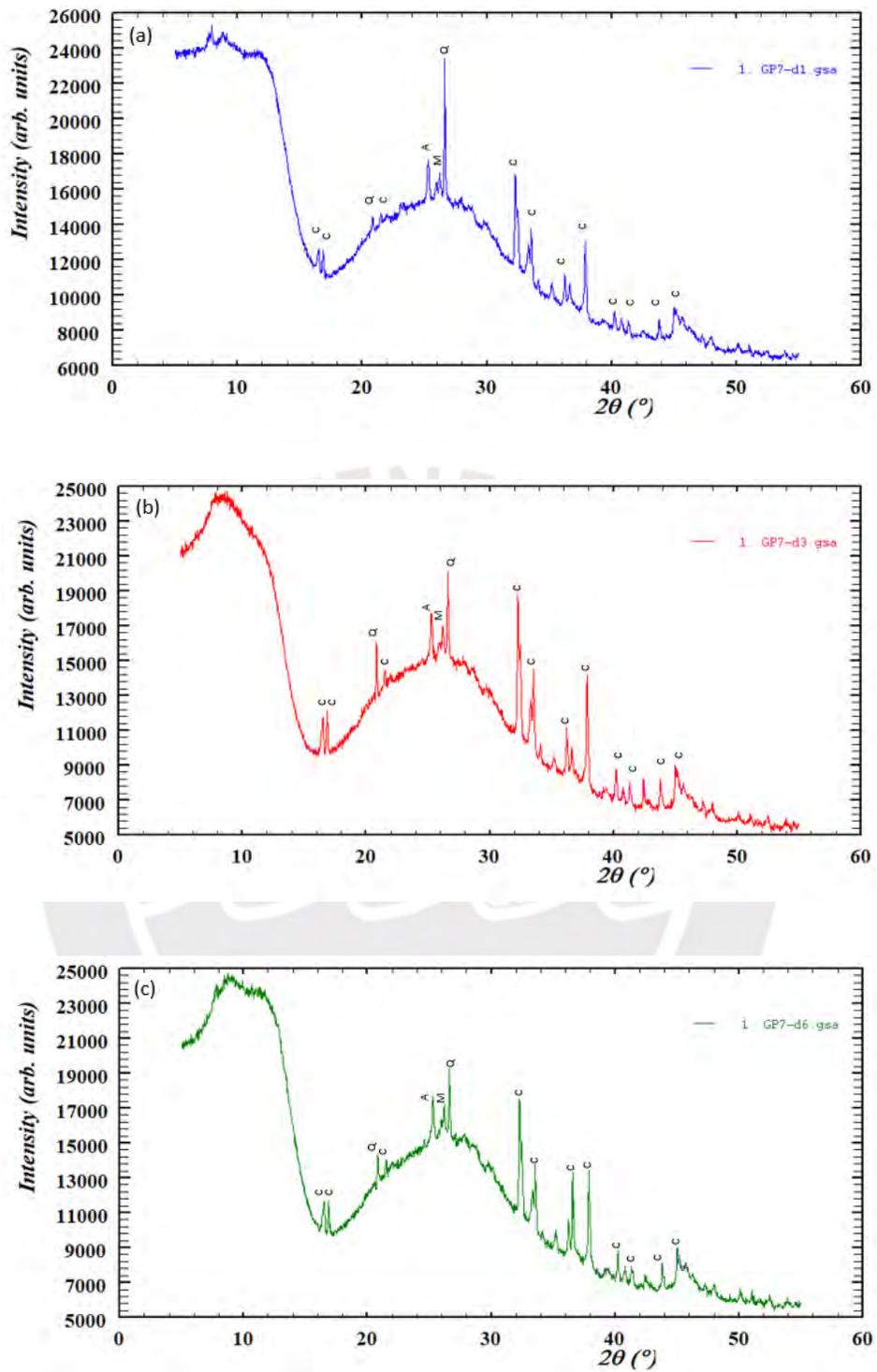


Figura 20: (a) Difractograma de GP7-d1, (b) difractograma de GP7-d3 y (c) difractograma de GP7-d6. C: Carbonato de sodio hidratado ($\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$); Q: Cuarzo (SiO_2); M: Mullita ($\text{Al}_{4.75}\text{Si}_{1.25}\text{O}_{9.63}$); A: Anatasa ($\text{Ti}_{0.784}\text{O}_2$).

