



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD QUERETARO

**Diseño y elaboración de cerámicos verdes, polifásicos y
funcionalizados.**

Tesis que presenta

M.C. José Ramón Gasca Tirado.

para obtener el Grado de

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
LIBROS**

Doctor en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

Director de la Tesis: Dr. Alejandro Manzano Ramírez

Santiago de Querétaro, Qro.

Diciembre 2012.

CLASIF..	CQ 00202
ADQUIS..	CQ-217-551
FECHA:	12-07-2013
PROCED..	Jan-2013
	\$

Agradecimientos

Con el nacimiento de mi hijo y después de regresar a la ciudad de Celaya, vi como posibilidad real el ingresar al programa de Doctorado en Ciencia de Materiales del CINVESTAV. Por lo que el 28 de mayo de 2009 me acerqué por primera vez a dialogar al respecto con el Dr. Alejandro Manzano Ramírez a quien le agradezco desde entonces todas sus atenciones, tiempo, consideraciones y de más.

Desde ese momento y encomendándome a la compañía de Dios, tomé la decisión de presentar los exámenes de admisión al doctorado contando con el apoyo incondicional de mi esposa y mi suegra, a quienes agradezco su acompañamiento desde entonces.

Posteriormente conocí al Dr. José Martín Yáñez, en ese entonces coordinador académico del CINVESTAV Querétaro a quien le agradezco toda la información que me proporcionó y las facilidades para el ingreso al programa.

También, quiero agradecer a la Dra. Guadalupe Ojeda Vargas, directora de Apoyo a la Investigación y Posgrado de la Universidad de Guanajuato campus Celaya-Salvatierra, por su ayuda para la liberación de la beca de maestría en el sistema de becas de CONACYT y a la Dra. Ma. Laura Ruiz Paloalto, directora de la División de Ciencias de la Salud e Ingenierías de la misma Universidad por las facilidades de espacio, tiempo y uso de las instalaciones de la Universidad durante mis estudios de posgrado.

Igualmente, reconozco a cada una de las personas que contribuyeron en la conclusión de esta tesis y sin las cuales estoy seguro no hubiera logrado concluir este trabajo. Al Dr. David Solís y el Dr. Carlos Villaseñor Mora por su ayuda en el uso de los equipos en el Centro de Investigaciones en Óptica, A.C.

A Martin Adelaido Martínez Landaverde por su ayuda en la caracterización con rayos X. A mis compañeras de Doctorado, Socorro Muñiz Villareal y Silvia Sampieri Bulvarela. A Francisco Marmolejo por su ayuda en la caracterización RAMAN. Al Dr. Luis Miguel Apatiga Castro y Ma. Lourdes Palma Tirado del CFATA-UNAM por ayuda en la caracterización con el microscopio de transmisión electrónica.

A Joel Chaparro, José Luis Ojeda Elizarraras (gerente de pruebas de materiales, CIDESI) y a su personal por sus pruebas de microanálisis a través del EDAX. A Agustín Galindo y Rivelino Flores Farías por la preparación de muestras, las facilidades y uso de equipo del CINVESTAV.

Al Dr. Rufino Nava de la Universidad Autónoma de Querétaro y al Dr. Antonio Zaldívar de la Universidad Autónoma de Nuevo León por el uso del equipo de porosimetría. Al Dr. Pedro Vázquez Landaverde y Miriam Guadalupe Rodríguez Olvera del Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA) por las facilidades prestadas en el uso del cromatógrafo, y a María Elena Rodríguez Ugarte de la Universidad Tecnológico de Querétaro (UTEQ) por su apoyo para realizar las últimas corridas experimentales.

A la Dra. Emma Georgina Santillán Rivero, responsable de la biblioteca del CINVESTAV-Querétaro por todos los apoyos con respecto al manejo de información y los servicios de apoyo a la investigación. A la Dra. Rebeca Castanedo Pérez, al Dr. Gerardo Torres Delgado, al Dr. Yury V. Vorobiev y al Dr. José de Jesús Pérez Bueno por su tiempo en la revisión del presente documento de tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), al Consejo de Ciencia y Tecnología Del Estado de Querétaro (CONCYTEQ) y al Sistema de Apoyos y Estímulos para Estudiantes de Posgrado del CINVESTAV por el apoyo económico otorgado durante mis estudios de doctorado.

A Dios, a mi familia, a mi suegra, a los compañeros de trabajo, a las instituciones; a mi Padre, mi Madre y Abuela que desde niño apoyaron mi gusto por aprender; quiero agradecerles de todo corazón su tiempo, sus recursos, sus consejos y demás, sin los cuales no hubiera logrado llegar, ni mucho menos concluir con esta trabajo de tesis.

Muchas gracias.

José Ramón Gasca Tirado.

Contenido general

Agradecimientos	2
Contenido general	5
Lista de tablas	8
Lista de figuras	9
Abreviaturas	13
Glosario de términos	14
Resumen	15
Abstract	16
Capitulo 1.	17
1.1. Introducción.....	17
1.2. Antecedentes del Geopolímero.	19
1.3. Aplicaciones actuales de los Geopolímeros.....	25
1.4. TiO ₂ , Oxido de titanio (IV) o Dióxido de Titanio.....	26
1.4.1. Incorporación de TiO ₂ en diferentes medios.....	26
1.4.2. Estructura cristalina y propiedades.....	28

1.4.3. Síntesis y morfología.	29
1.4.5. Fotocatálisis por TiO ₂	33
1.5. Intercambio Iónico.	35
1.6. Compuestos orgánicos volátiles (VOC por sus siglas en ingles).	37
1.6.1. 2-butanona.....	38
Capitulo 2. Objetivos	41
2.1. Objetivo general.	41
2.2. Objetivos particulares.	41
2.3. Hipótesis.....	42
Capitulo 3. Desarrollo experimental.	43
3.1 Metodología de la investigación.....	43
3.1.1. Síntesis del geopolímero base metakaolin.	43
3.1.2. Caracterización.....	44
3.1.3. Intercambio iónico del geopolímero base metakaolin.	52
3.1.4. Fotoactividad del geopolímero intercambiado iónicamente.	56
Capitulo 4. Resultados y Discusión.	62
4.1. Caracterización de los geopolímeros base metakaolin.	62
4.1.1. Caracterización óptica.	63
4.1.2. Caracterización superficial.....	64

4.2. Síntesis del geopolímero por intercambio iónico.....	67
4.3. Caracterización de los geopolímeros intercambiados iónicamente.....	68
4.4. Fotoactividad del geopolímero intercambiado iónicamente.....	79
4.4.1. Degradación del azul de metileno.....	79
4.4.2. Degradación de 2-butanona.	81
Capítulo 5. Conclusiones y recomendaciones.	85
5.1. Conclusiones.....	85
5.2. Resumen de contribuciones.	86
5.3. Investigación Futura.	87
Anexos.....	88
Anexo 1. Calculo de relaciones molares del geopolímero.	88
Artículos Publicados.	89
Bibliografía.....	¡Error! Marcador no definido.

Lista de tablas

Tabla 1. Clasificación de los geopolímeros en función de su estructura tridimensional.	22
Tabla 2. Propiedades físicas de la anatasa, brookita y rutilo.	29
Tabla 3. Composición molar estimada por cada 100g de geopolímero.	54
Tabla 4. Fracción teórica de intercambio iónico para un geopolímero base metakaolin.	55
Tabla 5. Rutas de intercambio iónico y sus muestras.	68
Tabla 6. Composición química de los geopolímeros intercambiados iónicamente.	73
Tabla 7. Área específica (S), volumen de poro (V) y diámetro de poro (D) de los geopolímeros: geopolímero 40 °C, geopolímero 90 °C, 40Na, 40NH ₄ , 90Na y 90NH ₄ .	75

Lista de figuras

- Figura 1. Rutas para la síntesis del geopolímero. A) por calcinación de hidróxidos de aluminio y B) por la condensación de vapores de SiO y Al₂O 20
- Figura 2. Reacciones de formación de geopolímero: A) poli (sialato) y B) poli (sialato-siloxo). 21
- Figura 3. Estructura cristalina de corto alcance de un geopolímero. 23
- Figura 4. Aplicaciones potenciales del geopolímero de acuerdo a su relación Si: Al. 24
- Figura 5. Esquema del proceso de oxidación/reducción por huecos (h⁺) y electrones (e⁻) generados en la superficie de un semiconductor. 33
- Figura 6. Proceso de intercambio a) catiónico y b) aniónico. La barra superpuesta indica que los iones se encuentran presentes en el sólido (intercambiador iónico) 36
- Figura 7. Ruta de degradación fotocatalítica de 2-butanona en TiO₂. 40
- Figura 8. Geopolímero ópticamente transparente y con la cara posterior recubierta con pintura altamente absorbente. 45
- Figura 9. Portamuestras del equipo Quantachrome NOVA 2000e 47
- Figura 10. Rejillas de cobre con recubrimiento polimérico para su uso como portamuestras en el microscopio de transmisión electrónica. 49
- Figura 11. Partamuestras del equipo de fluorescencia donde se observan los puertos del monocromador y espectrofotómetro. 50

Figura 12. Monocromador (A), portamuestra (B), espectrómetro (C) y fotomultiplicador (D) para las pruebas de fluorescencia.	51
Figura 13. Enlaces coordinados tetraédricos del aluminio en un geopolímero (64).	53
Figura 14. Cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas.	58
Figura 15. Cuerpo del reactor y geopolímero intercambiado iónicamente.	59
Figura 16. Cabeza del reactor con válvula de paso y una fuente de luz UV aislada por un tubo de cuarzo.	59
Figura 17. Espectro de emisión de la lámpara ExoTerra- Reptiglo 10.0/T10.	60
Figura 18. Incorporación de la 2-butanona s través de una celda de difusión en un flujo continuo de 0.5 lpm.	61
Figura 19. Fracción de luz absorbida, reemitida y transmitida por un geopolímero sintetizado a 40 °C (muestra de 550 μm de grosor).	63
Figura 20. Fracción de luz absorbida, reemitida y transmitida por un geopolímero sintetizado a 60 °C (muestra de 550 μm de grosor).	63
Figura 21. Fracción de luz absorbida, reemitida y transmitida por un geopolímero sintetizado a 90 °C (muestra de 550 μm de grosor).	64
Figura 22. Micrografías SEM de geopolímeros sintetizados a 40 °C (A), 60 °C (B) y 90 °C (C).	65
Figura 23. Distribución de poros de geopolímeros sintetizados a 40, 60 y 90 °C. Los cálculos se llevaron a cabo a través de las isothermas de absorción de N ₂ a 77K.	66

Figura 24. Fracción de microporos, mesoporos y macroporos en los geopolímeros sintetizados a 40, 60 y 90 °C.	67
Figura 25. Muestras de geopolímero de 1.0371 ± 0.059 g de peso.	67
Figura 26. Micrografías SEM de geopolímeros intercambiados iónicamente: (A) 40Na, (B) 40NH ₄ , (C) 90Na y (D) 90NH ₄ .	69
Figura 27. Cuantificación EDS por elemento de los geopolímeros intercambiados iónicamente: (A) 40Na, (B) 40NH ₄ , (C) 90Na y (D) 90NH ₄ .	70
Figura 28. Difracción de rayos X para los geopolímeros intercambiados iónicamente. $2\theta = 25.28, 36.95, 37.80, 38.58, 48.05, 53.89, 55.06, 62.12, 62.69, 68.76, 70.31, 74.03, 75.03$ y 76.02°	71
Figura 29. Modos Raman de los geopolímeros intercambiados iónicamente: 40Na, 40NH ₄ , 90Na y 90NH ₄ .	72
Figura 30. Espectroscopia Infrarroja (IR) de geopolímeros sintetizados a 40 °C: geopolímero base e intercambiados iónicamente (40Na y 40NH ₄).	74
Figura 31. Espectroscopia Infrarroja (IR) de geopolímeros sintetizados a 90 °C: geopolímero base e intercambiados iónicamente (90Na y 90NH ₄).	74
Figura 32. Distribución de poros de: geopolímero 40 °C, 40Na y 40NH ₄ .	76
Figura 33. Distribución de poros de: geopolímero 90 °C, 90Na y 90NH ₄ .	76
Figura 34. Nanopartículas de TiO ₂ encontradas en el geopolímero intercambiado iónicamente (muestra 90Na).	77
Figura 35. Nanopartículas de TiO ₂ encontradas en el geopolímero intercambiado iónicamente (muestra 90NH ₄).	78

Figura 36. Espectro fotoluminiscente del geopolímero intercambiado iónicamente (Muestra 90Na)	79
Figura 37. Degradación de azul de metileno. A) Al inicio del estudio, B) Después de 20 horas de exposición a la luz solar.	80
Figura 38. Fotoactividad de las partículas de TiO ₂ en la degradación de azul de metileno.	81
Figura 39. Cromatogramas del fotoreactor: A) Antes de la estimulación con luz UV y B) posterior a una estimulación con luz UV ($\lambda = 350$ nm).	82
Figura 40. Grafica de concentración & tiempo de la 2-butanona, B) Acetona, C) Acetaldehído y D) 2-etil-1-hexeno.	83
Figura 41. Grafica de concentración & tiempo del 2-etil-1-hexeno.	83
Figura 42. Grafica de concentración & tiempo de la Acetona.	84
Figura 43. Grafica de concentración & tiempo del Acetaldehído.	84

Abreviaturas

- SEM. Microscopio de barrido electrónico (Scanning Electron Microscope).
- TEM. Microscopio de transmisión electrónica (Transmission Electron Microscope).
- EDS. Espectroscopía de dispersión de energía (Energy Dispersive Spectroscopy).
- UV-Vis. Luz ultravioleta y visible.
- IR. Espectroscopia por luz Infrarroja.
- TIC. Corriente total de iones (Total Ion Current). Después de un análisis de masas, es la suma de todos los iones separados que contribuyen con el espectro de masa.

Glosario de términos

Sialato. Es una abreviación de silicón-oxo-aluminato.

Aluminosilicatos. Mineral que contiene Al_2O_3 y SiO_2 .

Caolinita. Arcilla blanca cuya fórmula química es $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ó $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Banda prohibida. Es la diferencia energética de la banda de valencia y la banda de conducción de un fotocatalizador.

Quantum yield.- Parámetro para medir la eficiencia en el uso de la luz absorbida por un semiconductor.

Inyección en headspace. Técnica utilizada para la extracción de compuestos orgánicos volátiles.

Resumen

En el presente trabajo se define un método innovador para incorporar TiO_2 fotoactivo en polímeros de aluminosilicato (geopolímeros). Esta incorporación se logró al intercambiar iónicamente los geopolímeros con soluciones de $(\text{NH}_4)_2 \text{TiO} (\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a temperatura ambiente, para generar así el crecimiento de partículas de TiO_2 dentro de los poros del material.

Se realizó un primer estudio para calcular la cantidad de luz transmitida, absorbida y reflejada para distintas muestras en el rango de los 250 a 800 nanómetros. Se encontró que la temperatura de síntesis de los geopolímeros modifica la distribución de poros e incrementa por consecuencia la transmisión de luz a través de las muestras.

Se identificó una mayor transmisión de luz por los geopolímeros sintetizados a 40 y 90 °C en longitudes de onda menores a los 570 nanómetros, por lo que estas muestras se intercambiaron iónicamente con la solución de $(\text{NH}_4)_2 \text{TiO} (\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ con y sin un tratamiento previo con NH_4Cl .

Los geopolímeros intercambiados iónicamente se caracterizaron por SEM, TEM, FT-IR, Raman, XRD, UV-Vis y fluorescencia para confirmar la presencia de nanopartículas fotoactivas de TiO_2 en fase anatasa y ancladas a la red geopolimérica.

Finalmente, la actividad fotocatalítica de las partículas se determinó por degradación de azul de metileno (MB) y se realizó un primer estudio para medir la fotodegradación de 2-butanona en fase gaseosa bajo condiciones controladas.

Palabras clave:

Intercambio iónico, Porosidad, Propiedades Ópticas, Geopolímero, TiO_2 .

Abstract

In the present work we demonstrate an innovative pathway to incorporate photoactive TiO_2 in aluminosilicate inorganic polymers (geopolymers). The incorporation was achieved by ion-exchanging geopolymers with solutions of $(\text{NH}_4)_2 \text{TiO} (\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ at room temperature, to cause the growth of TiO_2 particles inside the pores of the material.

A first study was performed to calculate the amount of light transmitted, absorbed and reflected by the samples ($\lambda = 250$ to 800 nm). It was found that the geopolymer synthesized at different temperatures modifies the pore size distribution and increases the light transmission as a consequence.

The highest light transmission was achieved at lower wavelengths ($\lambda < 570$ nm) by geopolymers synthesized at 40 and 90 °C, so they were ion-exchanged with solutions of $(\text{NH}_4)_2 \text{TiO} (\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ with and without previous treatment with NH_4Cl .

The geopolymers obtained were characterized by SEM, TEM, FT-IR, Raman, XRD, UV-Vis and fluorescence to confirm the presence of TiO_2 as anatase at nanometric sizes. These particles were anchored to the geopolymer framework and their photoactivity was verified.

Finally, the photocatalytic activity of such particles was determined by bleaching of methylene blue (MB), and a first study was performed to measure the photo degradation of 2-butanone in gas phase under controlled conditions.

Key words: Ion exchange, Porosity, Optical properties, Geopolymer, TiO_2 .

Capítulo 1.

1.1. Introducción.

A la par del desarrollo tecnológico, el ambiente y los ecosistemas han sido afectados por el hombre. Por consecuencia, la contaminación del ambiente en zonas urbanas y metropolitanas es un problema que ha llevado a la regulación de las emisiones mínimas de contaminante que deben cumplir los vehículos de motor a gasolina y diesel. A pesar de estas regulaciones la polución del ambiente y en particular la contaminación por óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles (VOC, por sus siglas en inglés) seguirá siendo un problema en el futuro.

El dióxido de nitrógeno, proveniente de la combustión de máquinas a Diesel, causa irritación a las membranas mucosas del tracto respiratorio e incrementa el riesgo de infección, es responsable de un débil desarrollo del sistema respiratorio y del debilitamiento del sistema inmune de los niños (1).

Estudios recientes sobre contaminantes, entre los que destacan el CO₂, NO, NO₂ y VOC's han dado pie a que la Organización Mundial de la Salud se exprese hacia la necesidad de reducir la concentración de estos en la atmósfera. Esta reducción se puede lograr si se conoce las causas principales de los altos niveles de contaminantes y se toman las medidas paliativas pertinentes.

En el caso del NO₂, se sabe a que sus niveles altos de concentración se deben a la emisión directa por vehículos de motor, a la industria y a la conversión por reacción química del NO. Y sus concentraciones en la atmósfera se encuentran en equilibrio fotoquímico y son dependientes de la radiación solar y la temperatura (1).

Por otro lado, los compuestos orgánicos volátiles (VOC's) se utilizan en varios procesos industriales y en actividades domésticas. Se les encuentra en disolventes, pinturas y otros productos empleados y almacenados en la casa y en el lugar de trabajo. La mayoría son tóxicos, cancerígenos y conllevan a una contaminación del aire y del agua (2).

Dentro de los métodos más comunes para el control de estos contaminantes se encuentra el control de las fuentes de emisión, la fotodegradación y el uso de purificadores. Sin embargo, el mejor método es el desarrollo de procesos que reduzcan o eliminen el uso de estos compuestos a través de la síntesis de materiales amigables con el ambiente.

Un ejemplo de material amigable con el ambiente se encuentra en el geopolímero, que es un polímero inorgánico de aluminosilicatos que se sintetiza de productos minerales de origen geológico o por subproductos ricos en silicio y aluminio (3). Este material, además de su notable reducción en las emisiones de CO₂ a la atmósfera y de la baja cantidad de energía requerida para su síntesis, presenta propiedades mecánicas superiores al cemento Portland (4).

En este trabajo de investigación se busca sintetizar un geopolímero amigable con el medio ambiente, que sea capaz de degradar por conversión de energía solar a química, compuestos orgánicos volátiles presentes en el ambiente.

Por lo anterior, en el Capítulo I se hablará sobre la síntesis, la clasificación y propiedades genéricas de los geopolímeros. Se abordarán algunas de sus aplicaciones recientes, entre las que destacan la inmovilización de contaminantes tóxicos y el aprovechamiento de su porosidad.

Se mencionará el empleo de TiO₂ (óxido de titanio (II) o dióxido de titanio) como fotocatalizador en materiales semejantes al geopolímero (concretos, selladores para concreto, morteros, etc.). Se citarán algunas propiedades características de este semiconductor, se enlistarán algunos métodos de síntesis y se explicará el

proceso de fotocatalisis por TiO_2 . Finalmente, se mencionarán algunos estudios de degradación de VOC's y se expondrá las bases del intercambio iónico como ruta hipotética para sintetizar TiO_2 en un geopolímero.

Esta síntesis por intercambio iónico será una de las principales hipótesis declaradas en el capítulo 2. Que junto con otras, delimitarán el objeto de estudio y sentarán base para el desarrollo experimental.

En el capítulo 3, se detallará el proceso para la síntesis de los geopolímeros y se describirá el proceso de Intercambio Iónico propuesto en las hipótesis. Se definirán los métodos de caracterización y se describirán los estudios realizados para determinar la fotoactividad del TiO_2 incorporado en el geopolímero. Igualmente, se detallarán los estudios realizados para la degradación de compuestos orgánicos por el geopolímero con TiO_2 y se describirá el diseño y puesta en marcha de un fotoreactor.

Por último, en el capítulo 4, se detallarán las principales conclusiones del estudio, se mencionarán las principales aportaciones al conocimiento y se indicarán posibles estudios faltantes.

1.2. Antecedentes del Geopolímero.

El término geopolímero fue acuñado por Davidovits en la década de los ochenta para definir a los polímeros inorgánicos generados de la síntesis hidrotérmica (geopolimerización) de aluminosilicatos en soluciones altamente alcalinas (5). A estos materiales también se les conoce como “vidrio aluminosilicato de baja temperatura”, “cemento activado alcalinamente”, “geocemento”, “cerámico consolidado alcalinamente”, “concreto polimérico inorgánico” e “hidrocerámico” (6).

Su policondensación se realiza a temperaturas menores a los 100° C e involucra la reacción química de óxidos de aluminio (Al^{+3} en enlaces coordinados tetraédricos) con polisilicatos alcalinos para producir enlaces Si-O-Al.

Estos óxidos de aluminosilicato generalmente se escriben $(\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2\text{O}_2)_n$ en lugar de $(2\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3)$ para enfatizar en el enlace tetraédrico del aluminio, y su síntesis (figura 1) se puede llevar a cabo calcinando hidróxidos de aluminosilicato $(\text{Si}_2\text{O}_5, \text{Al}_2(\text{OH})_4)$ o por la condensación de vapores de SiO y Al_2O (7).

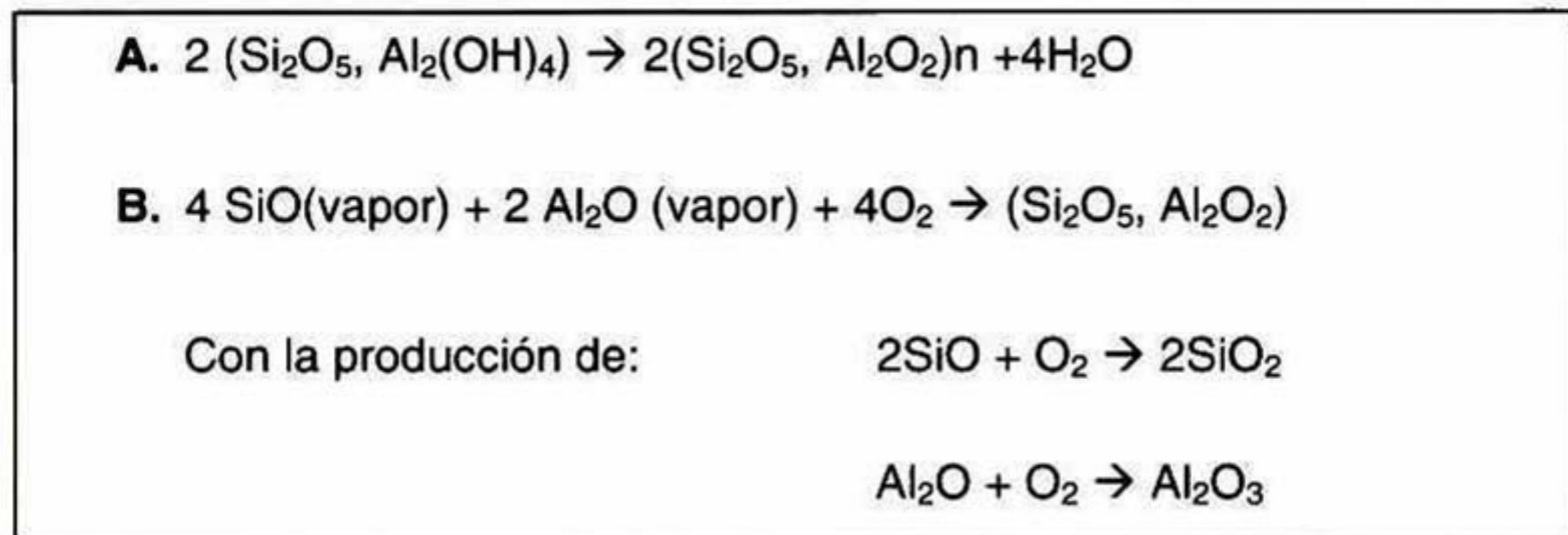
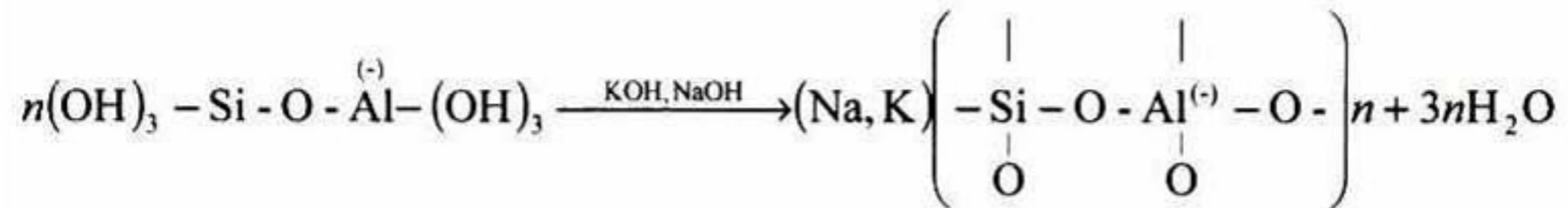
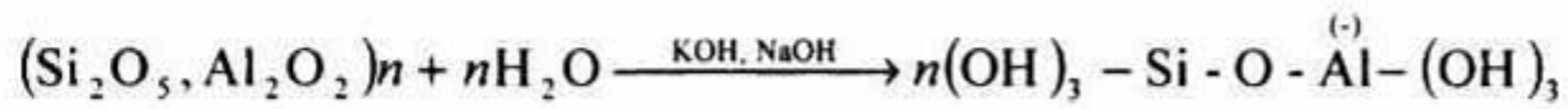


Figura 1. Rutas para la síntesis del geopolímero. A) por calcinación de hidróxidos de aluminio y B) por la condensación de vapores de SiO y Al_2O

Por lo anterior, la reacción de geopolimerización de estos óxidos (figura 2), que es exotérmica y con bajas emisiones de CO_2 , se puede considerar como producto de la policondensación de monómeros hipotéticos que generan una estructura tridimensional (5).