4.2.5.5. El efecto de la cantidad de Silicato en la solución activadora en la reacción de geopolimerización.

Se puede concluir entonces, que todos los geopolímeros, sin importar la cantidad de silicato en la solución activadora, tendrán una tendencia a enriquecerse en Al conforme avanza la reacción, sin embargo, la concentración de silicato en la solución activadora tiene un impacto determinante en la cantidad de geopolímero que se produce. Se debe buscar la proporción óptima entre Si y Al para favorecer la generación de geopolímero.

Recordemos que, según el mecanismo planteado inicialmente, el Al puede jugar un rol inhibitor en la reacción, bloqueando la superficie de la materia prima mediante la adsorción de los oligómeros de aluminato en la superficie.²⁰ Es posible que una cantidad muy baja de Si no sea suficiente para remover este Al efectivamente y evitar así la etapa de inhibición de la reacción. Esto se refleja en el rápido desplazamiento a menores números de onda observado en el geopolímero con proporción de Si/Al = 2.0.

Por otro lado, agregar demasiado Si a la etapa inicial de la reacción puede ser perjudicial para la disolución de la materia prima, pero por distintas razones. Existe la posibilidad de que la gran cantidad de silicato disuelto reaccione con los iones hidroxilo en lugar de la materia prima, lo cual también inhibiría la reacción. Esto se puede reflejar en el lento incremento de la intensidad de la banda del geopolímero.

El mecanismo por lo cual las distintas cantidades de Si y Al afectan la generación de geopolímeros todavía es incierto, pero con este estudio queda claro que el efecto existe y que se le puede hacer seguimiento mediante técnicas espectroscópicas como el ATR-IR.

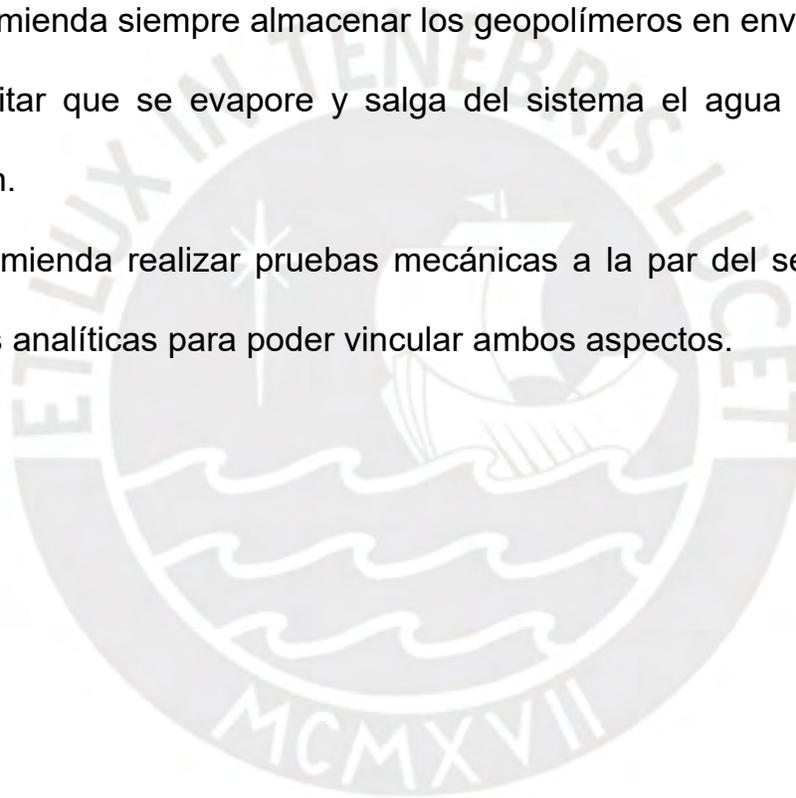
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Conclusiones