A) Formación de: (Na, K) – poli (sialato)



B) Formación de (Na, K) – poli (sialato - siloxo)

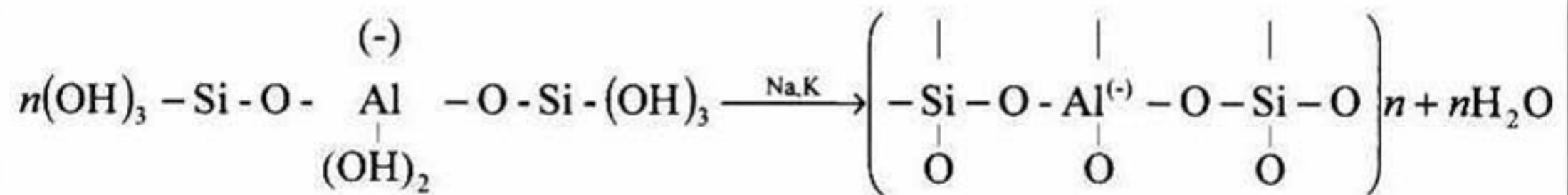
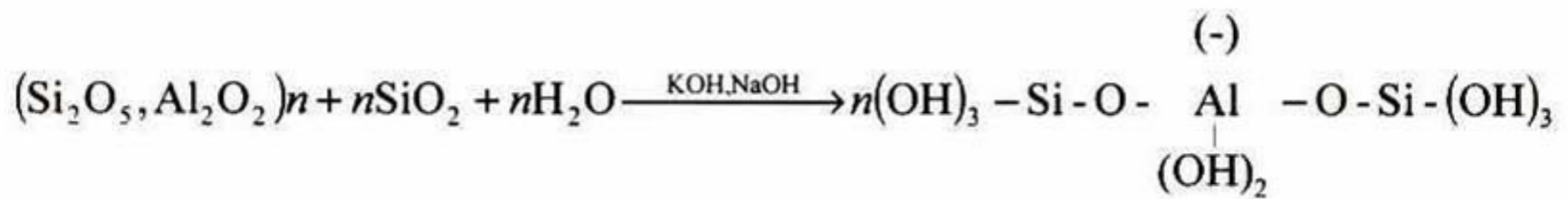


Figura 2. Reacciones de formación de geopolímero: A) poli (sialato) y B) poli (sialato-siloxo).

Esta estructura (geopolímero) que puede ser amorfa a semicristalina, puede clasificarse en función de su relación silicio-aluminio de acuerdo a la tabla 1.

Relación Si: Al	Nombre	Formula desarrollada	Estructura
1:1	Poli (sialato)	(-Si-O-Al-O-)	
2:1	Poli (sialato-siloxo)	(-Si-O-Al-O-Si-O-)	
3:1	Poli (sialato-disiloxo)	(-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O)	

Tabla 1. Clasificación de los geopolímeros en función de su estructura tridimensional.

Todas las estructuras poliméricas del geopolímero consisten en SiO_4 y AlO_4 unidos alternadamente por átomos de oxígeno en una geometría tetraédrica (figura 3). En esta estructura, la existencia de iones positivos dentro de las cavidades del material (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{++} , Ba^{++} , NH_4^+ , H_3O^+) balancean la carga negativa del Al^{+3} para generar estructuras cristalinas de corto alcance unidas de forma desordenada entre sí (4).

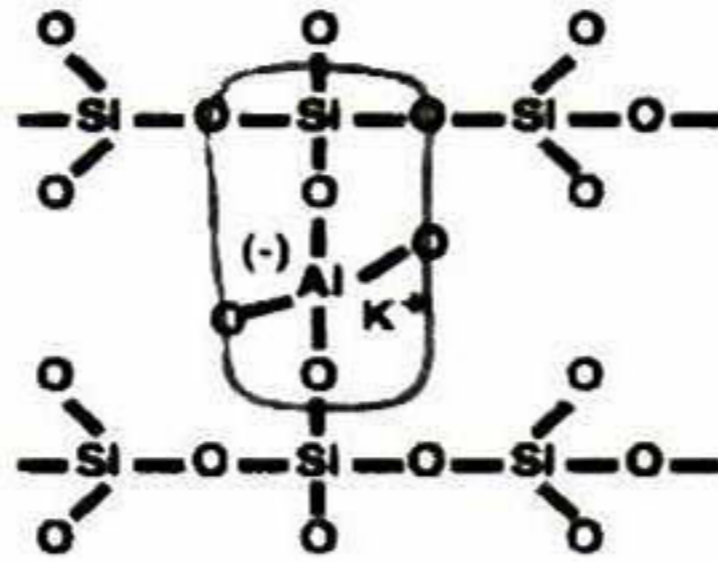


Figura 3. Estructura cristalina de corto alcance de un geopolímero.

Esta estructura en general, le confiere al geopolímero alta dureza, resistencia química en ambientes drásticos, capacidad de soportar altas temperaturas de trabajo y propiedades mecánicas semejantes a los cementos tradicionales (5).

Por su parte, las fuentes de aluminosilicato (que pueden ser ceniza volante y metacaolín) modifican la microestructura (porosidad), las propiedades físicas, mecánicas, químicas y térmicas del geopolímero (6). Y la temperatura de síntesis, altera directamente la resistencia mecánica del material (8) proporcionándole propiedades específicas relacionadas con las aplicaciones que se muestran en la figura 4.

Relación Si : Al	Aplicación potencial	Relación Si : Al	Aplicación potencial.
$\begin{array}{c} \text{Si-O-Si-O-Si-O-Si-O-Si-O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Al} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si-O-Si-O-Si-O-Si-O-Si-O} \\ \text{20:1} < \text{Si:Al} < \text{35:1} \end{array}$	Materiales resistentes al fuego y al calor.	$\begin{array}{c} (-\text{Si-O-Al-O-Si-O}) \\ \quad \quad \\ \text{Si:Al} \quad 2:1 \end{array}$	Cementos y concretos con baja producción de CO ₂ . Encapsulación para desperdicios tóxicos y radiactivos.
$\begin{array}{c} (-\text{Si-O-Al-O-Si-O}) \\ \quad \quad \\ \text{O} \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \text{(F. SiO}_2\text{)} \\ \text{Si:Al} > 3:1 \end{array}$	Aislantes para la industria de 200 a 600 °C. Tooling para aluminio SPF.	$\begin{array}{c} (-\text{Si-O-Al-O}) \\ \quad \\ \text{Si:Al} \quad 1:1 \end{array}$	Materiales de protección contra el fuego, ladrillos y cerámicos.
$\begin{array}{c} (-\text{Si-O-Al-O-Si-O}) \\ \quad \quad \\ \text{O} \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{O} \\ \text{Si:Al} \quad 3:1 \end{array}$	Materiales resistentes al fuego y al calor desde 200 a 1000 °C. Equipo de fundición y tooling para procesamiento de titanio		

Figura 4. Aplicaciones potenciales del geopolímero de acuerdo a su relación Si: Al.

Por lo anterior, se puede considerar que los geopolímeros tienen un amplio potencial de aplicación que puede dividirse en tres categorías: 1) inmovilización tecnológica de residuos tóxicos y radioactivos, 2) aislamiento térmico y refractario, y 3) productos estructurales, tales como reforzamiento para la manufactura de moldes, cementos y re-emplazamiento de concreto en varios ambientes (9, 10, 11).

1.3. Aplicaciones actuales de los Geopolímeros.

Las aplicaciones actuales de los geopolímeros no se limitan a lo mencionado en la sección anterior. En investigaciones recientes, estos materiales se han utilizado como medio para inmovilizar contaminantes tóxicos con excelentes resultados (12). Los contaminantes se unen fuertemente a la estructura del geopolímero por medio de enlaces físicos y químicos que dependen del elemento a ser inmovilizado. Se ha reportado que la eficiencia en la inmovilización depende directamente de la distribución de poro, tamaño de poro y área superficial total del geopolímero (10).

También se sabe que los iones metálicos inmovilizados tienen un efecto sobre las propiedades mecánicas del geopolímero. La adición de Cr^{6+} por ejemplo, provoca un aumento en la resistencia a la compresión; mientras que el Zn^{2+} tiene un efecto contrario (12). Por otro lado, Van Jaarsveld y Van Deventer (13) han demostrado que una pequeña cantidad de Pb^{2+} aumenta la dureza del geopolímero, mientras una gran cantidad tiene efectos opuestos (14).

Otra aplicación está en el acondicionamiento de microclimas a través de la retención de humedad por el geopolímero. Se ha encontrado que esta capacidad de absorción de humedad depende de la porosidad del material, y que esta última se puede controlar con la temperatura y la relación de $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ durante la síntesis de geopolimerización (15).

A razón de esta capacidad de absorción, McKenzie (16) sugirió y probó la posibilidad de utilizar los geopolímeros como indicadores de humedad. En su investigación incorporó indicadores de acidez en la matriz geopolimérica, basado en el hecho de que la acidez del geopolímero cambia de manera inversa a la concentración de agua absorbida, teniendo como consecuencia final un cambio de color.

También concluye que hasta el momento no hay manera de anclar permanentemente estos indicadores en el geopolímero y que no existe un indicador universal que funcione en el rango de acidez en el que trabaja el geopolímero.

De lo anterior se puede concluir que las aplicaciones del geopolímero son amplias, y evolucionan en función de las modificaciones logradas en sus propiedades físicas y químicas durante la síntesis. Haciendo entonces del geopolímero, un material potencialmente multifuncional y probablemente apto para otras aplicaciones.

1.4. TiO₂, Oxido de titanio (IV) o Dióxido de Titanio.

1.4.1. Incorporación de TiO₂ en diferentes medios.

En varios documentos se ha reportado que materiales semejantes al geopolímero (cementos, concretos y aluminosilicatos) se han utilizado como soporte del TiO₂. Este TiO₂, posee excelentes propiedades fotocatalíticas capaces de degradar contaminantes orgánicos (17) y ha demostrado por ejemplo, que combinado en un mortero base Portland es capaz de generar superficies autolimpiantes (18).

En el 2007, Poon y Cheung (19) analizaron la incorporación de TiO₂ y desperdicios de construcción en bloques de concreto con la finalidad de determinar los factores más importantes que afectan el desempeño fotocatalítico de este óxido en el concreto. Variaron la proporción y forma cristalina del dióxido de titanio y correlacionaron la porosidad del concreto con el desempeño en la fotocatalisis.

Observaron que las partículas de cemento cubrían los sitios activos del TiO₂ y que la incorporación de desperdicios de construcción, aumentaba la porosidad del

concreto, descubría los sitios activos y generaba una mayor remoción del gas contaminante en cuestión (Monóxido de nitrógeno, NO).

En el 2008, Watts et al. (20) realizaron un estudio para incorporar TiO_2 en selladores para concreto. Reportaron la degradación del 4-clorfenol en solución acuosa y compararon tres formulaciones de sellador para llegar a la conclusión que la oxidación del 4-clorfenol estaba relacionada con la transferencia de masa entre la solución y el catalizador.

Otro trabajo similar es el reportado por Ruot et al. (21) en el 2009, Ellos estudiaron la actividad fotocatalítica de cementos y morteros utilizando varias cantidades de TiO_2 . Midieron la porosidad, la distribución de poros y estimaron la concentración del dióxido de titanio en la superficie de los materiales. Esta información la correlacionaron con el efecto fotocatalítico en la degradación de la rodamina B (fase acuosa) aplicada en la superficie de sus muestras. Finalmente llegaron a la conclusión que el tipo de cemento utilizado para preparar el material tenía poco efecto y que la concentración de TiO_2 influía fuertemente en la fotocatalisis.

Posteriormente, Chen y Poon (22) en el 2009 determinaron la efectividad de la degradación de monóxido de nitrógeno (NO) por TiO_2 incorporado en concreto. En este estudio, los agregados se reemplazaron por cristales y se variaron los tiempos de curado antes de hacer las pruebas de degradación.

Los resultados demostraron que el uso de cristales incrementaba la actividad fotocatalítica del material sin importar el tamaño y color de ellos. Igualmente, encontraron que el aumento en el tiempo de curado mermaba la actividad fotocatalítica debido a la reducción de los poros del concreto, teniendo una pérdida del 20% de eficiencia después de 56 días de curado.

En ese mismo año, Ramírez et al. (23) estudiaron la fotodegradación de tolueno por TiO_2 incorporado en concretos. El TiO_2 se depositó por dip-coating y se logró mayor incorporación del dióxido de titanio en concretos de mayor rugosidad y

porosidad. Observaron que el concreto se liberaba fácilmente del dióxido de titanio y concluyeron que el parámetro más importante que se debe controlar para mejorar las propiedades fotocatalíticas es la porosidad de los concretos.

Por otro lado, Hüsken et al. (24) midieron la eficiencia de varios productos comerciales basados en concreto y TiO_2 (productos patentados). En condiciones de laboratorio analizaron los niveles de purificación de aire logrados por quimioluminiscencia de óxido nítrico, y concluyeron que la mayor degradación de este óxido se logra cuando se conjunta: mayor radiación UV, humedad en el ambiente, mayor rugosidad de la superficie, mayor área superficial y menor tamaño de partícula (TiO_2).

En general, los intentos por sintetizar materiales fotoactivos a través de la incorporación de TiO_2 son amplios. Se ha empleado en caolinita para llevar a cabo el tratamiento de aguas (25) y se han realizado estudios en piedra Pomex, zeolitas, cementos, etc. (26, 27, 28, 29), sin reportarse hasta el momento su uso en geopolímeros.

1.4.2. Estructura cristalina y propiedades.

El óxido de titanio (IV) (también conocido como dióxido de titanio) es un compuesto químicamente estable, no tóxico, de bajo costo y con un índice de refracción alto. Se utiliza en sensores de oxígeno, fotocatalizadores, pigmentos y sustitutos de huesos (30, 31, 32). Sus fases cristalinas: anatasa, brookita y rutilo (33, 34), tienen propiedades variadas que se detallan en la tabla 2.

Estructura cristalina	Sistema	Longitudes axiales (nm)				Densidad (kg/m ³)	Ancho de banda (eV)	Índice de refracción
		A	b	c	c/a			
Rutilo	Tetragonal	0.4584		0.2953	0.644	4240	3.05	2.9467
Anatasa	Tetragonal	0.3733		0.937	2.51	3830	3.26	2.5688
Brookita	Ortorrómbico	0.5436	0.9166		0.9444	4170		2.809

Tabla 2. Propiedades físicas de la anatasa, brookita y rutilo.

La anatasa presenta una mayor movilidad de electrones, baja constante dieléctrica y generalmente se utiliza en celdas solares y fotocatalíticas (30). La brookita, al tener mínimos efectos en la generación de portadores de carga, es un buen candidato para catálisis y celdas fotovoltaicas (35). Y el rutilo, posee una constante dieléctrica alta ($\epsilon > 100$) y se utiliza como un material de enlace dieléctrico (dielectric gate material) para dispositivos MOSFET (36) (37).

1.4.3. Síntesis y morfología.

El óxido de titanio (IV) se puede preparar en forma de polvo, cristal o película delgada. Tanto los polvos como las películas se forman de cristales con dimensiones que van desde los nanómetros a los micrómetros y algunos de los métodos de síntesis se describen a continuación (30):

Método de precipitación.

Consiste en la precipitación de hidróxidos por medio de la adición de una solución básica (NaOH, NH₄OH y urea) a un material de partida (TiCl₃ o TiCl₄) (38, 39), seguido de una calcinación para cristalizar el óxido.

La desventaja de este método es la deficiencia en el control del tamaño de partículas y su distribución de tamaño.

Método solvotérmico.

En este método se emplean reacciones químicas en medios acuosos (método hidrotérmico) u orgánicos (método solvotérmico) que van seguidos de un tratamiento térmico para generar la cristalización del TiO_2 .

La manipulación de la concentración de las soluciones, la temperatura de reacción, la presión y el tiempo de curado permiten controlar el tamaño de grano, la morfología de las partículas, las fases cristalinas y la química de superficie (40, 41, 42).

Método sol-gel.

Este método se utiliza para la síntesis de películas delgadas, en polvos y en membranas con propiedades físicas y químicas que dependen de la ruta de síntesis (alcoxida y la no alcoxida).

En la ruta alcoxida, donde se emplean alcoxicos de metal como material de partida, se forma una solución de TiO_2 que se inicia por la hidrólisis y condensación de los alcoxicos de titanio. En la ruta no alcoxida, se emplean sales inorgánicas como nitratos, cloruros, acetatos, carbonatos, acetilacetatos, etc., por lo que al final de la síntesis, se requiere una remoción del anión inorgánico.

Este método, por cualquiera de las rutas de síntesis que se siga, permite un control sobre la composición y la homogeneidad, ofrece ventajas sobre la pureza, permite un control estequiométrico durante el procesamiento, facilita la introducción de dopantes y permite recubrir superficies complejas (43, 44).

Método de microemulsión.

Consiste en pequeñas gotas de emulsión que se utilizan como microreactores para la precipitación del precursor del TiO_2 (45, 46). Estas gotas se generan por la

funcionalización de los surfactantes monoleato de sorbitol y polisorbato. Las partículas de hidróxido generadas por la hidrólisis del tetraisopropóxido se separaran, se secan y se calcinan finalmente para formar nanopartículas de TiO_2 .

Síntesis por combustión.

Consiste en una combustión a temperatura de $650\text{ }^\circ\text{C}$ por periodos cortos de tiempo (1 a 2 minutos) de una mezcla de grupos reductores que transforman el TiO_2 en fase cristalina. Con este método se inhibe el crecimiento y transformación de las partículas del dióxido de titanio a la fase de rutilo (47, 48) y se logran partículas altamente cristalinas con gran área superficial.

Método electroquímico.

Este método se utiliza para depositar nanopartículas de TiO_2 en películas delgadas. El espesor de la película se controla al variar el potencial electroquímico, la corriente, temperatura y pH. Sin embargo, la alta tendencia de los precursores a la hidrólisis, hacen que la síntesis se tenga que llevar a cabo en medios ácidos y libres de oxígeno (49).

Deposición química de vapor (CVD).

Se utiliza para recubrir rápidamente grandes superficies con TiO_2 a partir de una reacción química o descomposición de un precursor en fase gaseosa (50, 51). Es un método con grandes vertientes en función del método de activación, la presión y los precursores utilizados.

Deposición física de vapor (PVD).

Se emplea para preparar películas delgadas de TiO_2 que se forman a partir de una fase gaseosa del mismo óxido. La técnica más común es la evaporación térmica, en la que un depósito de TiO_2 se evapora y se dirige hacia el sustrato en donde se depositará (33).

Deposición por pirolisis (Spray pyrolysis deposition, SPD).

Es una técnica empleada para la síntesis de películas delgadas a través de la deposición en aerosol. Este último, se forma a partir de una solución de precursores y se conduce hacia el sustrato que se encuentra a alta temperatura y a presión ambiente.

El tamaño de las partículas formadas y su morfología se logra controlar con la temperatura del sustrato, la composición y concentración del precursor, el flujo de gas y la distancia entre el sustrato y aplicador. Comparado con otros métodos, la deposición por pirolisis es muy simple de utilizar, de bajo costo y aplicable para grandes superficies.

1.4.5. Fotocatálisis por TiO_2 .

La fotocatalisis es una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un catalizador o sustrato. En este proceso, ocurren reacciones de oxidación y de reducción de las especies adsorbidas en la superficie del catalizador.

Cuando un semiconductor C (ecuación 1) absorbe energía de un fotón ($h\nu$) mayor o igual que la energía prohibida del semiconductor (E_g), se promueve el salto de un electrón de valencia (e^-) hacia la banda de conducción, generándose por consecuencia un hueco (h^+) en la banda de valencia (54). Cuando existen especies químicas dispuestas sobre la superficie del semiconductor, estos electrones (e^-) y huecos generados (h^+) tienen la propiedad de reducir y oxidar estas especies respectivamente (figura 5).

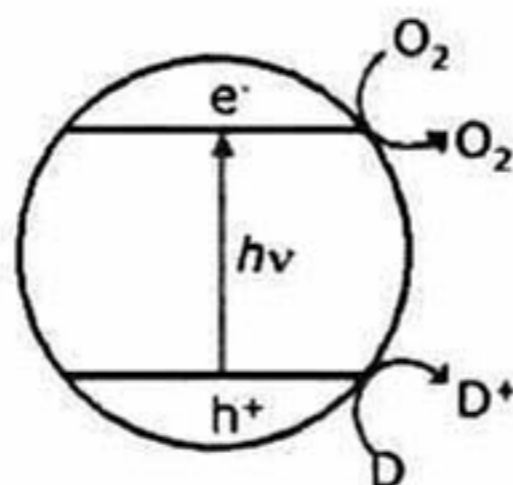
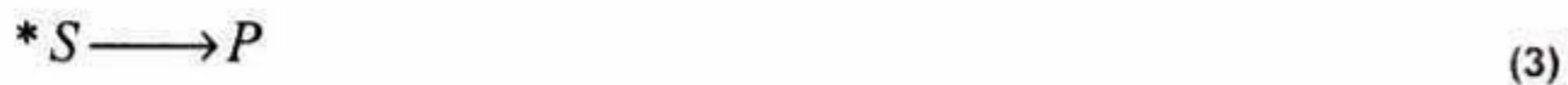
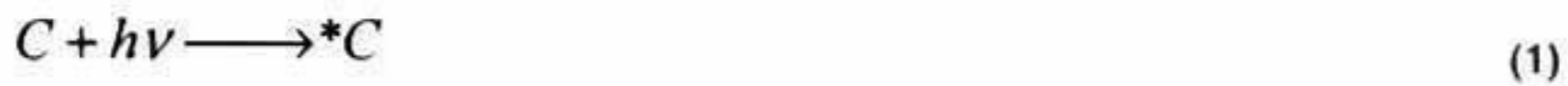


Figura 5. Esquema del proceso de oxidación/reducción por huecos (h^+) y electrones (e^-) generados en la superficie de un semiconductor.

En la etapa inicial del proceso, donde se obtiene la generación del hueco-electrón, generalmente se presenta el proceso reversible de desactivación conocido como recombinación. Si se evita esta recombinación, el par hueco-electrón puede seguir una de las siguientes rutas (54):

a) El hueco transfiere su energía al semiconductor C en su estado base para excitarlo (ecuación 1). El catalizador con energía extra ($h\nu$) transfiere la energía a

la molécula S en su estado base (ecuación 2). Finalmente la molécula excitada *S se descompone en un producto P (ecuación 3).



b) El semiconductor C se excita con la energía del fotón ($h\nu$) para generar un hueco-electrón *C (ecuación 1). La molécula excitada *C transfiere un electrón a la molécula S para formar los iones S^- y C^+ (ecuación 4). El ion S^- da a lugar a un producto ionizado P^- (ecuación 5). Finalmente P^- pierde su carga al transferir el electrón al semiconductor C^+ y así formar el producto P (ecuación 6).



Dado que la eficiencia en el uso de los fotones (Quantum yield) depende en su mayoría del semiconductor (55), es importante escoger desde un inicio las variantes más adecuadas como el tamaño y distribución de partícula, área superficial y estructura cristalina.

Otras propiedades como la absorción y reflexión de luz, se pueden controlar al variar la textura de la superficie y el tamaño de las partículas. El coeficiente y el espectro de absorción se modifican por su parte, en función de la estructura cristalina y una vez seleccionada es difícil cambiarla.

La velocidad de fotocátalisis en general, además de verse influenciada por la naturaleza del semiconductor, está relacionada con la velocidad de recombinación y la velocidad de reducción/oxidación del sustrato debido a los electrones (e^-) y huecos (h^+).

En esta última; la superficie, su naturaleza química y el área específica del catalizador (soporte del semiconductor) alteran la velocidad de difusión de las especies químicas a través de las interfaces presentes (sólido-gas o sólido-líquido según sea el caso), para modificar por consecuencia la velocidad de oxidación/reducción.

Por otro lado, la velocidad de recombinación es una variable difícil de medir ya que cambia según el catalizador y las condiciones a las que se encuentre.

Para el caso del TiO_2 , la baja velocidad de recombinación, la propiedad de absorción de la luz, la velocidad de oxidación/reducción, el bajo costo, la alta estabilidad química, y el alto poder Redox de los electrones-huecos lo hacen un semiconductor idóneo para la fotocátalisis de compuestos orgánicos (55).

1.5. Intercambio Iónico.

Un intercambiador iónico es un material sólido que posee cationes o aniones fáciles de intercambiar. Su estructura consiste en una red con carga extra (positiva o negativa) unida entre sí por enlaces químicos compensados por iones de carga opuesta.

Estos iones tienen cierta libertad de moverse dentro de la red y se pueden reemplazar por una cantidad equivalente de iones de la misma carga cuando el sólido se pone en contacto con una solución electrolítica (56).

El intercambio iónico se asemeja a un proceso de adsorción en la que una especie disuelta en un líquido es retenida por un sólido. La diferencia reside en que el intercambio iónico es un proceso estequiométrico y la adsorción no (no existe reemplazo de especies químicas).

Dependiendo de la carga del ion intercambiado, los intercambiadores iónicos pueden ser catiónicos (policación), aniónicos (polianión) o anfóteros (figura 6). Estos últimos, con la capacidad de intercambiar ambos iones a la vez (56).

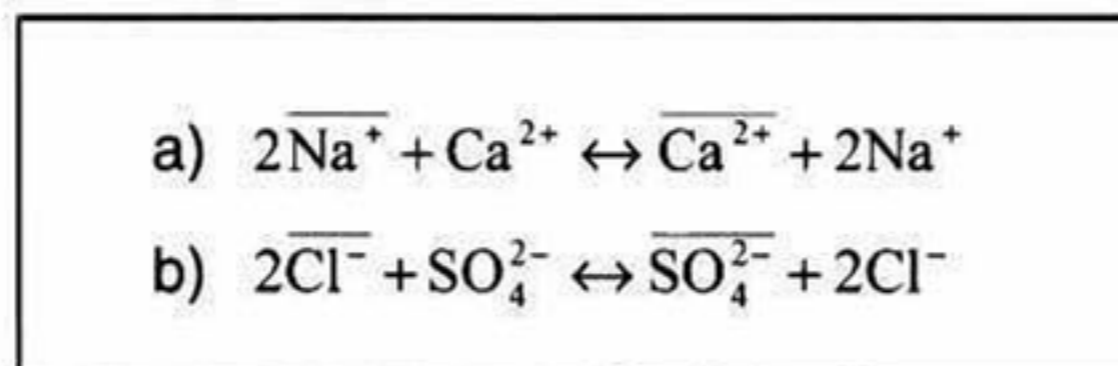


Figura 6. Proceso de intercambio a) catiónico y b) aniónico. La barra superpuesta indica que los iones se encuentran presentes en el sólido (intercambiador iónico)

Cuando un intercambiador iónico cualquiera (A) se coloca en una solución de un electrolito (B), los iones del sólido A se mueven hacia la solución B, y los iones de esta se incorporan en el sólido, de forma tal que el intercambiador iónico siempre se mantiene neutro.

Después de un cierto periodo de tiempo, el sólido y la solución llegan al equilibrio al adquirir ambos iones (A y B). En este equilibrio, la relación molar de iones presentes en el sólido como en la solución no siempre es la misma debido a que se puede presentar las siguientes situaciones (56):

1. Interacción electrostática entre el intercambiador iónico y el ion de reemplazo (efecto por el tamaño y valencia de los iones de intercambio).
2. Presencia de interacciones adicionales entre los iones y su solvente.

3. Exclusión de iones de dimensiones mayores al tamaño de los poros del intercambiador iónico.

Esta preferencia por ciertos iones, hace que los grupos iónicos fijos de algunos intercambiadores catiónicos (carboxílico (-COO⁻), sulfónico (-SO³⁻), fosfónico (-PO₃²⁻) o aluminosilicatos) se unan a cationes como: H⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, etc. Y que los grupos iónicos fijos de algunos intercambiadores aniónicos (generalmente aminas) se intercambian con aniones como: SO₄²⁻, CO₃²⁻, Cl⁻, OH⁻, etc (57).

1.6. Compuestos orgánicos volátiles (VOC por sus siglas en ingles).

Los compuestos orgánicos volátiles, también conocidos como VOC's, son sustancias químicas que se encuentran en todos los elementos vivos.

Están compuestos de carbono e hidrogeno, y en algunos casos contienen oxígeno, flúor, cloro, bromo, azufre o nitrógeno. Se convierten fácilmente en vapores o gases y son liberados por la quema de combustibles, como gasolina, madera, carbón o gas natural (58).

Se les encuentra en disolventes, pinturas y otros productos empleados y almacenados en la casa y en el lugar de trabajo, por lo que suelen estar en concentraciones mayores en lugares cerrados.

Dado que la mayoría de la población suele permanecer entre el 70 y 90% de su tiempo en interiores (59), la exposición continua a estos compuestos puede provocar dolor de cabeza, irritación del tracto respiratorio, irritación de ojos, asma, enfermedades cardiovasculares, efectos mutagénicos y cancerogénicos. Todos estos presentes en el conocido síndrome del edificio enfermo ("Sick building syndrome") (60).

En los exteriores, los compuestos orgánicos volátiles son responsables de la síntesis de oxidantes fotoquímicos como nitrato de peroxiacetilo y ozono troposférico. Este último causante de daños en cultivos, formación de lluvia ácida y calentamiento del planeta (61).

Los métodos más conocidos para el control de estos contaminantes se basan en la regulación de las fuentes de emisión, la fotodegradación y el uso de filtros que transfieran los contaminantes a otra fase (62).

Sin embargo, la mejor solución se encuentra en el desarrollo de procesos que reduzcan o que eliminen por otros métodos estos contaminantes.

1.6.1. 2-butanona.

La 2-butanona, también conocida como metil-etil cetona (MEK por sus siglas en inglés) es un compuesto orgánico volátil, incoloro, flamable, irritante y con sabor dulce (63).

La principal fuente de este compuesto está en las emisiones de los vehículos y en el humo del cigarro. Se encuentra en la sangre, la orina, en el aire exhalado de los seres vivos y está presente en algunas frutas y vegetales (64).

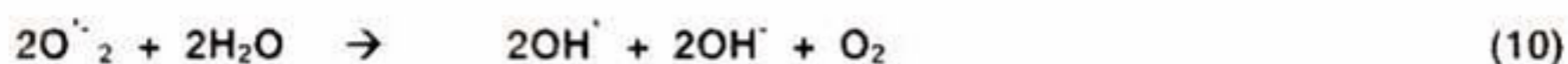
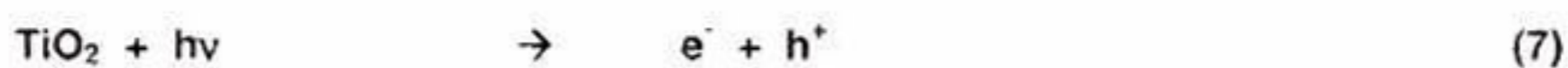
En la industria se emplea como intermediario químico, catalizador y extractor de nutrientes y esencias. Se utiliza también como solvente en recubrimientos de vinil, nitrocelulosa, adhesivos o acrílicos. Y se usa como removedor de pinturas, lacas, barnices, pegamentos, tintes, resinas y aceites (63).

La exposición prolongada a este compuesto provoca resequedad, blanqueamiento y resquebrajamiento de la piel. Y una exposición a altas concentraciones, suprime el sistema nervioso central (64).

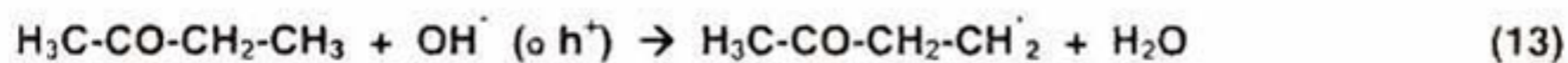
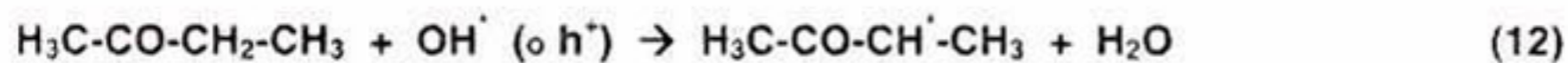
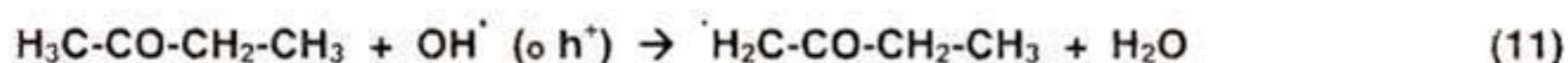
La sensibilidad del olfato a este compuesto (OTV, Odour threshold value) es de 250 ppb (0.75×10^{-3} mg/l) y la concentración máxima permisible en el aire (TLV, threshold limit value) es de 200 ppm (0.6 mg/l) (65).

Su degradación por oxidación fotocatalítica con TiO_2 se logra según lo reportado por Vincent (65) en un proceso de cinco pasos resumidos en la figura 7.

Paso 1.- Fotogeneración de radicales hidroxilo



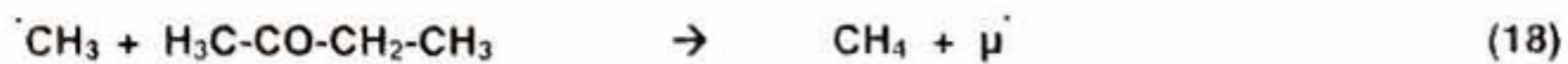
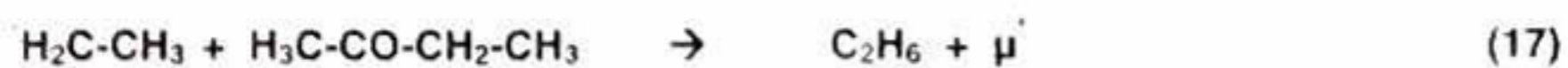
Paso 2.- Formación de radicales alquilo (metátesis)



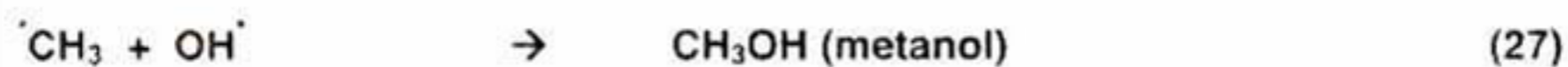
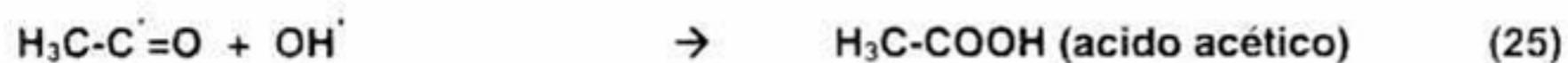
Paso 3.- Ruptura de enlaces C-C



Paso 4.-Reacciones con μH o TiOH (en la superficie del TiO_2)



Paso 5.-Combinacion de radicales



Donde $\mu\cdot = \cdot\text{H}_2\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ o $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ o $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot$

Figura 7. Ruta de degradación fotocatalítica de 2-butanona en TiO_2 .

Capítulo 2. Objetivos

2.1. Objetivo general.

El presente trabajo se acota a la síntesis, caracterización y funcionalización de geopolímeros base metakaolin, partiendo de geopolímeros consolidados a distintas temperaturas, cuyas propiedades (área superficial, adsorción de compuestos y acceso a sitios activos) se consideran adecuadas para sintetizar un catalizador heterogéneo. Así mismo por medio de intercambio iónico se compensarán sus cationes permitiendo la incorporación de partículas de TiO_2 fotoactivas.

2.2. Objetivos particulares.

- Se incorporará TiO_2 en un geopolímero a través de intercambiar iónicamente los cationes (Na^+) presentes en su estructura.
- Se corroborará que las partículas de TiO_2 incorporadas en el geopolímero se encuentran en fase anatasa y presenten fotoactividad.
- Se obtendrá un geopolímero- TiO_2 consolidado, que se pueda emplear para la fotocatalisis heterogénea de compuestos orgánicos volátiles en condiciones normales de temperatura y presión.
- Se sintetizará el geopolímero- TiO_2 mediante un proceso amigable con el ambiente.

2.3. Hipótesis.

Existe un método específico para la incorporación de TiO_2 en los geopolímeros, que se basa en el intercambio iónico de los cationes Na^+ presentes en su estructura y que se puede llevar a cabo al hacer reaccionar el geopolímero con un oxalato que contenga TiO_2 .

Capítulo 3. Desarrollo experimental.

3.1 Metodología de la investigación.

Todos los geopolímeros empleados en esta experimentación se sintetizaron cumpliendo una composición atómica 1:1 de silicio-aluminio que permite obtener según Davidovits (66), geopolímeros mecánicamente estables. Las temperaturas de síntesis que se emplearon en este estudio fueron de 40, 60 y 90 °C, manteniendo una composición fija entre ellos.

Las pruebas de caracterización de los materiales obtenidos se realizaron en los laboratorios del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico (CINVESTAV), unidad Querétaro y Saltillo; Centro de Investigación en Óptica, A.C. (CIO); Instituto de Neurobiología, Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Juriquilla (UNAM); Centro de Tecnología Avanzada, A.C. (CIATEQ); Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial (CIDESI), Departamento de Ecomateriales y Energía, Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) y Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, unidad Querétaro. (CICATA).

3.1.1. Síntesis del geopolímero base metakaolin.

Los geopolímeros se prepararon mezclando cantidades estequiométricas de metacaolín, hidróxido de sodio, silicato de sodio ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$, 0.31 relación en peso) y agua destilada. Con la relación de los componentes, se aseguró una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3.3, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 0.25, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 0.8483 y $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ de 13.73 (cálculos presentados en el anexo 1) para formar una pasta

homogénea que al cabo de 15 minutos de vibración (para remover burbujas de aire) fue vaciada en cajas Petri para formar discos de 100 mm de diámetro por 10 mm de alto.

Con la finalidad de mejorar sus propiedades mecánicas (8), las muestras se secaron por 2 horas a 40 °C y se curaron posteriormente a 40, 60 y 90 C° durante 24 horas.

Finalmente, las muestras se cortaron con un disco de diamante a diferentes dimensiones en función de la caracterización que se fuera a realizar.

3.1.2. Caracterización.

Determinación de la función de transmisión, reflexión y absorción de luz por un geopolímero.

Primeramente, los geopolímeros caracterizados en este estudio, se sintetizaron entre dos portaobjetos separados por delgadas láminas de PVC de 600 µm. En la cara interior de uno de los portaobjetos se colocó una capa de 50 µm de material altamente absorbente y el otro se recubrió con una ligera capa de desmoldante base agua (figura 8). De este procedimiento, se obtuvieron muestras de 550 µm de grosor curadas a 40, 60 y 90 °C.

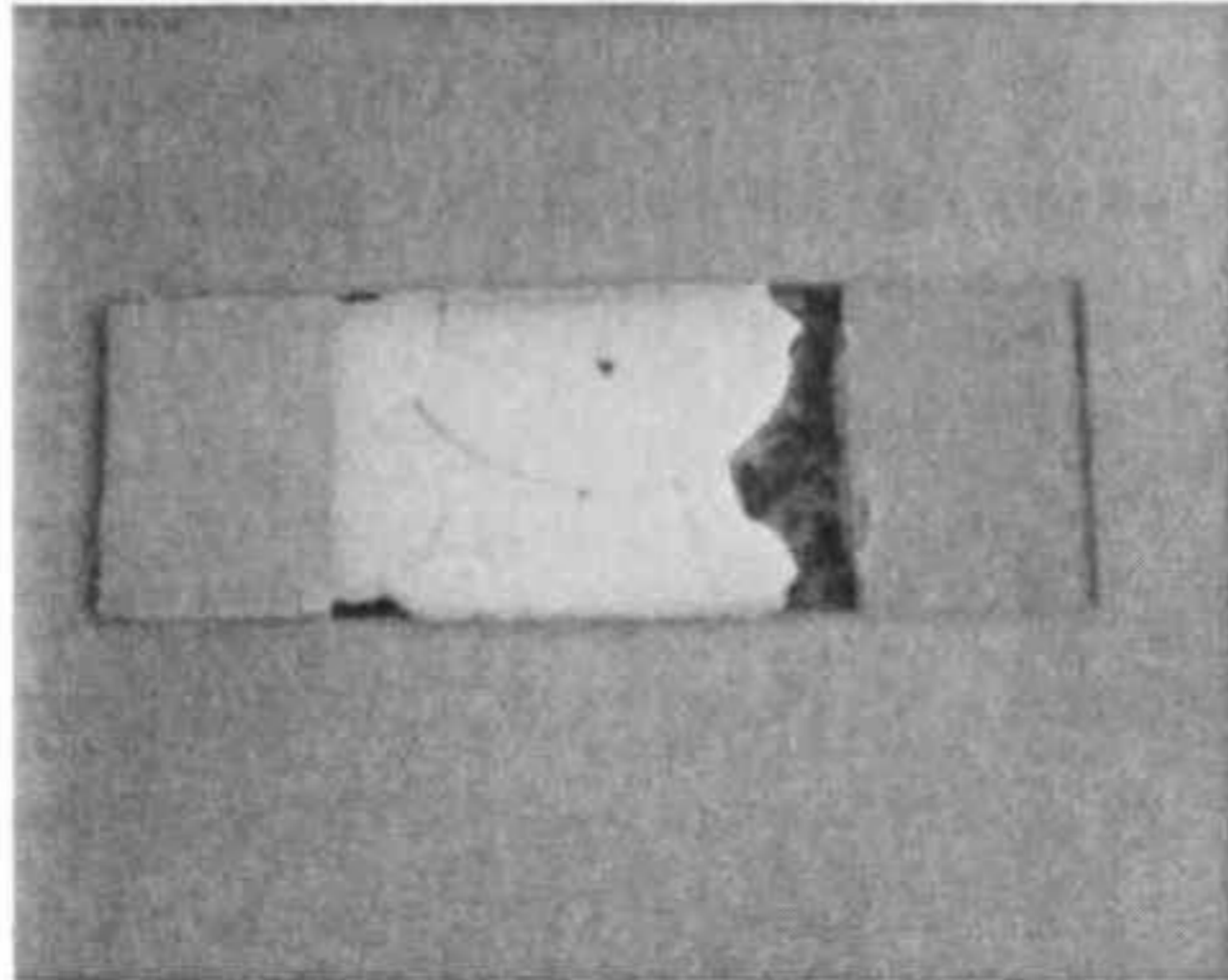


Figura 8. Geopolimero ópticamente transparente y con la cara posterior recubierta con pintura altamente absorbente.

Las muestras se lavaron con agua desionizada para eliminar los rastros del desmoldante y se dejaron secar durante siete días. Al terminar este tiempo, se midió la reflectancia difusa de cada una de las muestras con un espectrómetro Perkin Elmer modelo Lambda 900 UV/Vis/NIR acoplado a una esfera integradora de 60 mm.

Para calcular la fracción de trasmisión, reflexión y absorción de luz de estos geopolímeros se empleó la ecuación de Dahm (67); en donde una función que se nombró función de absorción y reemisión (F), relaciona la fracción de luz absorbida (A), reemitida (R) y transmitida (T) por una capa representativa de material.

Esta función, según el autor, es independiente del grosor de la muestra (d) y es proporcional a la relación de los coeficientes aparentes de absorción (K) y reemisión (B).

$$F(R, T) = \left([1 - R]^2 - T^2 \right) / R = 2K / B \quad (29)$$

El coeficiente absorción lineal (K), queda definido por la relación de la luz absorbida dividida entre el grosor de la muestra.

$$K = \lim_{d \rightarrow 0} \frac{A}{d} \quad (30)$$

Y el coeficiente de reemisión lineal (B) está dado por la relación de la luz reemitida dividida entre el grosor de la misma.

$$B = \lim_{d \rightarrow 0} \frac{R}{d} \quad (31)$$

Cuando el grosor de la muestra es ópticamente opaco, la fracción de luz transmitida es nula, y la función de absorción/reemisión resulta en:

$$F(R_{\infty}, 0) = (1 - R_{\infty})^2 / R_{\infty} \quad (32)$$

Así entonces, al medirse la reemisión de luz de la muestra ópticamente opaca (reflectancia difusa, R_{∞}) y al emplearse la ecuación 32, se obtiene el valor de la función de absorción y reemisión (F).

Por otro lado con la ecuación 31 y midiendo la reflectancia difusa de una muestra ópticamente transparente (de grosor d y con la cara posterior recubierta con pintura altamente absorbente, figura 8), se puede obtener el coeficiente de reemisión lineal (B). Con este coeficiente y el valor de F determinados, se puede despejar el coeficiente de absorción lineal (K) de la ecuación 29.

Finalmente con todos los coeficientes definidos, se puede determinar con la ecuación 33 la fracción de luz absorbida (A), reemitida (R) y transmitida (T) por una capa representativa de material de grosor (d).

$$T = 1 - A - R \quad (33)$$

Determinación de porosidad y tamaño de poro.

La porosidad y tamaño de poro se midieron en un equipo Quantachrome NOVA 2000e empleando el método de análisis BET (Brunauer-Emmett-Teller) (68). Las muestras se fragmentaron en partículas entre 1 y 3 mm de diámetro que se calentaron a 120 °C durante dos horas y se mantuvieron en un desecador por dos semanas con la finalidad de remover la humedad contenida en los poros.

Finalmente, estas partículas se instalaron en el portamuestras (figura 9), se desorbieron al vacío y se midieron las isothermas de adsorción por adsorción de nitrógeno líquido.

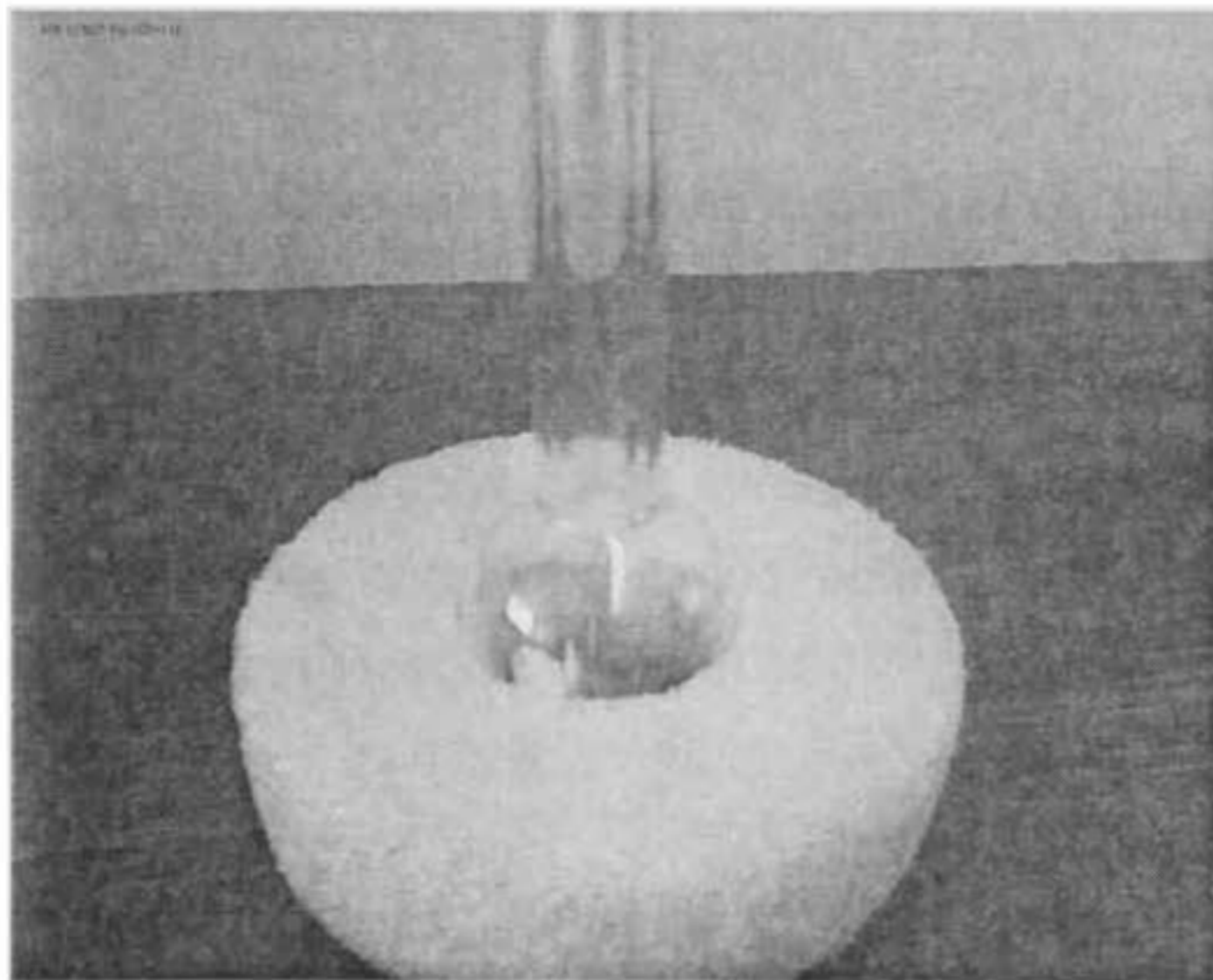


Figura 9. Portamuestras del equipo Quantachrome NOVA 2000e

Microscopia SEM y TEM. Determinación de compuestos por EDS.

Para este estudio se empleó un microscopio de Barrido Electrónico Philips XL-30 equipado con una microsonda de energía dispersiva de rayos X marca EDAX.

Previo a su uso, las muestras se calentaron a 120 °C durante dos horas, se mantuvieron en un desecador por dos semanas y posteriormente se fragmentaron con el fin de exponer las caras internas del material.

Los fragmentos de aproximadamente 5 mm de ancho se fijaron a una platina para microscopio previamente limpia y pulida con la ayuda de una cinta de carbón doble cara. Posteriormente, la platina y las muestras se recubrieron con oro en dos ciclos de cuatro minutos y se mantuvieron en un desecador durante el tiempo previo a su caracterización.

Para obtener las micrografías del microscopio de transmisión electrónica (TEM), se pesaron alrededor de 2.4 mg de cada una de las muestras (previamente pulverizadas en mortero) y se dispersaron en un tubo de ensaye con 12 ml de metanol (99.9% de pureza). Las soluciones se agitaron durante 5 minutos y se dejaron sedimentar en tiempos de 10 y 20 minutos.