- Se desarrolló un método satisfactorio para poder detener la reacción de geopolimerización mediante la liofilización de las muestras de geopolímero, seguido por un almacenamiento de los mismos en un desecador a -12°C .
- Se desarrollo un método para poder realizar análisis semi-cuantitativo de ATR-IR para geopolímeros, mediante la implementación de carbonato de bario como estándar interno.
- Se encontró que los geopolímeros almacenados de distintas maneras (Batch y Epp) no presentan grandes diferencias su reacción de geopolimerización, si no que presentan tendencias similares.
- Se logró preparar geopolímeros con distintas cantidades de agua, y se encontró que una mayor cantidad de agua favorece la reacción de disolución de la materia prima, mientras que una menor cantidad favorece la reacción de condensación de los geopolímeros.
- Se prepararon geopolímeros con distintas concentraciones de Si en la solución activadora, donde se encontró que muy poco y una cantidad excesiva de Si pueden inhibir la reacción de geopolimerización, sin embargo, se encontró que existe una cantidad óptima de Si para favorecer la reacción de geopolimerización.

Recomendaciones

- Se recomienda utilizar una mezcladora para preparar los geopolímeros, de tal manera de que el mezclado sea más homogéneo y repetitivo en cada una de las muestras.
- Se recomienda evaluar las propiedades mecánicas de los geopolímeros, para vincularlos con la información espectroscópica.
- Se recomienda siempre almacenar los geopolímeros en envases cerrados, para evitar que se evapore y salga del sistema el agua agregada a la reacción.
- Se recomienda realizar pruebas mecánicas a la par del seguimiento por técnicas analíticas para poder vincular ambos aspectos.



6. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Australian Government, D. of the E. and E. Understanding Climate Change
<http://www.environment.gov.au/climate-change/climate-science-data/climate-science/understanding-climate-change/indicators> (accessed Mar 15, 2019).
- (2) Mindess, S.; Young, J. F.; Darwin, D. Concrete. In *Concrete*; Pearson Education, Inc.: Upper Saddle River, New Jersey, 2003; pp 15–56.
- (3) Sangita, B. Comparison of Compressive Strength of Various Brands of Cement. *Int. J. Adv. Mech. Civ. Eng.* **2016**, *3*, 110–112.
- (4) ASOCEM. *Panorama Mundial de La Industria Del Cemento*; Lima, Perú, 2018.
- (5) Jahren, P.; Sui, T. 6.3 New Raw Materials/Low Energy and Low CO₂ Cements. In *Concrete and Sustainability*; Taylor & Francis Group: Boca Ratón, Florida, 2014; pp 365–373.
- (6) Jahren, P.; Sui, T. 3.2 CO₂ Emission from cement and concrete production. In *Concrete and Sustainability*; Taylor & Francis Group: Boca Ratón, Florida, 2014; pp 85–89.
- (7) Olivier, J. G. J. (PBL); Janssens-Maenhout, G. (EC-J.); Muntean, M. (EC-J.); Peters, J. A. H. W. (PBL). Trends in Global CO₂ Emissions: 2016 Report. *PBL Netherlands Environ. Assess. Agency Eur. Comm. Jt. Res. Cent.* **2016**.
- (8) Davidovits, J. *False Values on CO₂ Emission for Geopolymer Cement / Concrete*; 2015.
- (9) Turner, L. K.; Collins, F. G. Carbon Dioxide Equivalent (CO₂-e) Emissions: A Comparison between Geopolymer and OPC Cement Concrete. *Constr. Build. Mater.* **2013**, *43*, 125–130.