Se tomaron 100 µl de las soluciones (volumen superficial del tubo de ensaye) y se depositaron en un portaobjetos para determinar la distribución y tamaño de partícula en un microscopio óptico. Se determinó que los tamaños de partícula más pequeños se lograron después de 20 minutos de sedimentación, por lo que se repitió el proceso. Esta vez depositando sobre las rejillas de cobre del microscopio de transmisión electrónica (figura 10).

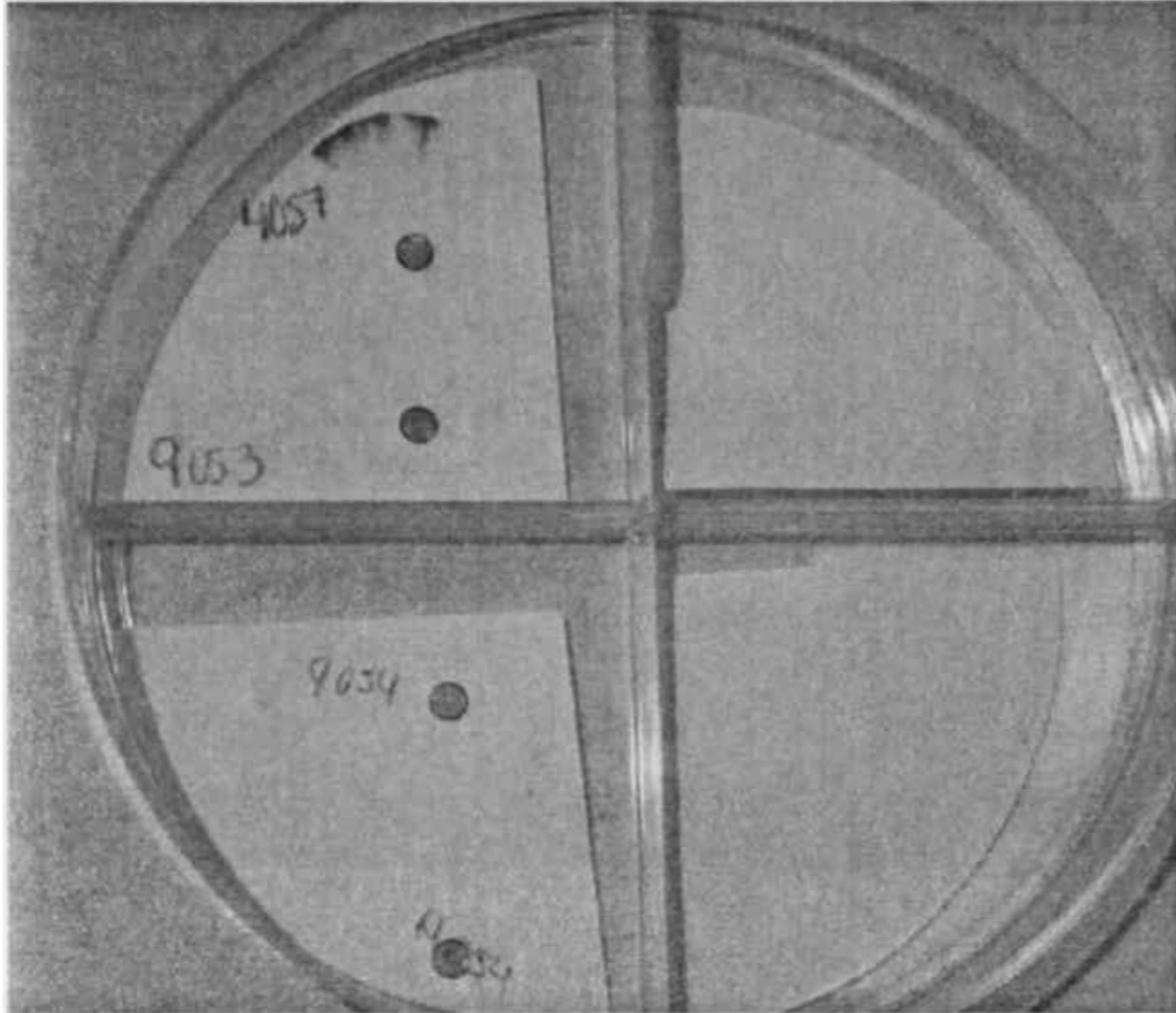


Figura 10. Rejillas de cobre con recubrimiento polimérico para su uso como portamuestras en el microscopio de transmisión electrónica.

Finalmente, las muestras depositadas en cada una de las rejillas, se observaron en un microscopio de transmisión electrónica marca JEOL modelo JEM1010.

Fluorescencia UV-Vis.

Los geopolímeros caracterizados por fluorescencia se cortaron con un disco de diamante en tamaños 1 x 1.2 x 3.4 cm para adecuarse al tamaño del portamuestra del equipo (figura 11). Se lavaron varias veces con agua desionizada para remover las partículas sobrantes, se secaron a 120° C por dos horas y se dejaron enfriar antes de colocarlas en el portamuestras a 45° con respecto a la luz de incidencia del cromador.

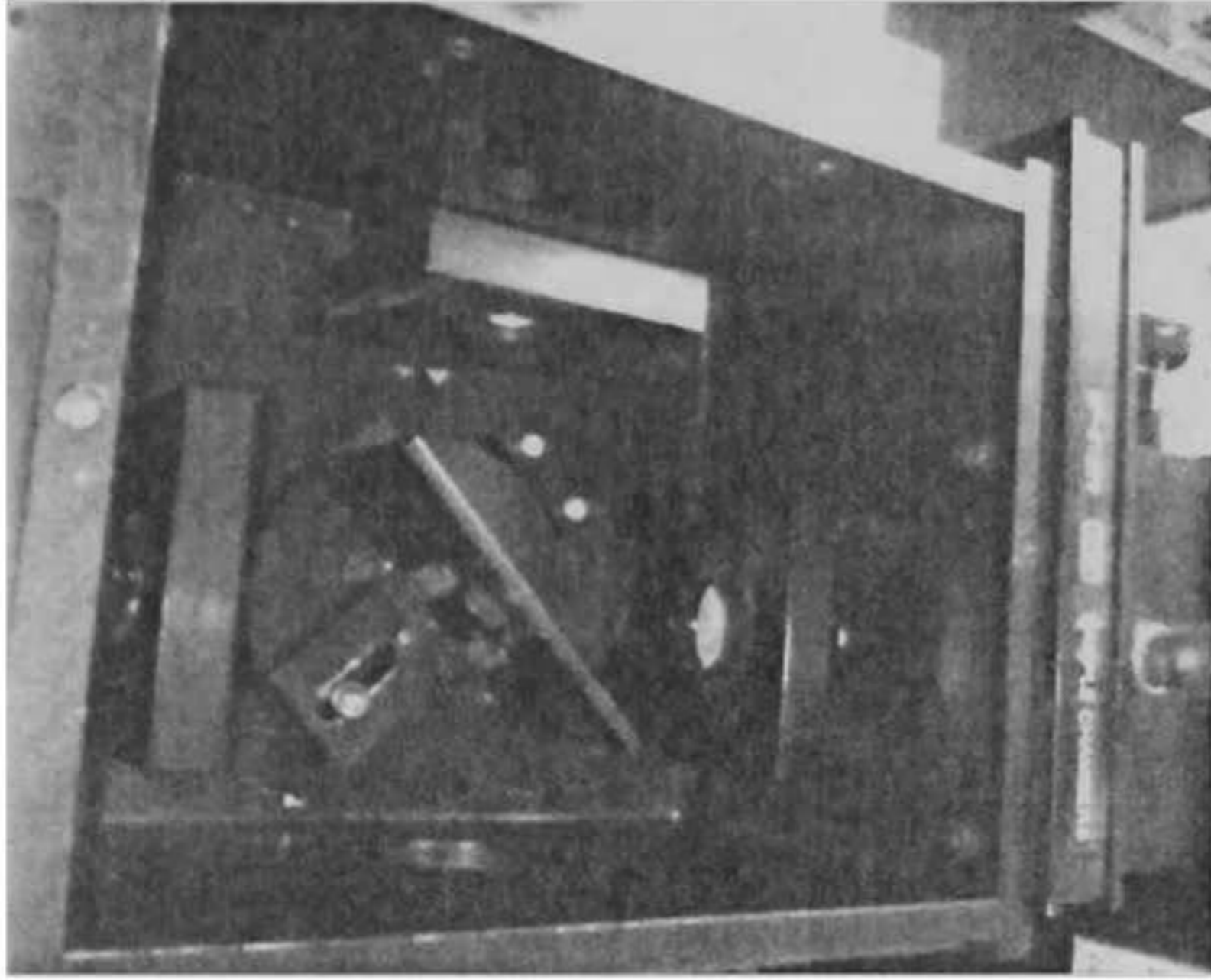


Figura 11. Partamuestras del equipo de fluorescencia donde se osbervan los puertos del monocromador y espectrofotómetro.

La luz de excitación se controló con un monocromador SpectraPro-2150i y la emisión de las muestras se filtró y se contabilizó con un espectrómetro SpectraPro-2300i acoplado con un fotomultiplicador PD471. Todos estos de la empresa Acton Research Corporation (figura 12).

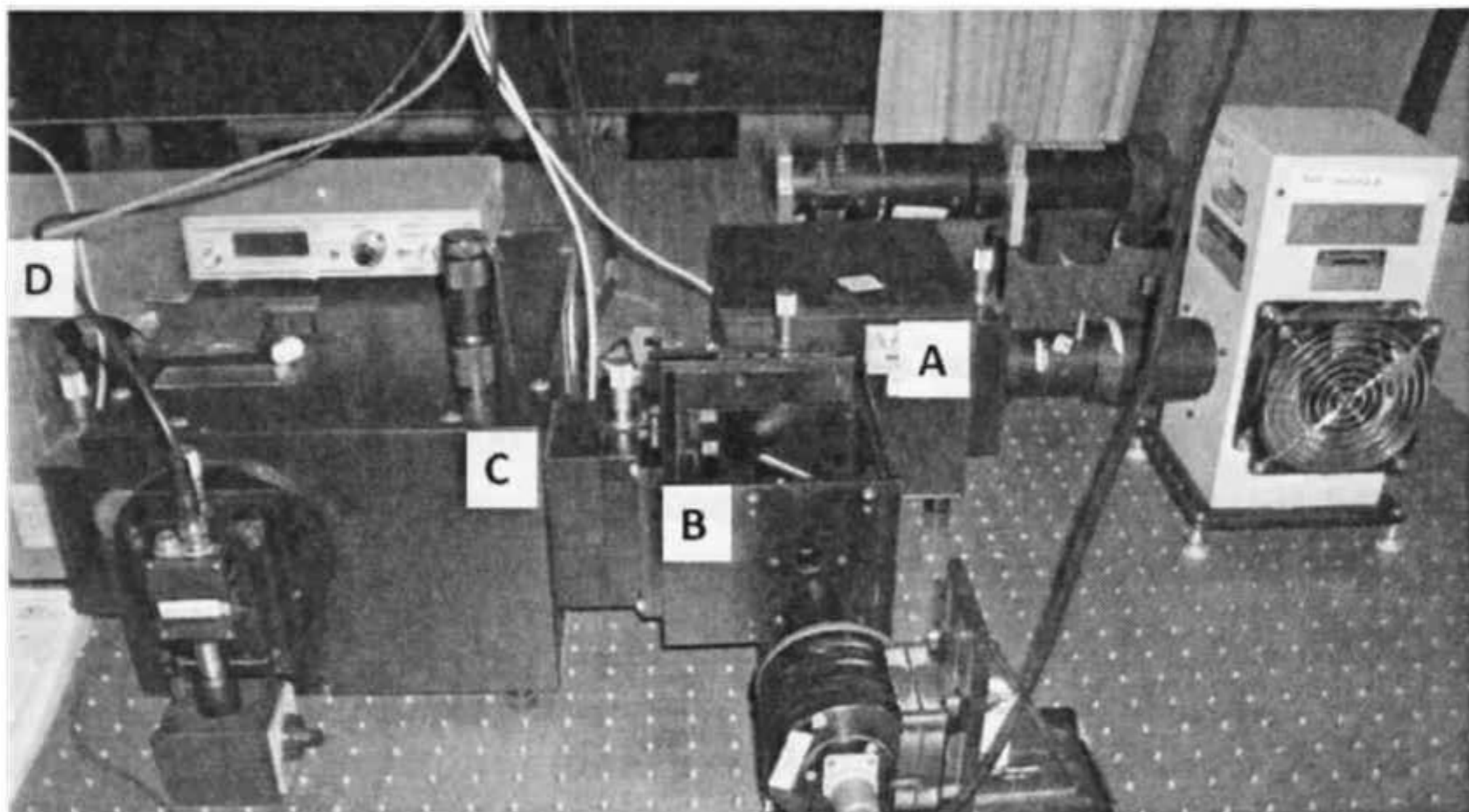


Figura 12. Monocromador (A), portamuestra (B), espectrómetro (C) y fotomultiplicador (D) para las pruebas de fluorescencia.

Espectroscopia RAMAN e Infra Rojo (IR).

La espectroscopia Raman se realizó en un equipo Labramh-Dilor equipado con un laser de HeNe (632.8 nm) con una intensidad de 20 mW. Las muestras se secaron previamente en un horno para remover la humedad y previo a un enfriamiento, se colocaron bajo el laser con un spot 2 μm para tomar lecturas desde los 1150 hasta 60 cm^{-1} .

En los estudios por infrarrojo, los geopolímeros se pulverizaron y se colocaron en un horno a 120 °C durante 24 horas para eliminar la humedad. Este polvo de geopolímero se mezcló con bromuro de potasio para seguir una composición porcentual en peso de 5.55% geopolímero-KBr y formar así un disco transparente por compactación.

La transmitancia difusa de estos discos, se midió desde los 4000 hasta los 400 cm^{-1} con un promedio de 16 escaneos por muestra en un equipo Perkin-Elmer modelo FT-IR Spectrum-GX con una resolución de 4 cm^{-1} .

Difracción de rayos X (XRD).

En este estudio se utilizó la técnica para muestras policristalinas, por lo que los geopolímeros se pulverizaron y se colocaron en un difractómetro de rayos X marca RIGAKU modelo Ultima-IV con una fuente de radiación de Cu ($\lambda=1.5406\text{Å}$). Con este estudio se determinó las fases cristalinas del TiO_2 presentes en los geopolímeros

Análisis por absorción atómica y emisión por plasma (ICP-MS, Inductively coupled plasma mass spectrometry).

Con esta técnica se determinó la presencia de Fe, Mn, Si, Al, Ti, Mg y Ca en los geopolímeros. Estos metales, con excepción del titanio, forman parte importante de la estructura de un geopolímero.

La técnica consistió en pesar 50 μg de geopolímero pulverizado, para después realizar una digestión con agua desionizada y ácido nítrico. De la solución obtenida, 500 μl se diluyeron en 5 ml de agua desionizada, y de esta se tomó la muestra para analizar en un espectrómetro de masas Agilent modelo 7700s.

3.1.3. Intercambio iónico del geopolímero base metakaolin.

Como se observa en la figura 13, los geopolímeros están formados por redes de aluminosilicatos en enlaces Si-O-Al (Al^{+3} en enlaces coordinados tetraédricos) balanceados por cationes (Na^+ y K^+ , según el caso).

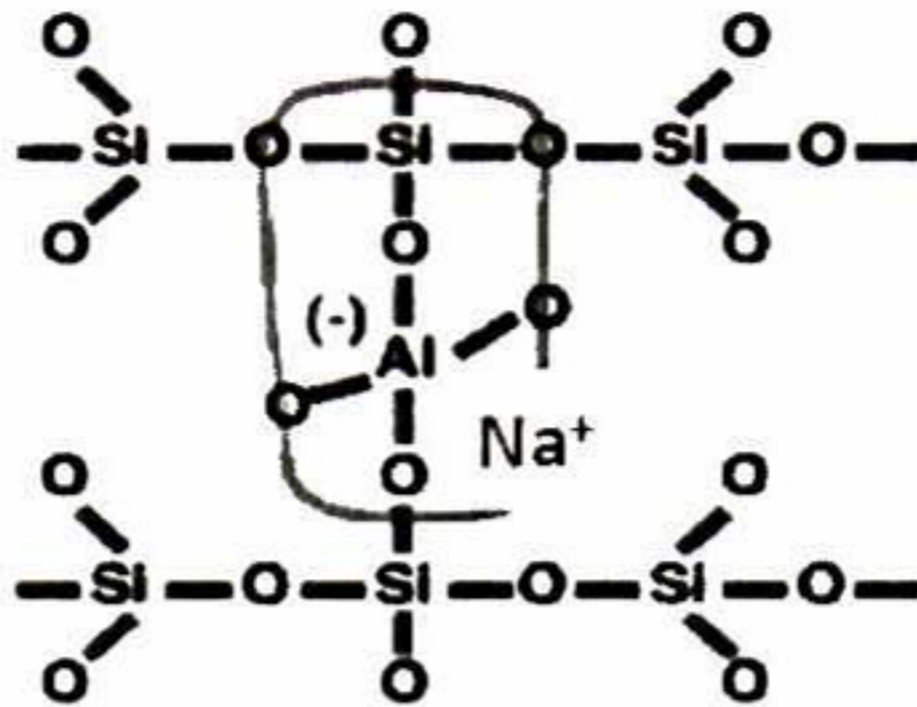


Figura 13. Enlaces coordinados tetraédricos del aluminio en un geopolímero (64).

Estos cationes, como se sugiere en las hipótesis, podrían intercambiarse por una cantidad equivalente de iones de la misma carga cuando el sólido se ponga en contacto con una solución electrolítica.

Este intercambio, según lo descrito por Helfferich (56) para resinas intercambiadas iónicamente, es un proceso estequiométrico que obliga a determinar la cantidad de cationes disponibles en el geopolímero para el intercambio iónico.

Este conteo de cationes se puede estimar si se considera que para sintetizar 100 g de geopolímero se necesitan 44.788g de Al_2O_3 , 51.556g de SiO_2 (provenientes del metacaolín), 14.02g de NaOH y 130 g de $Na_2SiO_3 \cdot 25H_2O$.

Por lo tanto, si se toma en cuenta la contribución molar de silicio y aluminio de cada uno de los materiales de partida, se puede determinar la cantidad de cationes disponibles para el intercambio.

Para el metakaolín, esta contribución está dada por las ecuaciones 34 y 35.

$$\frac{51.556g SiO_2}{60g SiO_2/mol SiO_2} = 0.859mol SiO_2 \Rightarrow 0.859mol Si \quad (34)$$

$$\frac{44.788\text{g Al}_2\text{O}_3}{102\text{g Al}_2\text{O}_3/\text{mol Al}_2\text{O}_3} = 0.439\text{mol Al}_2\text{O}_3 \Rightarrow 0.878\text{mol Al} \quad (35)$$

Por su parte, con la ecuación 36 se determina la contribución de Si y Al aportado por los 130.2 g de Na₂SiO₃-25H₂O.

$$\frac{130.2\text{gNa}_2\text{SiO}_3}{572.06\text{gNa}_2\text{SiO}_3/\text{molNa}_2\text{SiO}_3} = 0.227\text{molNa}_2\text{SiO}_3 \quad (36)$$

Que se traduce en:

0.227 mol de Si

0.454 mol de Na.

Resumiendo entonces, la composición molar por cada 100 g de geopolímero queda definida en la tabla 3.

	Silicio (Si)	Aluminio (Al)	Relación Si / Al
100 g de geopolímero.	1.086 mol	0.878 mol	1.235

Tabla 3. Composición molar estimada por cada 100g de geopolímero.

Si se considera que por cada gramo de geopolímero hay un promedio de 8.78×10^{-3} mol de Al, entonces algunas de las fracciones de intercambio iónico que

podrían llevarse a cabo en un proceso estequiométrico serían las siguientes (tabla 4):

Fracción de sodio intercambiado iónicamente del total en el geopolímero.	Moles de Na intercambiadas en 1 g de geopolímero.
1	8.78×10^{-3}
1/2	4.39×10^{-3}
1/4	2.195×10^{-3}
1/6	1.463×10^{-3}
1/8	1.0975×10^{-3}

Tabla 4. Fracción teórica de intercambio iónico para un geopolímero base metakaolin.

En este estudio se consideró primeramente que un intercambio iónico podría alterar la estructura del geopolímero, por lo que se limitó el trabajo a intercambiar teóricamente 1/8 de los iones presentes (sodios) en las muestras.

Por tal razón, por cada gramo de geopolímero intercambiado iónicamente se empleó 30 ml de solución de cloruro de amonio (NH_4Cl) y 30 ml de oxalato de titanio y amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{TiO}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (69, 70, 71) en concentraciones de 0.29M y 3.6×10^{-2} M respectivamente.

Las rutas de intercambio que se siguieron se presentan enseguida:

1. Los geopolímeros se trataron durante 12h con la solución de NH_4Cl . Posteriormente se intercambiaron con la solución de $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ previo a un lavado con agua desionizada y un secado a temperatura ambiente por 24 horas. Finalmente las muestras se etiquetaron como 40NH4 y 90NH4 (40 y 90 en función de su temperatura de síntesis).
2. Se omitió el tratamiento con NH_4Cl y las muestras fueron intercambiadas iónicamente con la solución de $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}_2(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durante 24 horas. Estas muestras se etiquetaron como 40Na y 90 Na (En función de la temperatura de síntesis).

Las muestras obtenidas en ambos tratamientos se lavaron con agua desionizada para remover los iones libres y se dejaron secar a temperatura ambiente durante una semana.

3.1.4. Fotoactividad del geopolímero intercambiado iónicamente.

La fotoactividad del geopolímero intercambiado iónicamente se siguió a través de la degradación de azul de metileno (fase líquida) y 2-butanona (fase gaseosa). Esta última seleccionada entre los compuestos orgánicos volátiles (VOC's) dado que se encontró información sobre su ruta de degradación por TiO_2 en fibra de vidrio (65).

Degradación de azul de metileno.

La degradación del azul de metileno se siguió con la disminución de su pico de absorbancia en los 664 nm. Se prepararon dos muestras; la primera con 3.5 g de geopolímero como blanco, y la segunda con el mismo peso pero de geopolímero intercambiado iónicamente. Ambas muestras se pulverizaron y se diluyeron

durante 15 minutos en 100 ml de solución de azul de metileno 1×10^{-5} M. Esta preparación se llevó a cabo en condiciones de oscuridad.

Después de 15 minutos en continua agitación, ambas soluciones se colocaron bajo la radiación de una lámpara de vapor de mercurio. Y en intervalos regulares de tiempo se tomaron muestras (1.5 ml) que se centrifugaron para medir su absorbancia a los 664 nm.

El equipo que se empleó fue un espectrofotómetro marca Perkin-Elmer modelo Lambda 900 UV/Vis/NIR con el que se siguió la concentración del azul de metileno a diferentes tiempos, considerando que existe una relación entre la absorbancia de la luz y la concentración de la muestra según lo descrito por la ley de Beer-Lambert.

Degradación de Compuestos Orgánicos Volátiles (2-butanona).

En este estudio, se siguió la concentración de la 2-butanona a través del tiempo en condiciones de cero humedad. Se empleó un cromatógrafo de gases marca Agilent modelo 7890A GC system con una columna capilar Agilent, HP-Plot Q de 30 m x 0.32 mm, utilizando helio a 1.5 ml min^{-1} como gas acarreador (figura 14).

El cromatógrafo se programó para arrancar con una temperatura inicial de 40 °C, seguido de una rampa de 30 °C/min a partir del minuto 5 para llegar a una temperatura final de 200 °C. Las muestras tomadas del reactor (1 cm^3), se inyectaron con una jeringa "gastight" en Split de 1/8 en intervalos regulares de tiempo.

La concentración de la 2-butanona se determinó con la representación gráfica de la corriente iónica total (TIC, Total Ion Current) arrojada por el espectrómetro de masas Agilent Technologies modelo 5975C VL MSD en modo de adquisición Full Scan (35-450 u.m.a). Esta corriente es una variable proporcional a la concentración de los compuestos detectados en el cromatógrafo.



Figura 14. Cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas.

Diseño e instalación del fotoreactor.

El fotoreactor se diseñó para contener 12 litros de una atmósfera del compuesto orgánico volátil. Se fabricó de dos piezas de hierro al carbón en donde el cuerpo del reactor (figura 15) sirvió para colocar el geopolímero intercambiado iónicamente y aislarlo de la atmósfera exterior. En la segunda sección, cabeza del reactor (figura 16), se instaló una válvula de paso, un septum y una fuente de luz UV aislada de la atmósfera interior por un tubo de cuarzo de 5 cm x 45 cm.

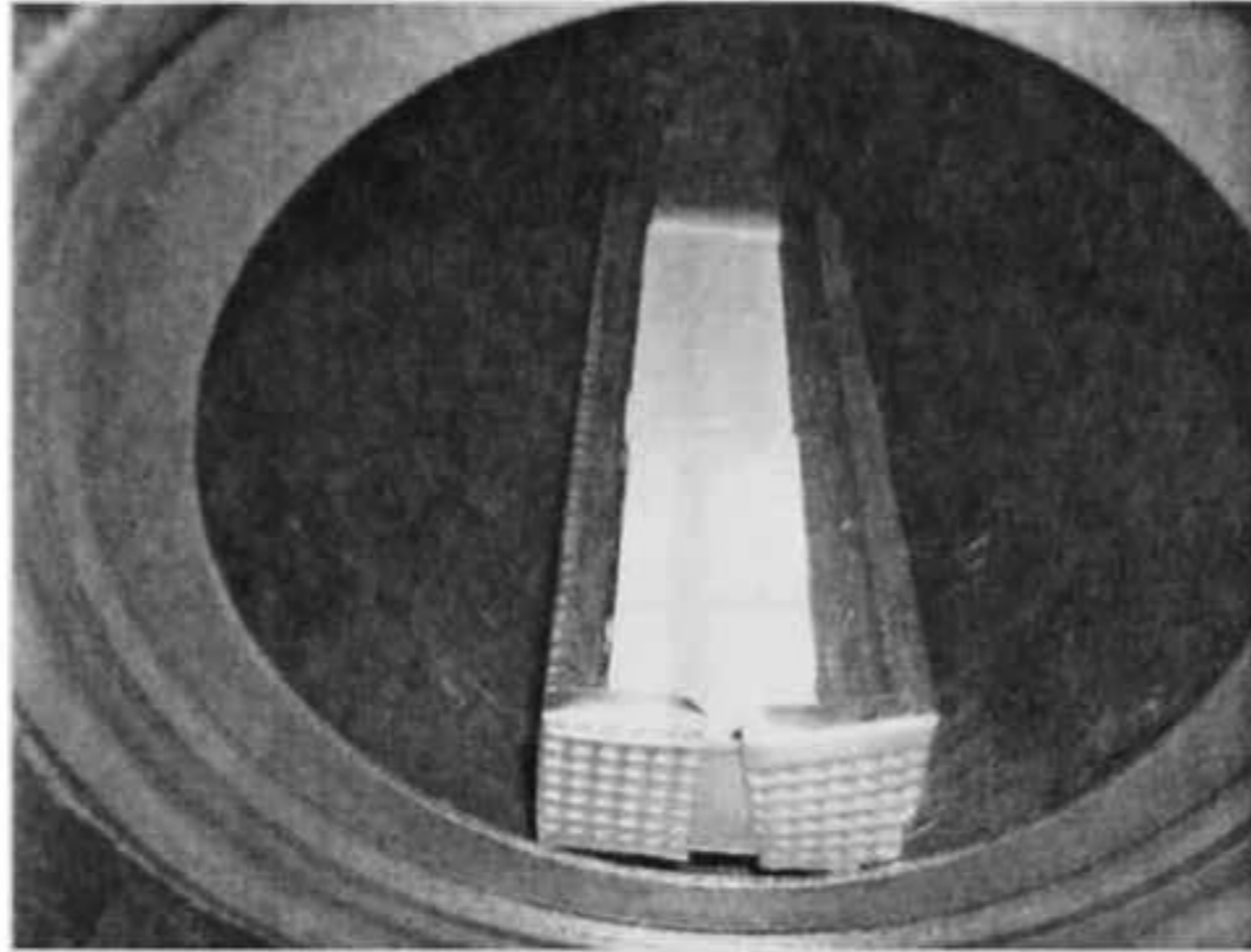


Figura 15. Cuerpo del reactor y geopolímero intercambiado iónicamente.

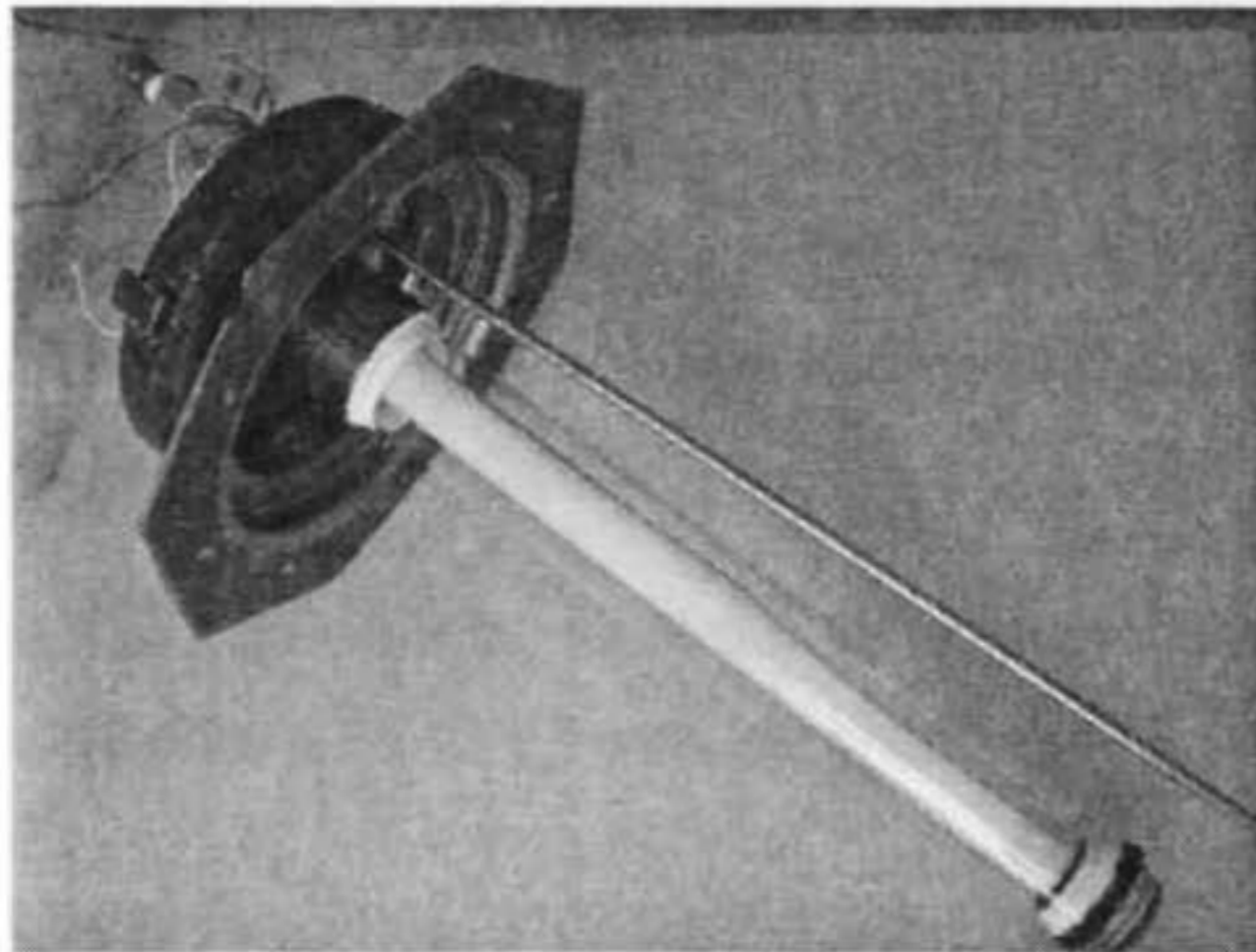


Figura 16. Cabeza del reactor con válvula de paso y una fuente de luz UV aislada por un tubo de cuarzo.

La lámpara de luz UV, marca ExoTerra modelo Reptiglo 10.0/T10 con 17 W de potencia, se instaló para excitar el geopolímero con un pico de luz alrededor de los 365 nm, proveniente del espectro de emisión reportado por el fabricante (figura 17).

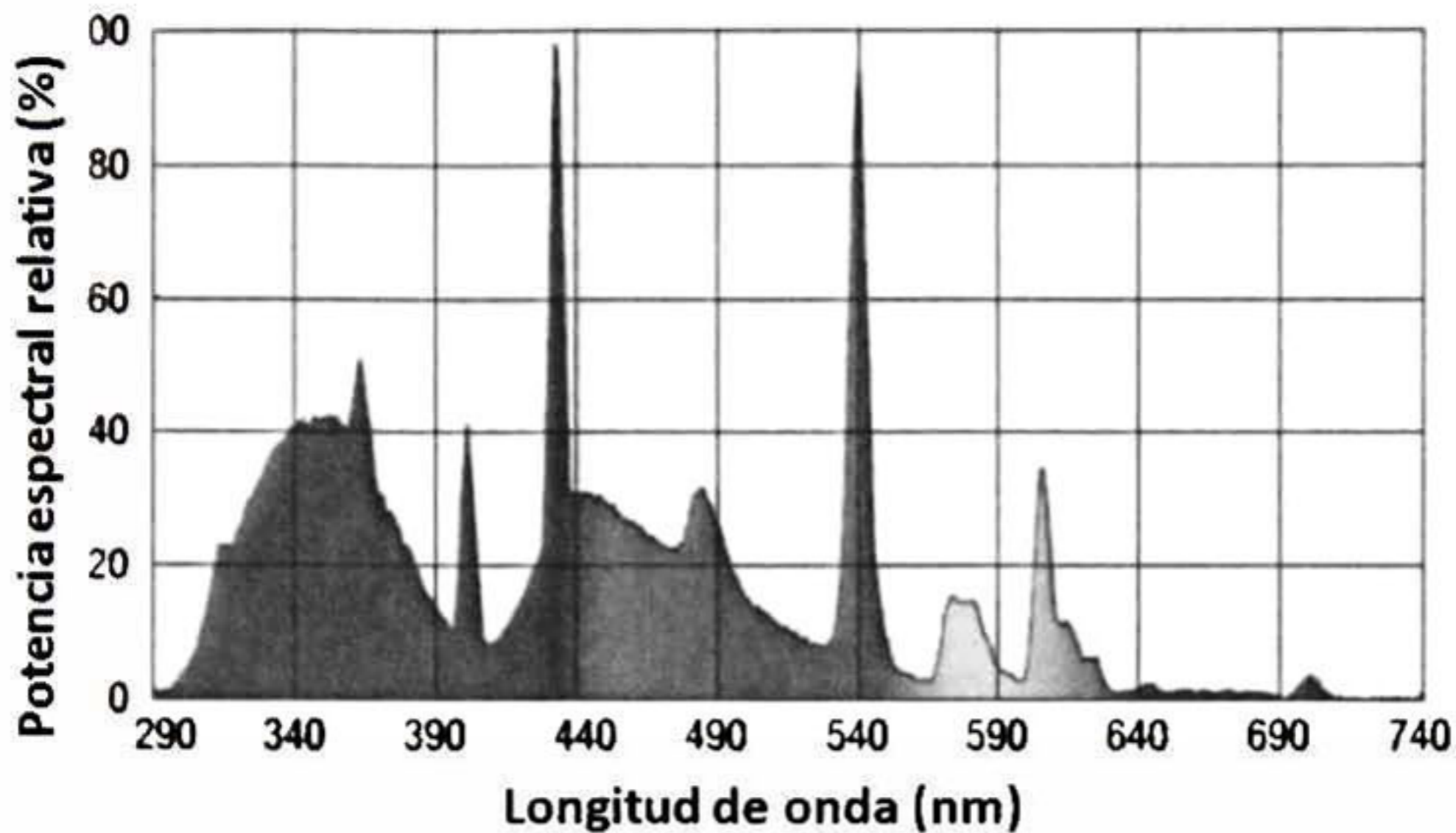


Figura 17. Espectro de emisión de la lámpara ExoTerra- Reptiglo 10.0/T10.

Para incorporar la 2-butanona, el reactor se configuró de forma tal que permitiera un flujo continuo de gases (válvula abierta y sin septum). Y se utilizó una celda de difusión descrita por McKelvey (72) en flujo continuo (0.5 lpm) para difundir el compuesto a través de la corriente (figura 18).

Una vez logrado el equilibrio de la atmósfera interior la concentración obtenida de 2-butanona fue de 400 ppm a 28 °C y 1 atm. de presión.

Los muestreos posteriores se realizaron en intervalos regulares de tiempo con una jeringa "gastight" en el septum del reactor y siguiendo la técnica de inyección de espacio de cabeza (headspace) en el cromatógrafo de gases.

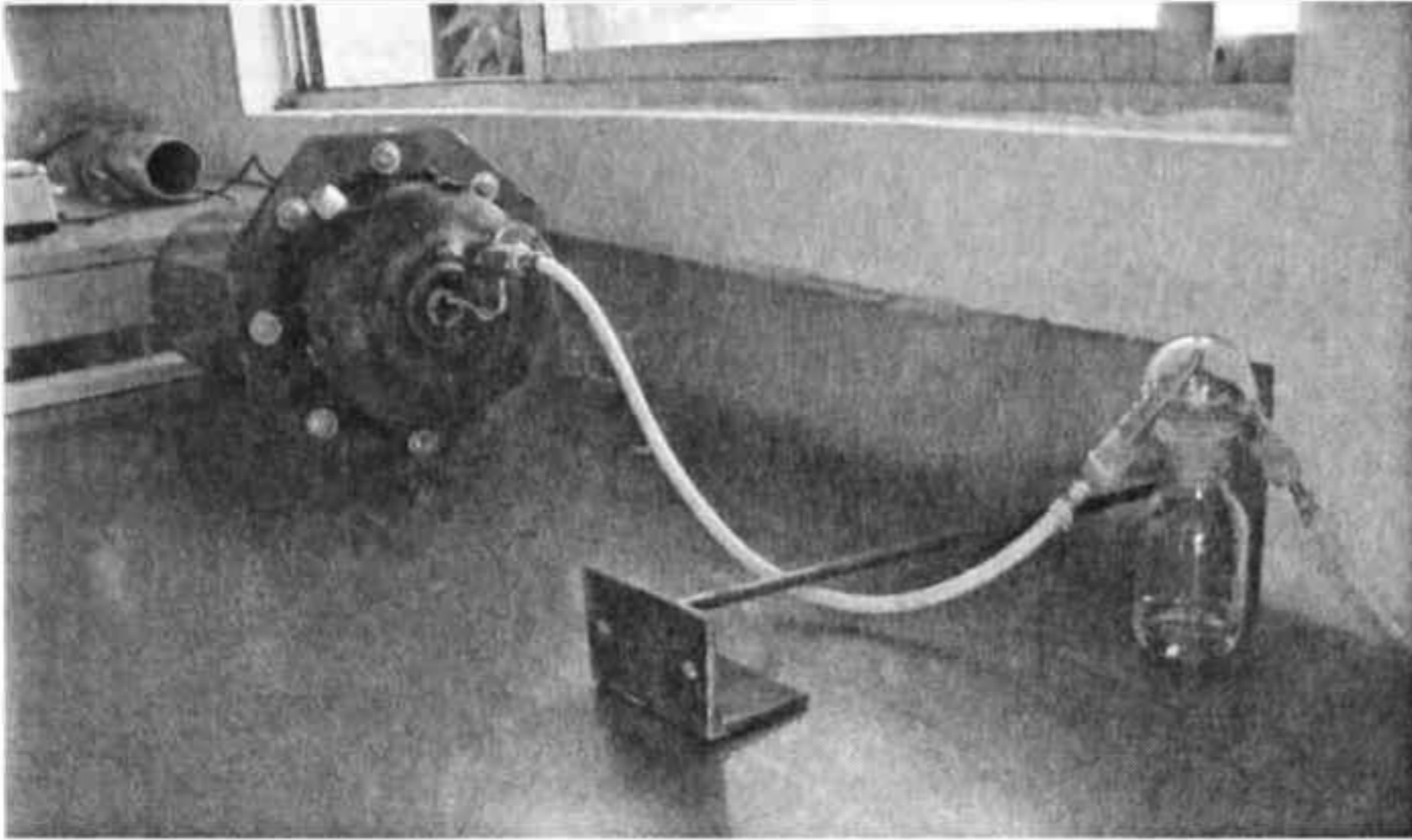


Figura 18. Incorporación de la 2-butanona s través de una celda de difusión en un flujo continuo de 0.5 lpm.

Capítulo 4. Resultados y Discusión.

4.1. Caracterización de los geopolímeros base metakaolin.

La actividad fotocatalítica de un semiconductor está controlada principalmente por la cantidad de **luz absorbida**, la velocidad de **recombinación** de los huecos (h^+) / electrones (e^-) y la velocidad de **oxidación-reducción** del sustrato por los huecos y electrones respectivamente.

De principio, se sabe que la longitud de onda y la cantidad de luz absorbida por el TiO_2 está gobernada por la estructura cristalina del semiconductor y una vez definida es difícil de cambiar. Por su parte, la velocidad de recombinación de huecos/electrones no es fácil de estimar y su efecto es mínimo en comparación con los otros parámetros.

Por tal razón, las propiedades reflexión de luz y el potencial Redox de los sustratos adsorbidos en el geopolímero, son los únicos parámetros que se pueden controlar al modificar la naturaleza de la superficie; es decir, área superficial específica, porosidad, textura y tamaño de partículas del TiO_2 .

Por lo anterior, los estudios de caracterización que se presentan en este capítulo, se orientan a medir dichos parámetros que coadyuvan a mejorar las propiedades del TiO_2 una vez incorporado en el geopolímero.

4.1.1. Caracterización óptica.

En las figuras 19, 20 y 21 se muestran los resultados de la fracción de luz absorbida, reemitida (reflectancia difusa) y transmitida por tres geopolímeros sintetizados respectivamente a 40, 60 y 90 °C, todos ellos con un grosor de 550 μm .

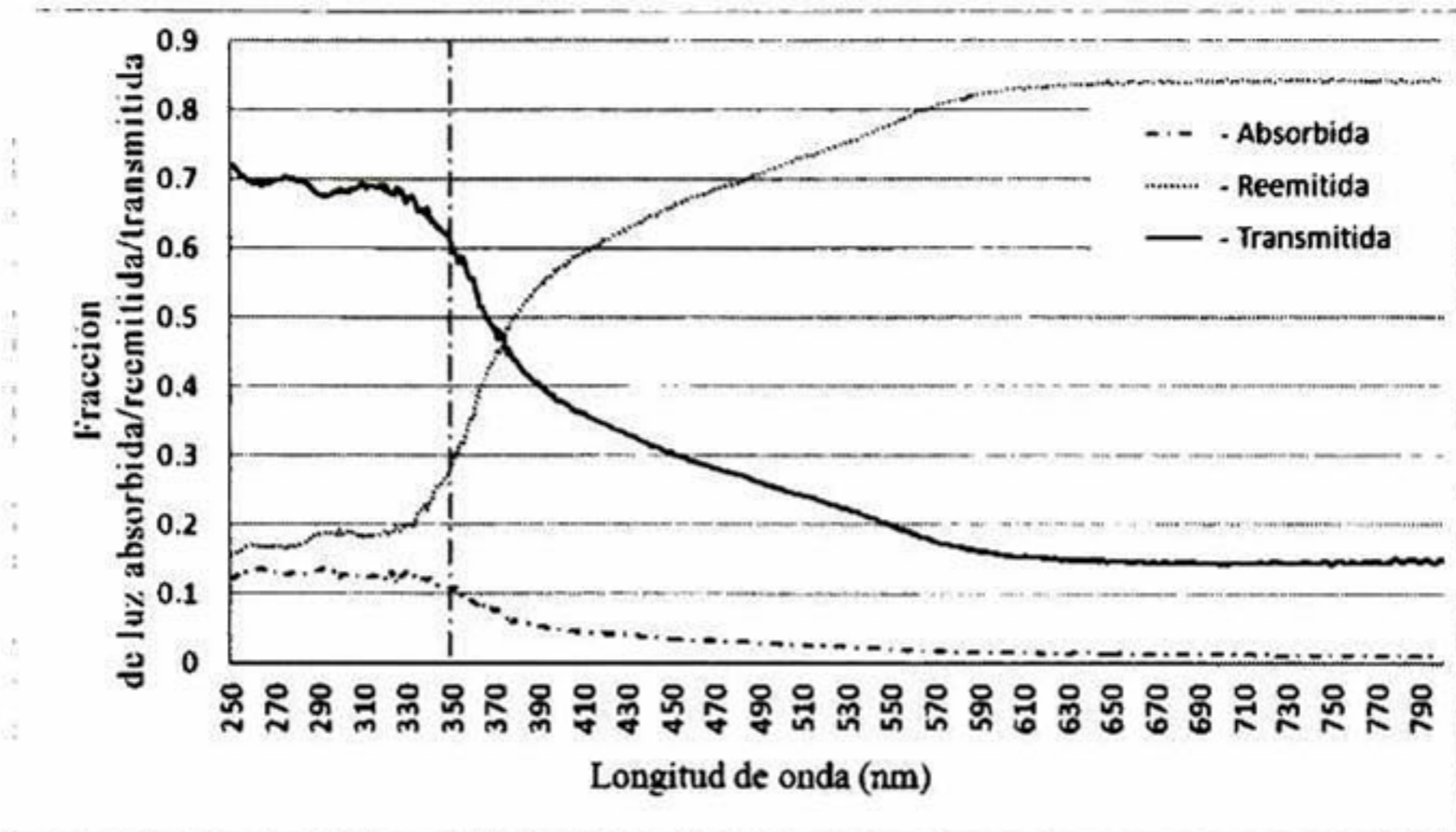


Figura 19. Fracción de luz absorbida, reemitida y transmitida por un geopolímero sintetizado a 40 °C (muestra de 550 μm de grosor).

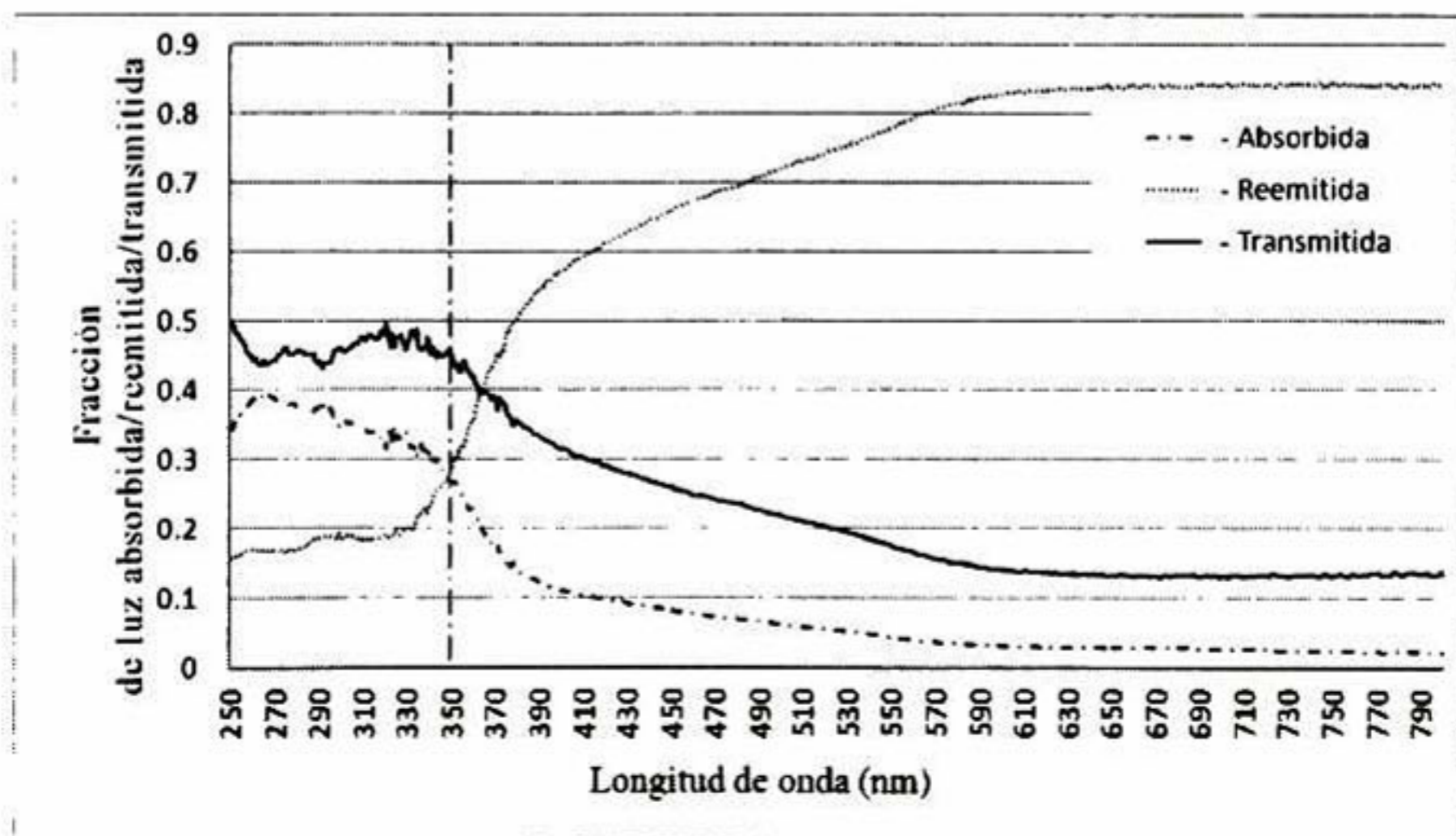


Figura 20. Fracción de luz absorbida, reemitida y transmitida por un geopolímero sintetizado a 60 °C (muestra de 550 μm de grosor).

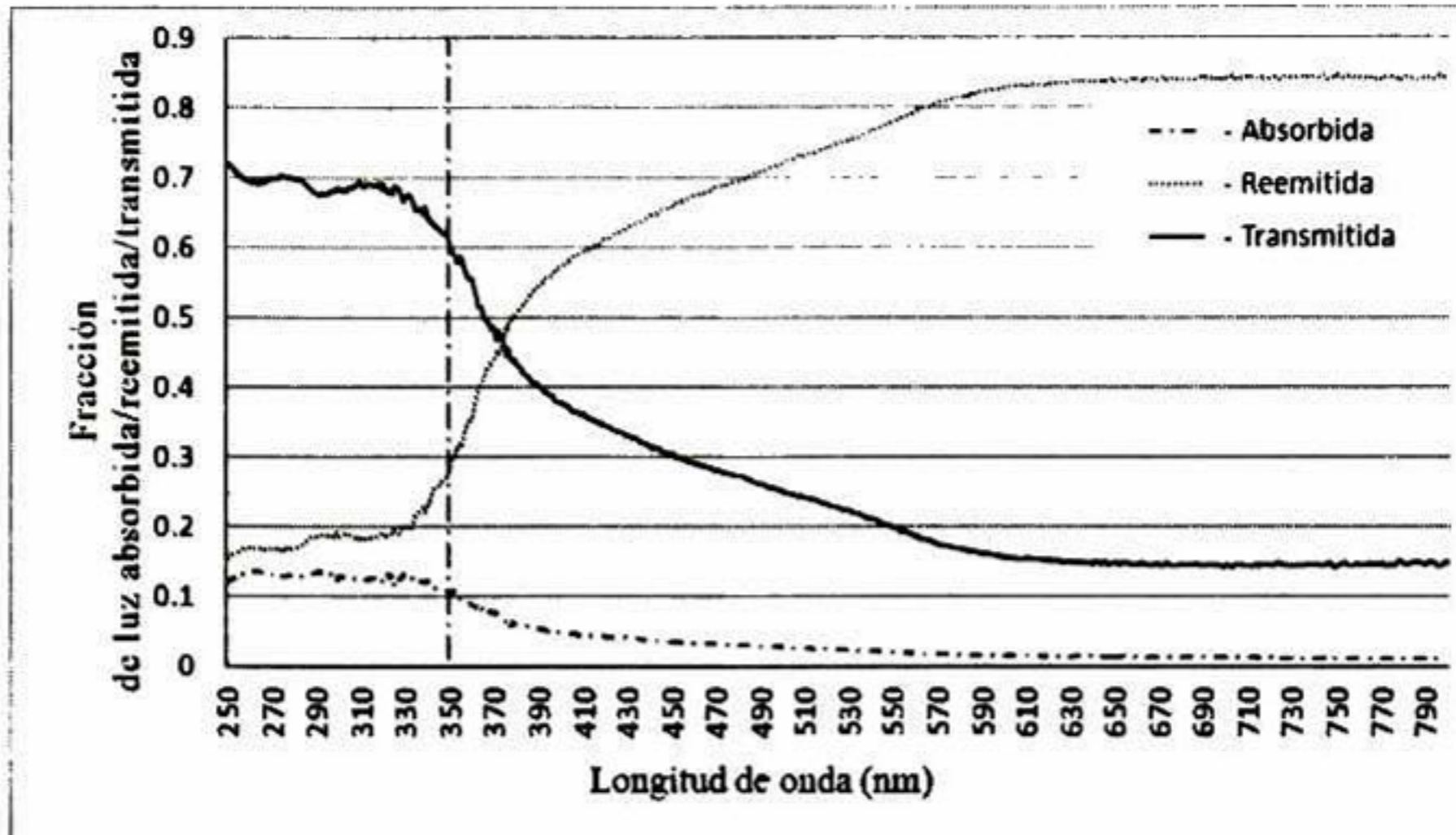


Figura 21. Fracción de luz absorbida, reemitida y transmitida por un geopolímero sintetizado a 90 °C (muestra de 550 μm de grosor).