- (10) Atiş, C. D.; Görür, E. B.; Karahan, O.; Bilim, C.; Ilkentapar, S.; Luga, E. Very High Strength (120 MPa) Class F Fly Ash Geopolymer Mortar Activated at Different NaOH Amount, Heat Curing Temperature and Heat Curing Duration. *Constr. Build. Mater.* **2015**, *96*, 673–678.
- (11) Davidovits, J.; Izquierdo, M.; Querol, X.; Antenucci, D.; Nugteren, H.; Butselaar-Orthlieb, V.; Fernandez-Pereira, C.; Luna, Y. *The European Research Project GEOASH : Geopolymer Cement Based on European Coal Fly Ashes*; 22; Geopolymer Institute: Saint-Quentin, France, 2014.
- (12) Davidovits, J. Geopolymer Chemistry and Applications. In *Geopolymer chemistry and Applications*; Davidovits, J., Ed.; Lightning Source UK Ltd.: Saint-Quentin, 2015; pp 413–620.
- (13) He, J.; Jie, Y.; Zhang, J.; Yu, Y.; Zhang, G. Synthesis and Characterization of Red Mud and Rice Husk Ash-Based Geopolymer Composites. *Cem. Concr. Compos.* **2013**, *37*, 108–118.
- (14) Nazari, A.; Bagheri, A.; Riahi, S. Properties of Geopolymer with Seeded Fly Ash and Rice Husk Bark Ash. *Mater. Sci. Eng. A* **2011**, *528*, 7395–7401.
- (15) Walkley, B.; San Nicolas, R.; Sani, M. A.; Gehman, J. D.; Van Deventer, J. S. J.; Provis, J. L. Phase Evolution of Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O Gels in Synthetic Aluminosilicate Binders. *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 5521–5535.
- (16) Stepanov, A. G. Zeolite Characterization. In *Basics of Solid-State NMR for Application in Zeolite Science*; Elsevier B.V., Leuven, 2016; pp 149–165.

- (17) Walkley, B.; San Nicolas, R.; Sani, M. A.; Gehman, J. D.; van Deventer, J. S. J.; Provis, J. L. Synthesis of Stoichiometrically Controlled Reactive Aluminosilicate and Calcium-Aluminosilicate Powders. *Powder Technol.* **2016**, *297*, 17–33.
- (18) Rees, C. A.; Provis, J. L.; Lukey, G. C.; van Deventer, J. S. J. The Mechanism of Geopolymer Gel Formation Investigated through Seeded Nucleation. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2008**, *318*, 97–105.
- (19) Lee, W. K. W.; Van Deventer, J. S. J. Structural Reorganisation of Class F Fly Ash in Alkaline Silicate Solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects.* **2002**, *211*, 49–66.
- (20) Hajimohammadi, A.; Provis, J. L.; Van Deventer, J. S. J. Effect of Alumina Release Rate on the Mechanism of Geopolymer Gel Formation. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5199–5208.
- (21) Rees, C. A.; Provis, J. L.; Lukey, G. C.; Van Deventer, J. S. J. In Situ ATR-FTIR Study of the Early Stages of Fly Ash Geopolymer Gel Formation. *Langmuir* **2007**, *23*, 9076–9082.
- (22) Rees, C. A.; Provis, J. L.; Lukey, G. C.; Van Deventer, J. S. J. Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Analysis of Fly Ash Geopolymer Gel Aging. *Langmuir* **2007**, *23*, 8170–8179.
- (23) Chen, L.; Wang, Z.; Wang, Y.; Feng, J. Preparation and Properties of Alkali Activated Metakaolin-Based Geopolymer. *Materials (Basel).* **2016**, *9*, 1–12.
- (24) Ramezani-pour, A. A. Cement Replacement Materials-MetaKaolin. In *Cement Replacement Materials*; Springer-Verlag: Tehran, 2014; pp 225–255.
- (25) Ramezani-pour, A. A. Cement Replacement Materials-Fly Ash. In *Cement Replacement*

Materials; Springer-Verlag: Tehran, 2014; pp 47–145.

- (26) Hajimohammadi, A.; Provis, J. L.; Van Deventer, J. S. J. The Effect of Silica Availability on the Mechanism of Geopolymerisation. *Cem. Concr. Res.* **2011**, *41*, 210–216.