Se observa en las figuras que la mayor cantidad de luz transmitida en las muestras se logra cuando la longitud de onda es menor a los 350 nm; a partir de este punto, la cantidad de luz transmitida decrece conforme se aumenta la longitud de onda, hasta llegar un punto (arriba de los 570 nm) donde prácticamente se vuelve opaco el geopolímero.

Con lo anterior, se concluye que la temperatura de síntesis del geopolímero altera la fracción de luz transmitida por las muestras, de forma tal que se logra una mayor transmisión de luz a 90 °C, seguida por el de 40° y el de 60° C. Es decir, el geopolímero sintetizado a 90° C transmite 16% más que el de 40° C y 22% más que el de 60° C.

4.1.2. Caracterización superficial.

Las diferentes temperaturas de síntesis de los geopolímeros también ocasionan cambios en su estructura superficial. Como se puede observar en las micrografías obtenidas por SEM de las caras internas del geopolímero (figura 22), las muestras

sintetizadas a 60 °C demuestran un mayor grado de consolidación que aquellas sintetizadas a 40 y 90 °C.

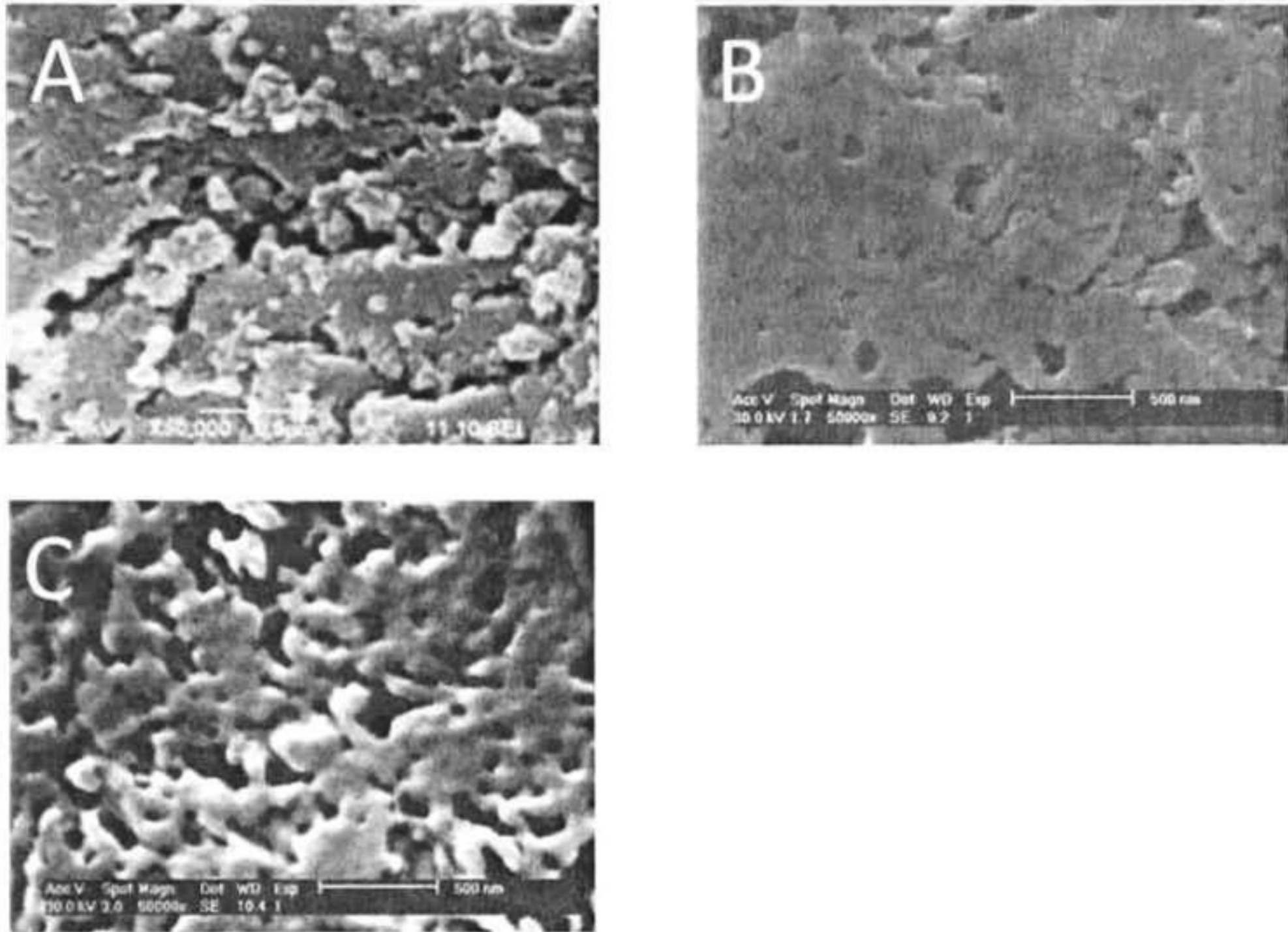


Figura 22. Micrografías SEM de geopolímeros sintetizados a 40 °C (A), 60 °C (B) y 90 °C (C).

Este grado de consolidación se puede deber a la velocidad con la que se desprende la humedad del geopolímero durante su síntesis, ocasionando un cambio en la porosidad y en la interconexión de poros; que finalmente repercute en la fracción de luz transmitida a través de las muestras.

Esta porosidad e interconexión se representa en la figura 23, en donde el área limitada por el diámetro de los poros (eje horizontal, D) y la relación de volumen de estos por gramos de muestra (dV/dD), definen la densidad de poros interconectados (de diámetro D) presentes en la muestra.

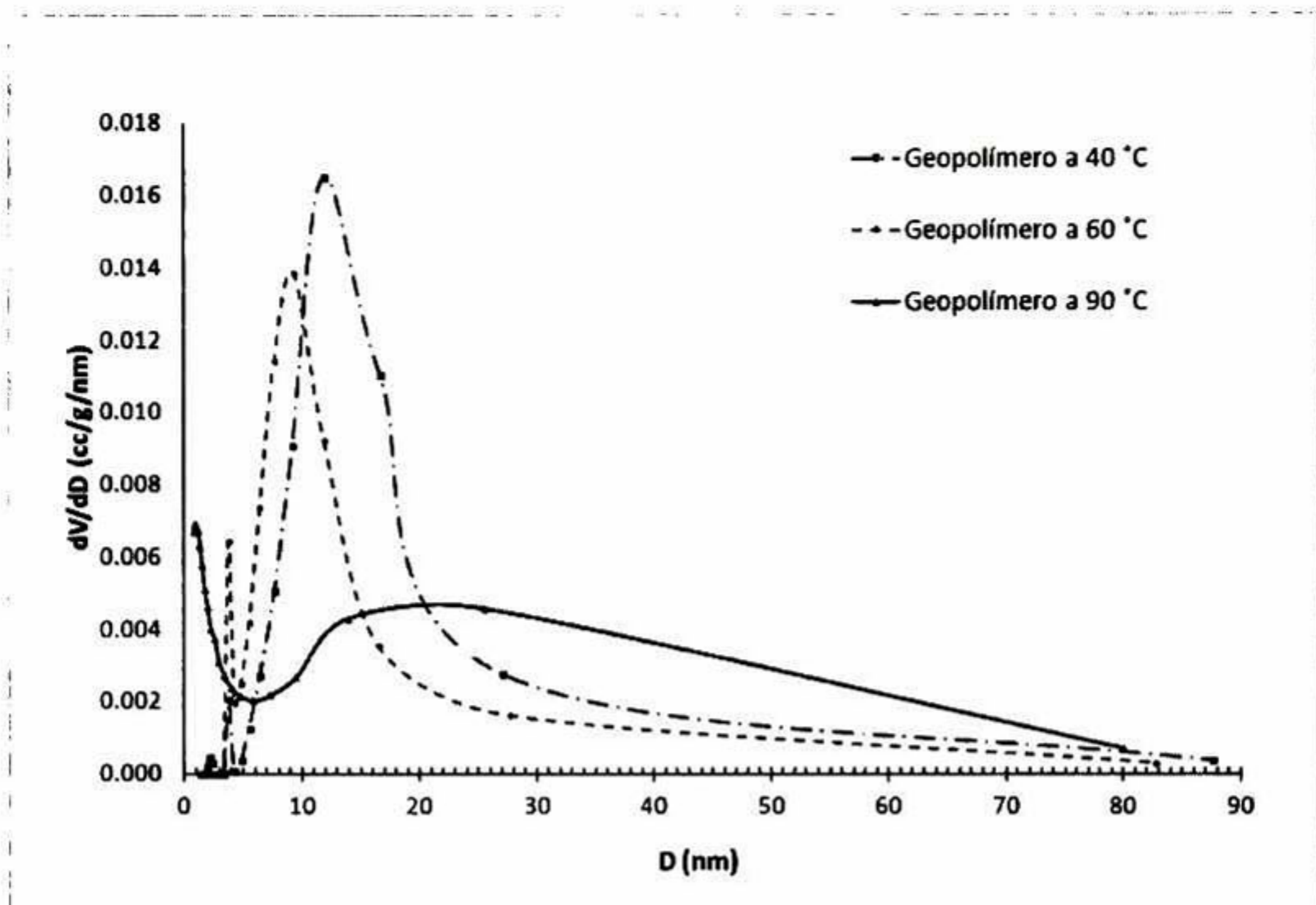


Figura 23. Distribución de poros de geopolímeros sintetizados a 40, 60 y 90 °C. Los cálculos se llevaron a cabo a través de las isotermas de absorción de N_2 a 77K.

Como se observa en dicha figura, la mayor densidad de poros presentes en los geopolímeros sintetizados a 40 y 60 °C se ubica en tamaños que van entre los 5 y 20 nm de diámetro; mientras que para el geopolímero a 90 °C, esta densidad de poros se presenta en los rangos de 0 a 2 y de 15 a 80 nm.

Según la IUPAC (73), estos tamaños de poros se pueden clasificar en microporos (menores a 2 nm), mesoporos (2 a 50 nm) y macroporos (mayores a 50 nm). Por lo que atendiendo a esta clasificación, los geopolímeros sintetizados en este estudio presentan la siguiente fracción de macroporosidad (figura 24) que está relacionada con lo observado en las micrografías SEM de la figura 22.

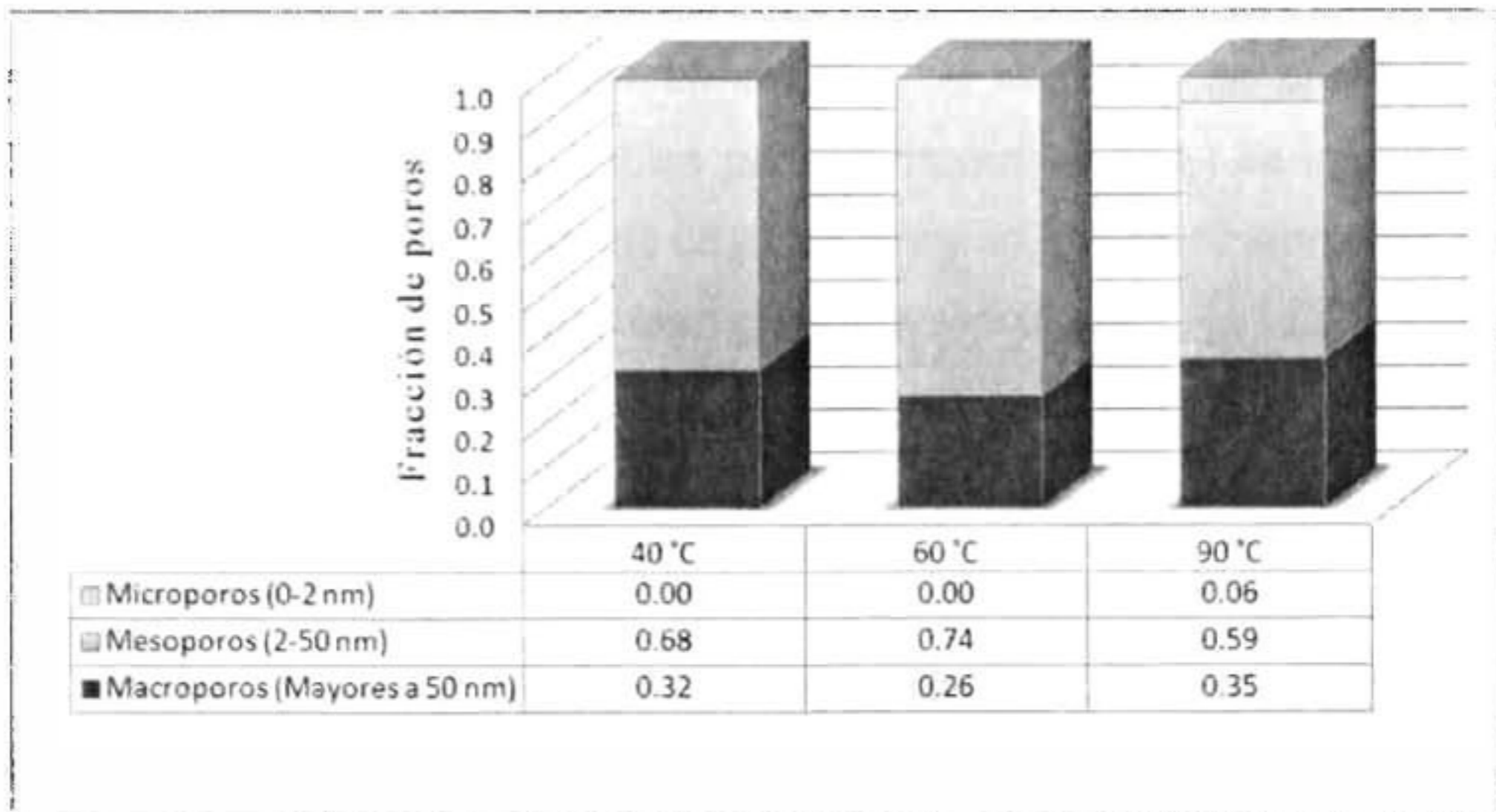


Figura 24. Fracción de microporos, mesoporos y macroporos en los geopolímeros sintetizados a 40, 60 y 90 °C.

4.2. Síntesis del geopolímero por intercambio iónico.

En la figura 25 se observan las piezas rectangulares de geopolímero obtenidas a partir del corte con disco de diamante de una misma fuente de material (geopolímero), para lograr muestras con una masa promedio de 1.0371 ± 0.059 g.

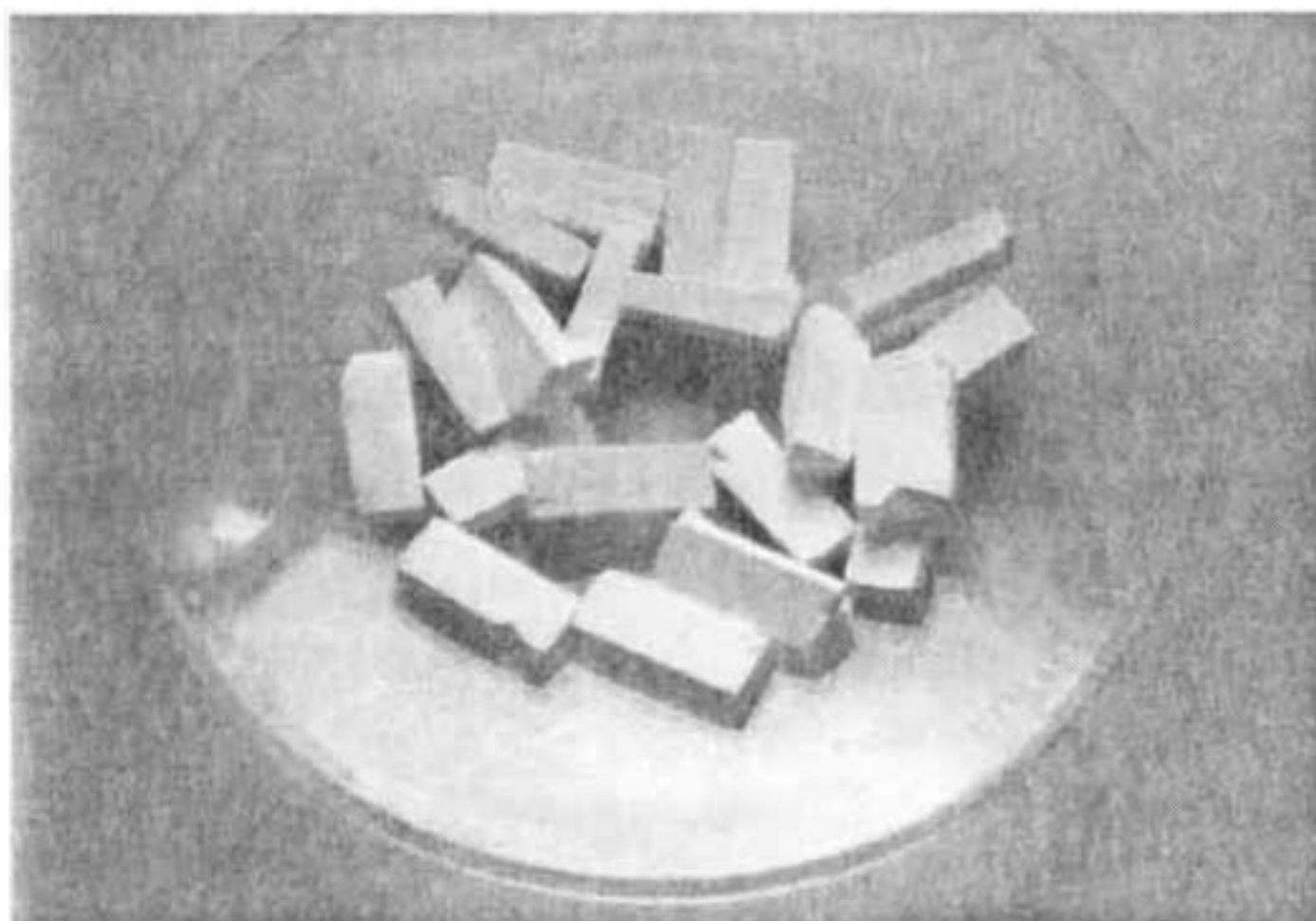


Figura 25. Muestras de geopolímero de 1.0371 ± 0.059 g de peso.

Estos geopolímeros (atendiendo a los resultados previos, en donde se demostró que a 40 y 90 °C se logra mayor transmisión de luz UV y se presenta mayor proporción de macroporos disponibles para incorporar el TiO₂) se intercambiaron iónicamente de acuerdo a lo referido en la tabla 5 y se caracterizaron para obtener los resultados que se describen en las siguientes secciones.

Temperatura de síntesis del geopolímero (°C)	Ruta de Intercambio Ionico	Muestra obtenida
40	NH ₄ Cl seguido de (NH ₄) ₂ TiO ₂ (C ₂ O ₄)*2H ₂ O	40NH ₄
40	(NH ₄) ₂ TiO ₂ (C ₂ O ₄)*2H ₂ O	40Na
90	NH ₄ Cl seguido de (NH ₄) ₂ TiO ₂ (C ₂ O ₄)*2H ₂ O	90NH ₄
90	(NH ₄) ₂ TiO ₂ (C ₂ O ₄)*2H ₂ O	90Na

Tabla 5. Rutas de intercambio iónico y sus muestras.

4.3. Caracterización de los geopolímeros intercambiados iónicamente.

En la figura 26 se observan las micrografías de los geopolímeros intercambiados iónicamente (muestras 40Na, 40NH₄, 90Na y 90NH₄) que descubren la presencia de pequeñas partículas no encontradas en el geopolímero base (figura 22).

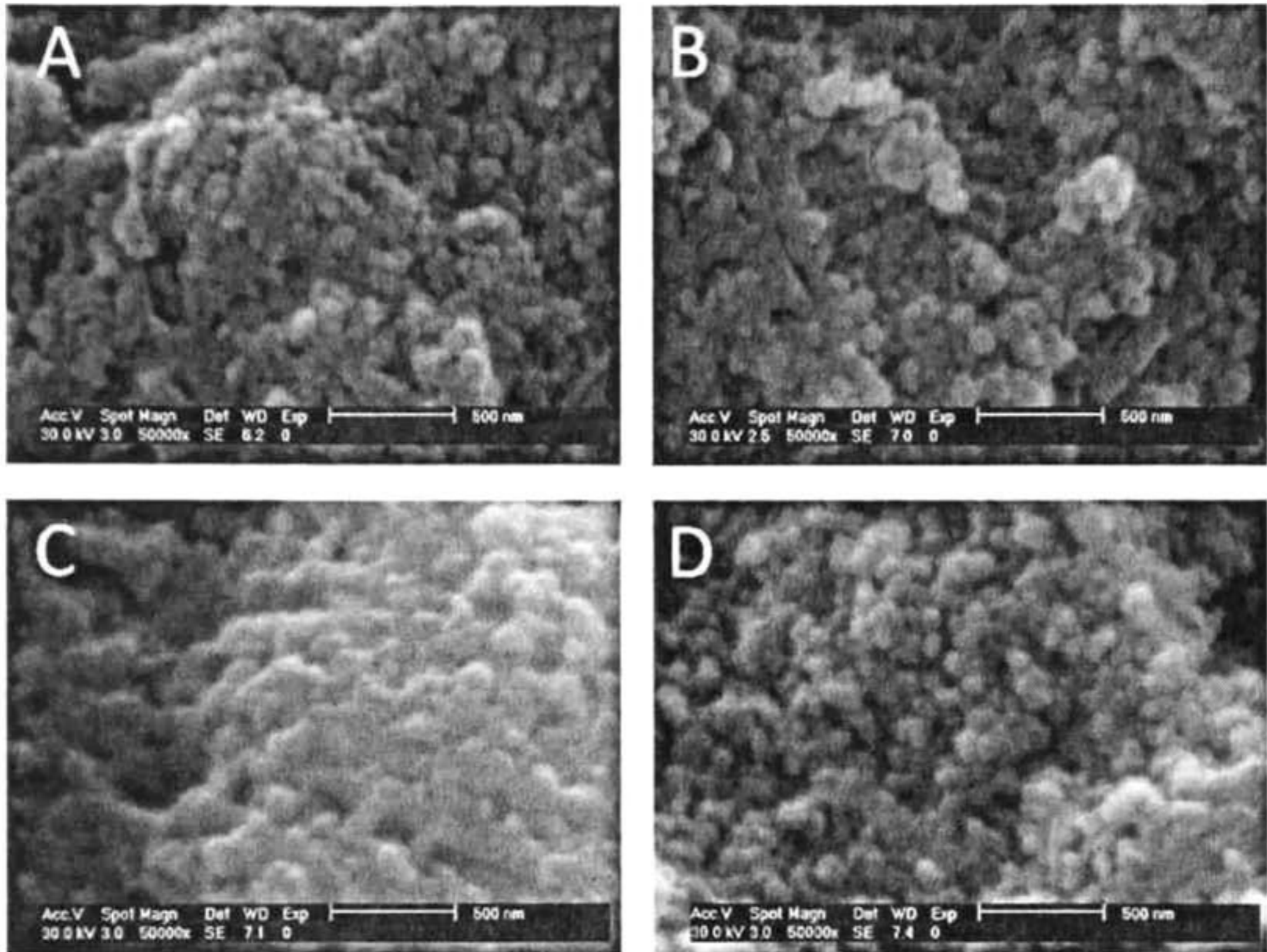


Figura 26. Micrografías SEM de geopolímeros intercambiados iónicamente: (A) 40Na, (B) 40NH₄, (C) 90Na y (D) 90NH₄.

Los estudios realizados por EDS de estas muestras (donde se incluyeron áreas internas obtenidas por fractura) revelan diferencias en la proporción atómica de Titanio encontrado, presentándose contrastes de hasta 10 órdenes de magnitud entre la muestra 40Na y 90Na por ejemplo (figura 27).

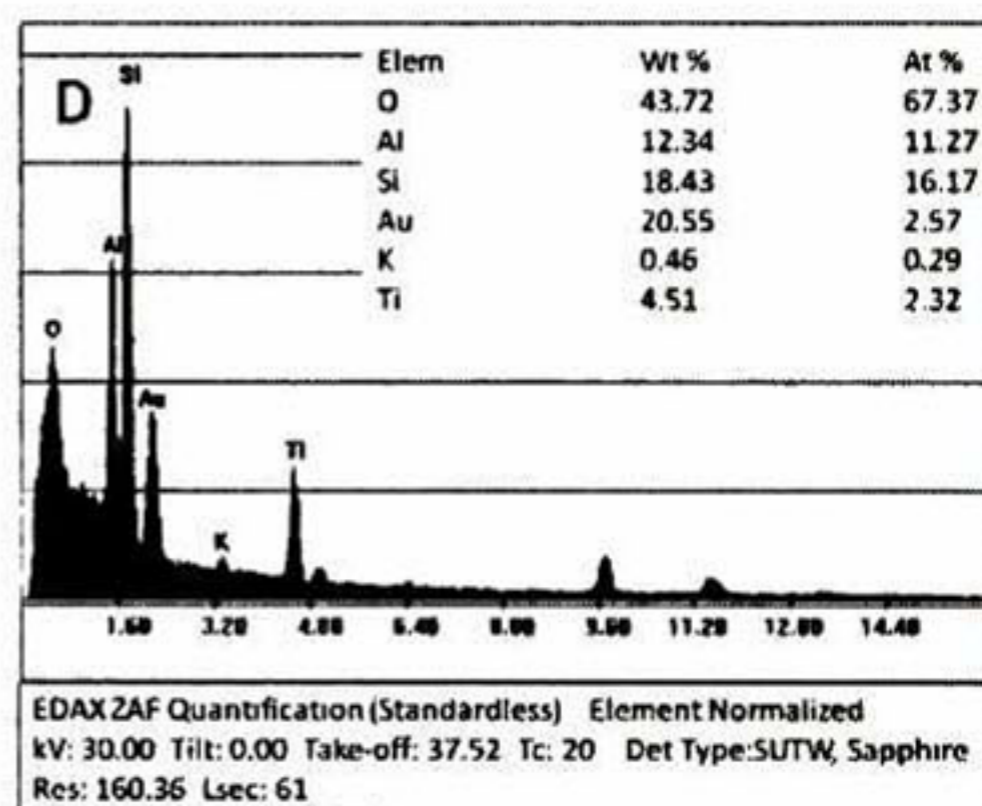
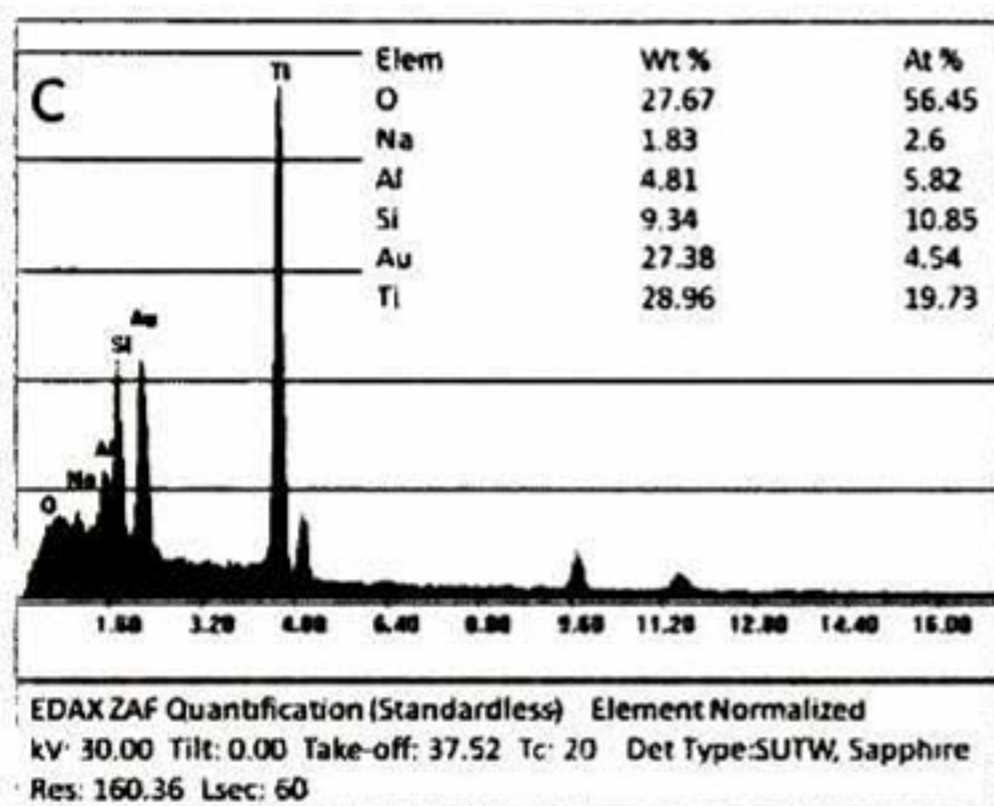
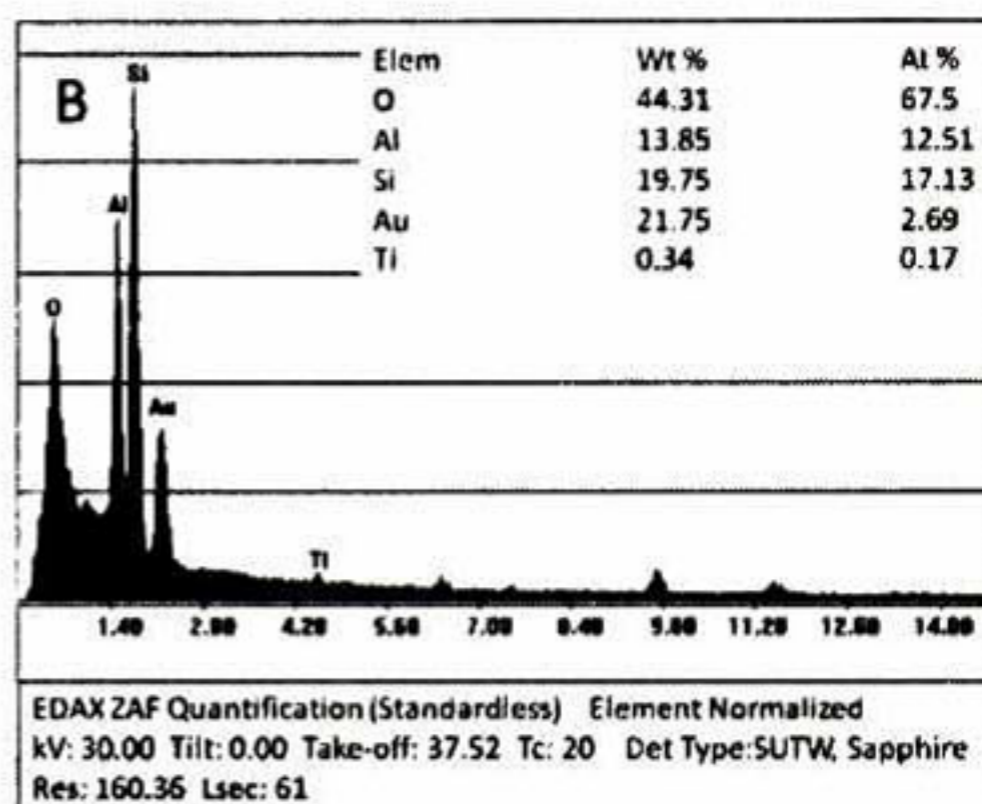
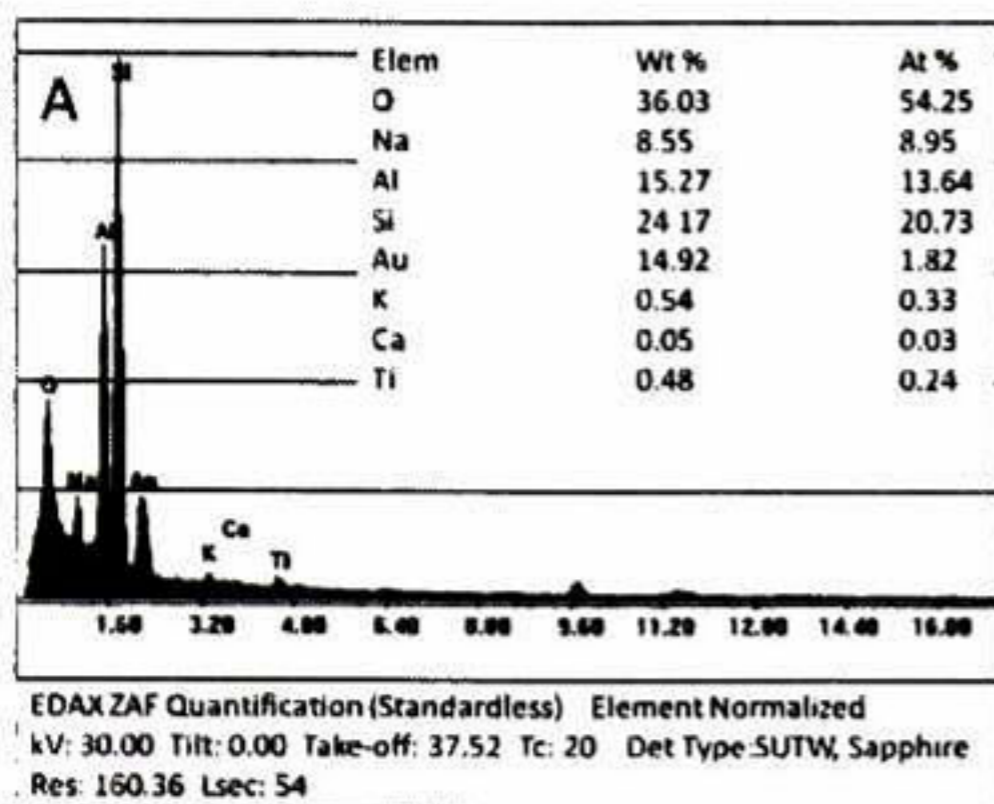


Figura 27. Cuantificación EDS por elemento de los geopolímeros intercambiados iónicamente: (A) 40Na, (B) 40NH₄, (C) 90Na y (D) 90NH₄.

Los estudios de difracción de rayos X (figura 28) sugieren que el Titanio encontrado por EDS, se debe a que forma parte de los cristales de Anatasa (TiO₂) determinados en este estudio. Y cuya presencia, definida por la intensidad de los picos de difracción, varía entre muestras.

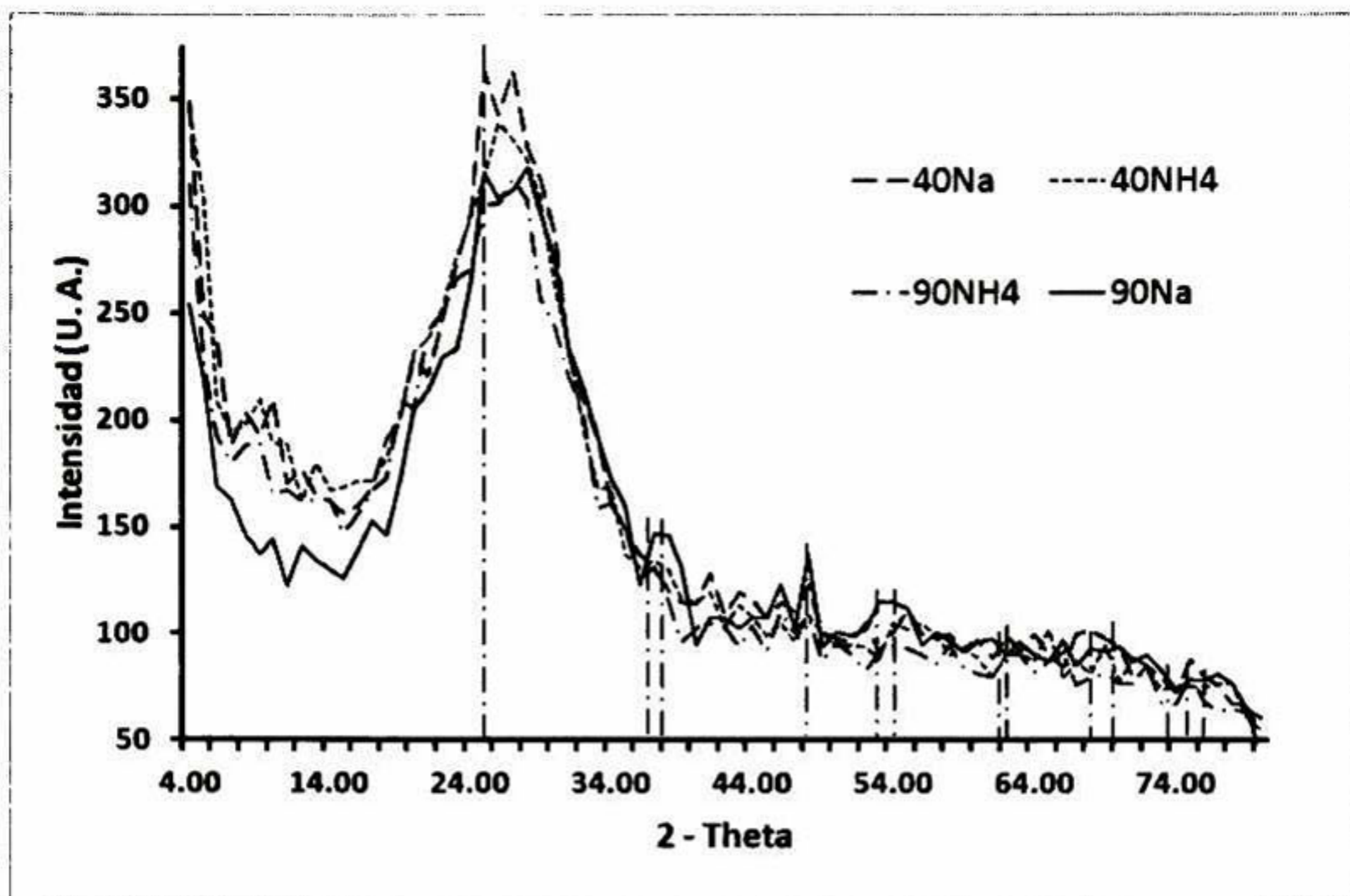


Figura 28. Difracción de rayos X para los geopolímeros intercambiados iónicamente. $2\theta = 25.28, 36.95, 37.80, 38.58, 48.05, 53.89, 55.06, 62.12, 62.69, 68.76, 70.31, 74.03, 75.03$ y 76.02°

Por su parte, los modos Raman hallados en todos los geopolímeros intercambiados iónicamente (figura 29), empatan perfectamente con el espectro Raman del TiO_2 (74): $144, 399, 516$ y 641 cm^{-1} atribuidos a los modos vibracionales de la fase Anatasa con las simetrías de E_g, B_{1g}, A_{1g} y E_g respectivamente.

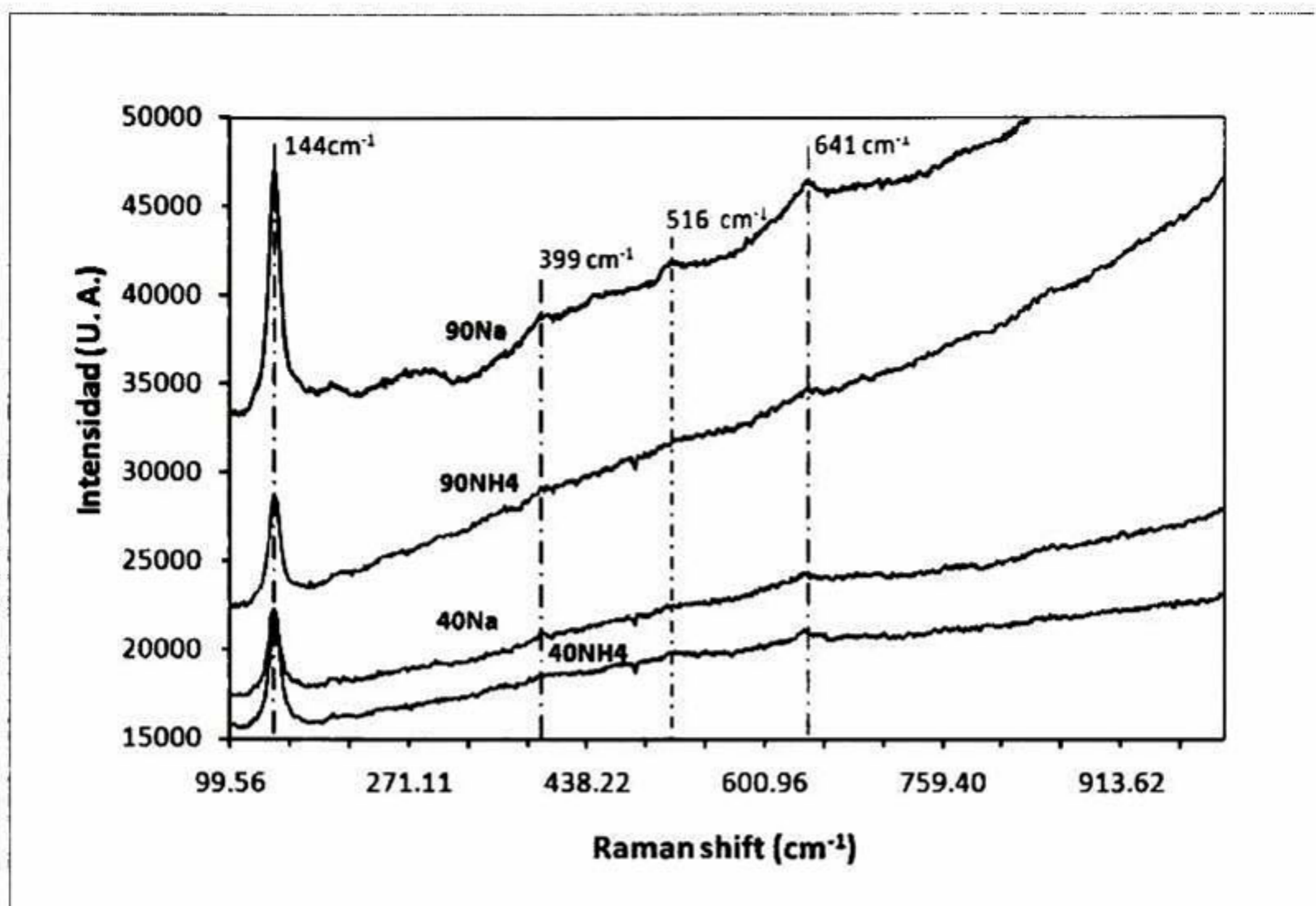


Figura 29. Modos Raman de los geopolímeros intercambiados iónicamente: 40Na, 40NH₄, 90Na y 90NH₄.

Estos resultados, junto con la composición química determinada por ICP-MS (tabla 6), confirman que a través del intercambio iónico del geopolímero se logra incorporar TiO₂ en fase Anatasa y que la proporción de ésta depende de la ruta de intercambio iónico y de la temperatura de síntesis del material de partida.

Esta composición química (tabla 6) sugiere el siguiente orden decreciente de incorporación del TiO₂ en los geopolímeros: 90Na, 90NH₄, 40Na y 40NH₄. Que se puede explicar si se considera que a 90 °C el geopolímero tiene una mayor proporción de macroporos interconectados que a 40 °C, permitiendo entonces el crecimiento de mayor número de aglomerados de TiO₂.

Por otro lado se observa que, tanto a 40 °C como 90 °C, un primer intercambio iónico con NH₄Cl solo disminuye la proporción final de TiO₂ en las muestras. Que

se debe principalmente, a que durante el pretratamiento, los cationes Na^+ son desplazados por NH_4^+ , y son estos últimos los que compiten finalmente en el intercambio con TiO_2 .

Muestra	Fe (% en peso)	Mn (% en peso)	Si (% en peso)	Ti (% en peso)	Al (% en peso)	Mg (% en peso)	Ca (% en peso)
90Na	0.109	<0.003	21.91	1.53	14.25	0.036	0.149
90NH4	0.099	<0.003	21.2	0.76	14.54	0.037	0.125
40Na	0.102	<0.003	21.71	0.72	18.47	0.059	0.149
40NH4	0.099	<0.003	20.09	0.64	14.91	0.058	0.146

Tabla 6. Composición química de los geopolímeros intercambiados iónicamente.

La espectroscopia por luz infrarroja de las muestras a 40 °C (figura 30) y a 90 °C (figura 31) sugiere que el TiO_2 incorporado en el geopolímero se encuentra anclado en los sitios donde se llevó a cabo el intercambio iónico (Aluminio tetraédrico de la red geopolimérica, Al^{IV}).

Esto se demuestra claramente por la presencia de una banda de absorción alrededor de los 1022 cm^{-1} que contrasta con el modo vibracional de los geopolímeros puros a 1005 cm^{-1} , y que supone un aumento de energía en los enlaces **Al-O-Al**, **O-Al-O**, **Si-O-Si** o **O-Si-O** debido a la presencia del TiO_2 .

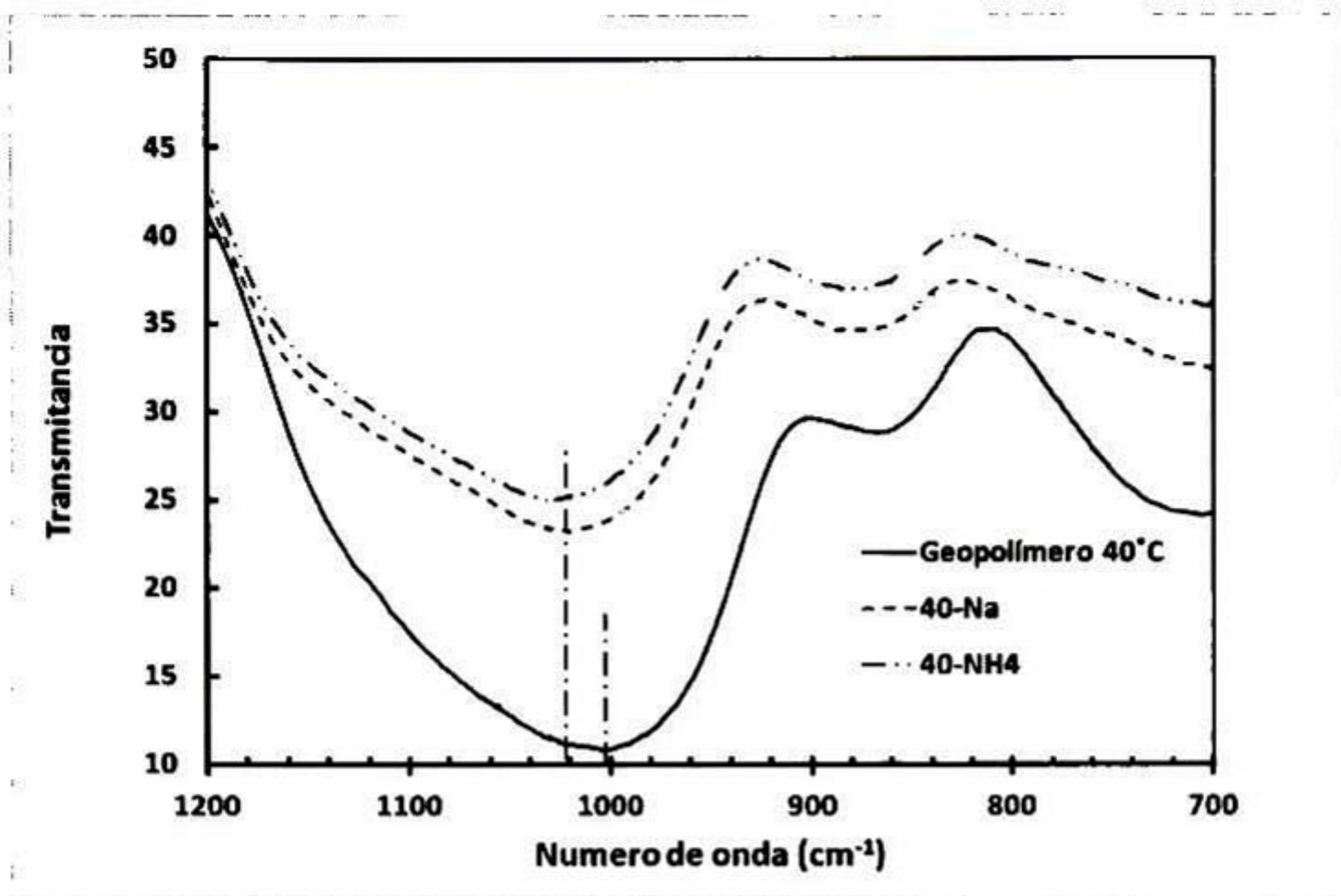


Figura 30. Espectroscopia Infrarroja (IR) de geopolímeros sintetizados a 40 °C: geopolímero base e intercambiados iónicamente (40Na y 40NH₄).

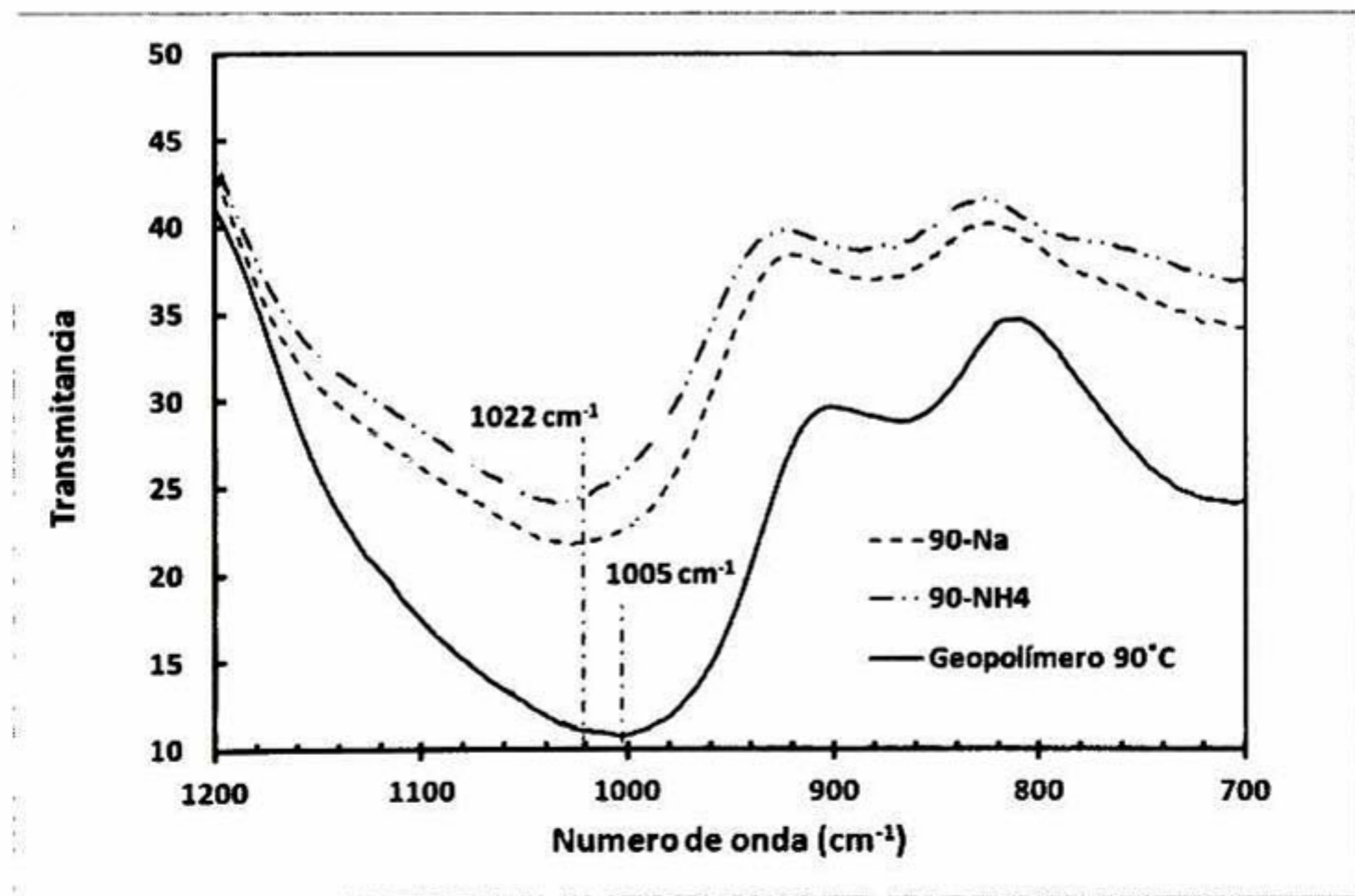


Figura 31. Espectroscopia Infrarroja (IR) de geopolímeros sintetizados a 90 °C: geopolímero base e intercambiados iónicamente (90Na y 90NH₄).

La distribución de poros en las cuatro muestras (90Na, 90NH₄, 40Na y 40NH₄) en comparación con las del geopolímero base respectivo (90 °C y 40 °C) sugiere que las partículas de TiO₂ ancladas a los aluminios tetraédricos (Al^{IV}) crecen a tamaños limitados por la dimensión del poro, aumentando por consecuencia el área específica (al incorporar del TiO₂ en los macroporos) y reduciendo el diámetro de los mesoporos ya existentes (tabla 7).

Muestra	S (m ² /g)	V (cc/g)	D (nm)
Geopolímero 40 °C	45.88	0.2244	19.56
Geopolímero 90 °C	27.21	0.2076	30.52
90Na	195.99	0.2	2.19
90NH ₄	491.33	0.54	2.45
40Na	526.54	0.61	2.19
40NH ₄	123.84	0.15	2.19

Tabla 7. Área específica (*S*), volumen de poro (*V*) y diámetro de poro (*D*) de los geopolímeros: geopolímero 40 °C, geopolímero 90 °C, 40Na, 40NH₄, 90Na y 90NH₄.

Esto se aprecia mejor en la figura 32 y 33 (geopolímeros a 40 y 90 °C respectivamente), donde se observa un corrimiento en la porosidad del geopolímero base hacia diámetros más pequeños una vez que es intercambiado iónicamente.

Después del intercambio iónico, la densidad de poros menores a los 5 nm aumenta notablemente. Esto debido principalmente a que las partículas de TiO₂ crecen en los poros de mayor tamaño, reduciendo por efecto su volumen. También se observa un incremento en el área bajo la curva, sugiriendo que la macroporosidad no representada en la grafica (mayores a 50 nm) es ocupada por el TiO₂ para aumentar por consecuencia la meso y microporosidad (poros menores a 50 nm).

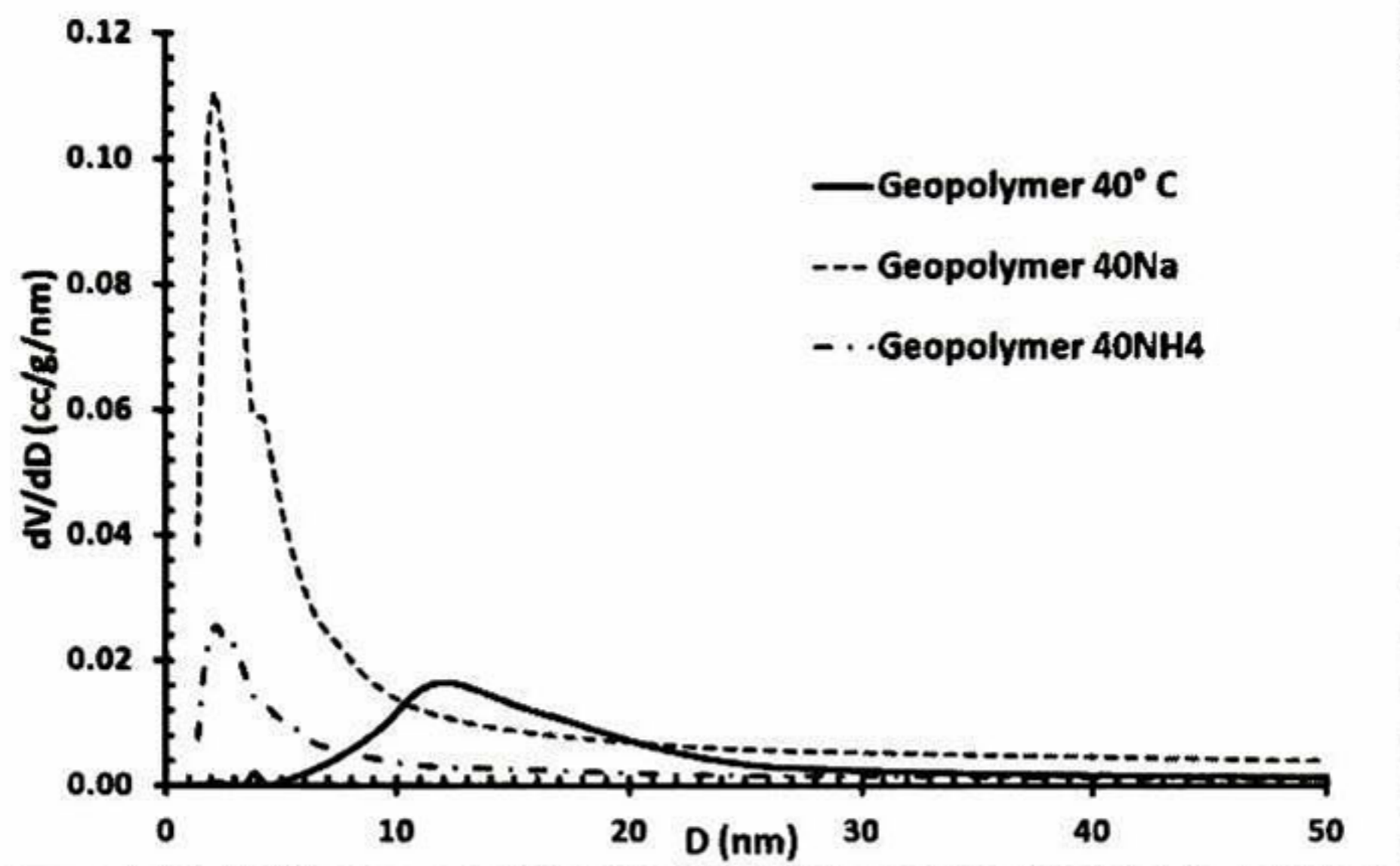


Figura 32. Distribución de poros de: geopolímero 40 °C, 40Na y 40NH₄.

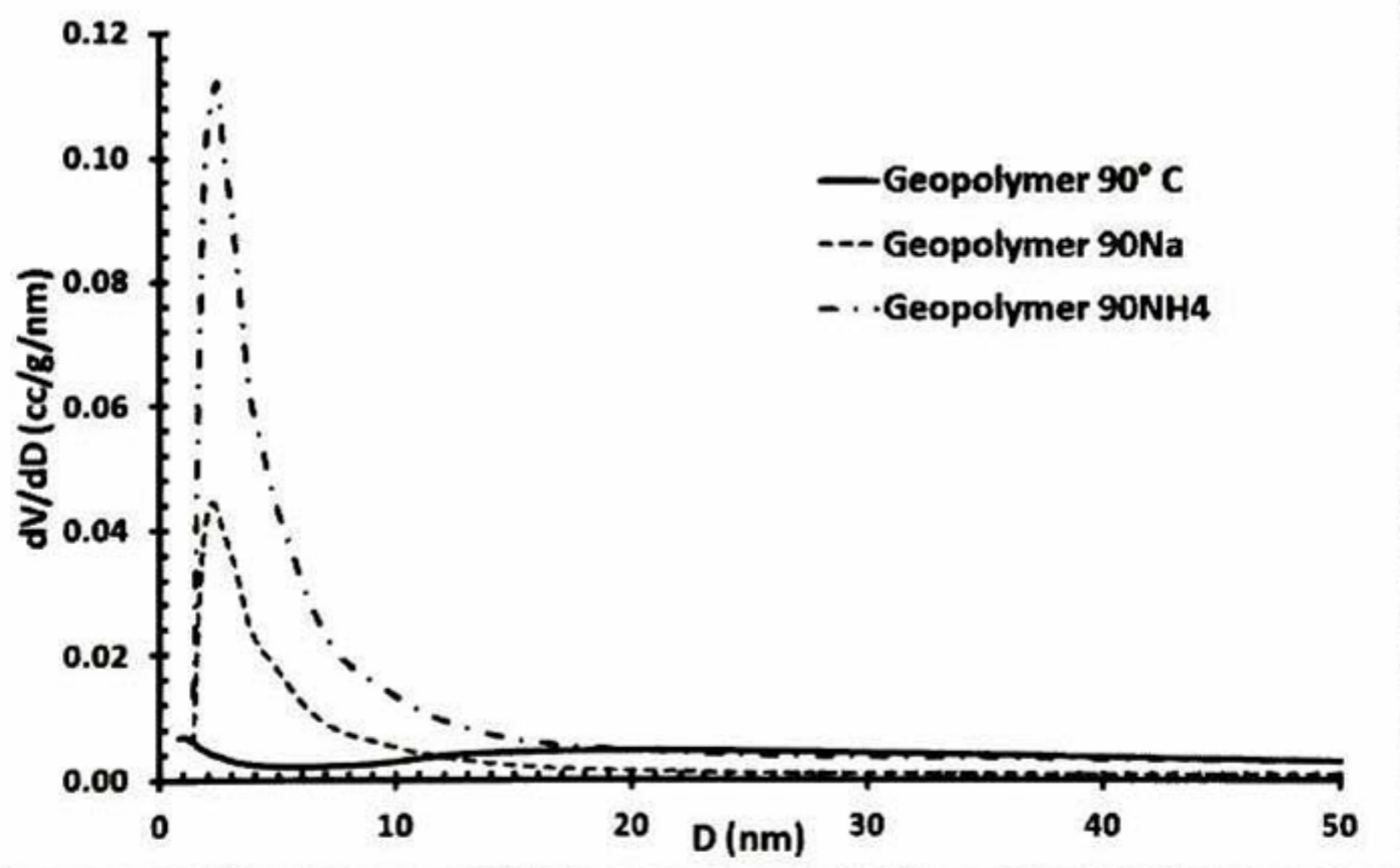


Figura 33. Distribución de poros de: geopolímero 90 °C, 90Na y 90NH₄.

Por otro lado, las micrografías de transmisión electrónica de las muestras 90Na y 90 NH4 (figuras 34 y 35, respectivamente) refuerzan la idea de que las partículas de TiO_2 crecen en la porosidad del geopolímero, ya que se observaron en algunas zonas, TiO_2 con tamaños de partícula de alrededor de 12 nm de diámetro.

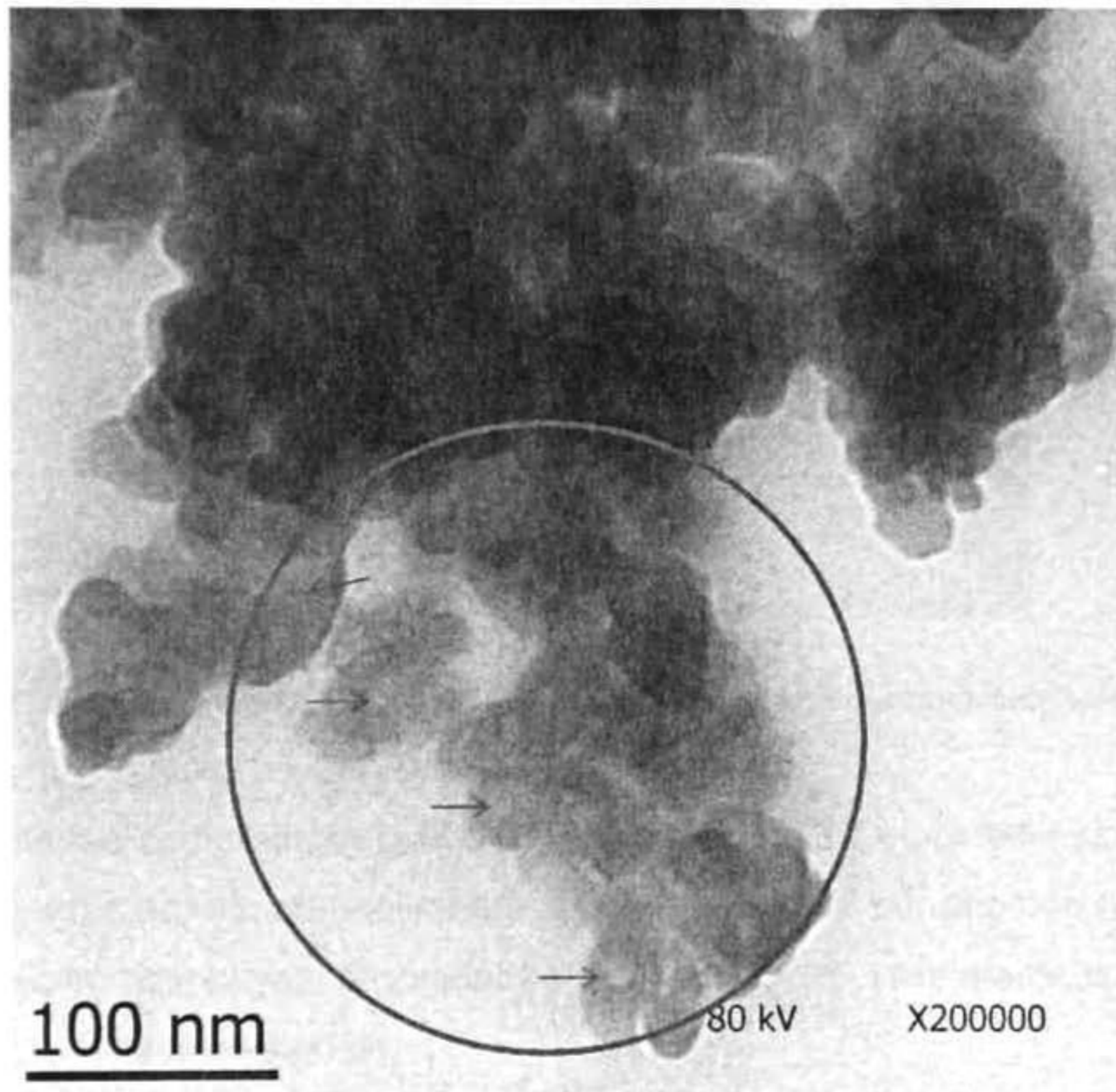


Figura 34. Nanopartículas de TiO_2 encontradas en el geopolímero intercambiado iónicamente (muestra 90Na).

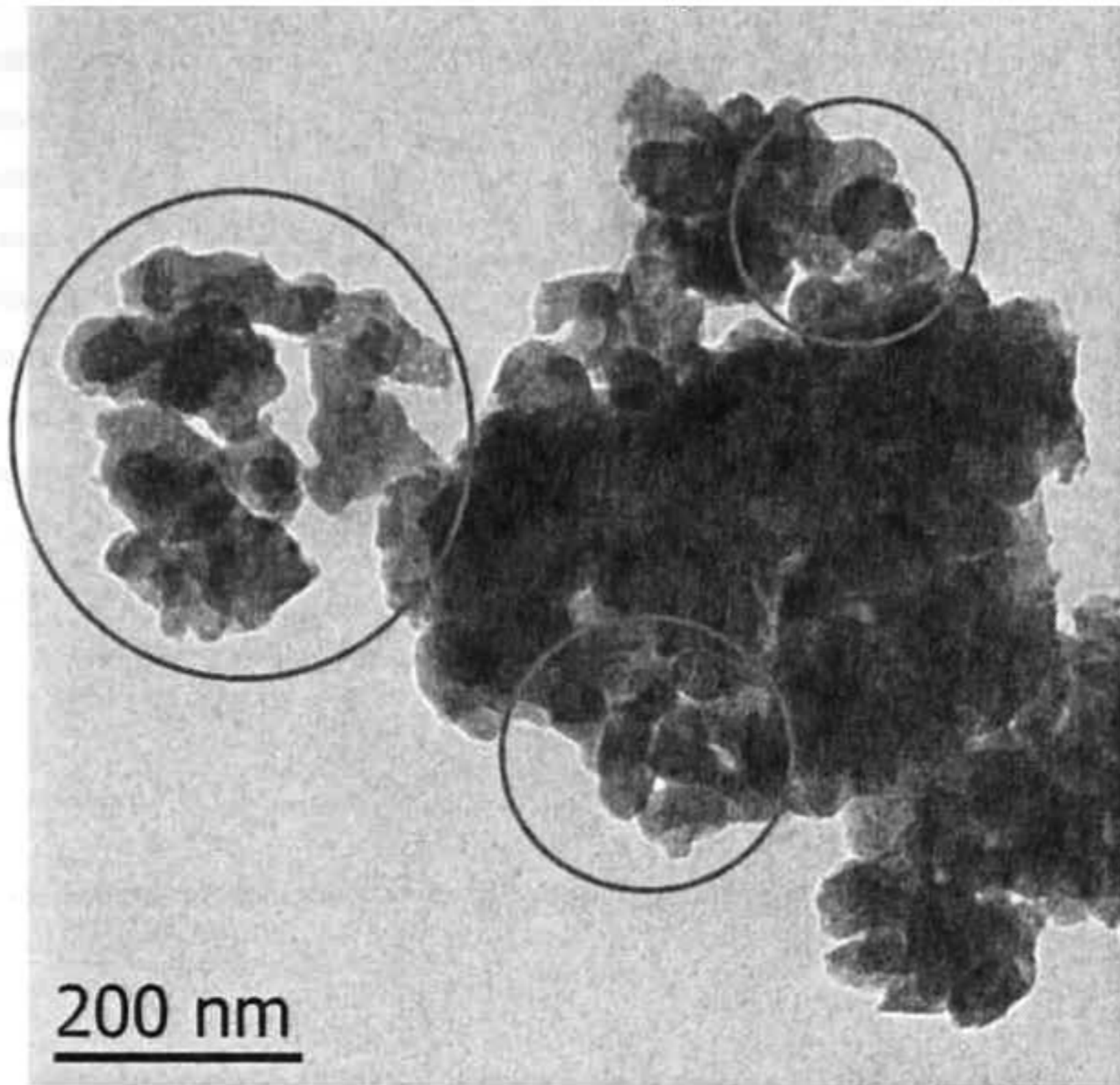
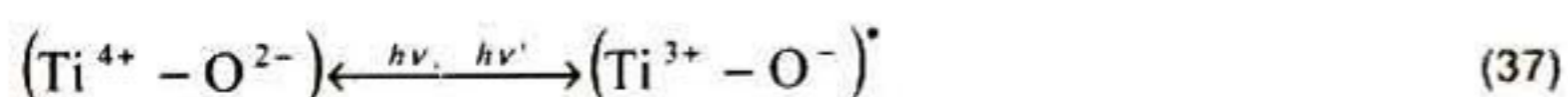


Figura 35. Nanopartículas de TiO_2 encontradas en el geopolímero intercambiado iónicamente (muestra 90NH_4).

Estos resultados comprueban que la incorporación de TiO_2 por intercambio iónico en geopolímeros base metakaolin es posible, lográndose tamaños de partícula de escala nanométrica cuyas propiedades ópticas no se ven afectadas como lo demuestra su fotoluminiscencia.

Como se puede observar en la figura 36, en el espectro fotoluminiscente del geopolímero se presenta un pico de emisión a los 420 nm cuando el material (geopolímero intercambiado iónicamente) es excitado con luz UV de 300 nm. Este pico confirma la fotoactividad del TiO_2 , manifestada por el proceso de decaimiento de los electrones fotoexcitados (atrapados en las vacancias del oxígeno) al estado base del TiO_2 en coordinación tetraédrica (75).



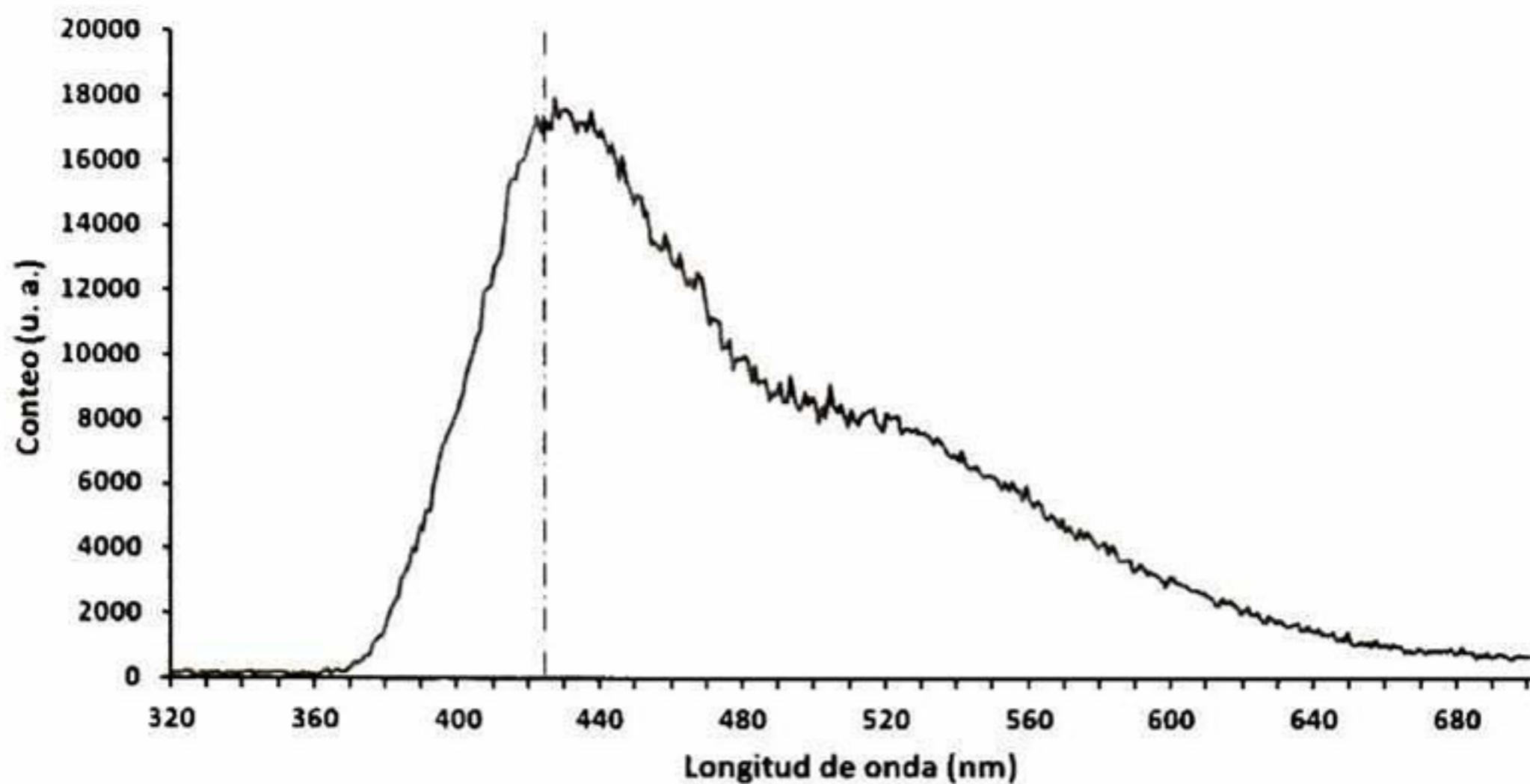


Figura 36. Espectro fotoluminiscente del geopolímero intercambiado iónicamente (Muestra 90Na)

4.4. Fotoactividad del geopolímero intercambiado iónicamente.

4.4.1. Degradación del azul de metileno.

En la figura 37 se contrasta el efecto que tiene la exposición del azul de metileno a la luz solar cuando se deposita en un geopolímero intercambiado iónicamente y en un blanco (muestra izquierda y derecha respectivamente de la figura 37-A y 37-B).

Después de 20 horas de exposición a la luz solar (figura 37-B), en ambas muestras se presentó un descoloramiento de la superficie ocasionada por la degradación del azul de metileno. Este descoloramiento fue más intenso en la muestra correspondiente al geopolímero intercambiado iónicamente debido probablemente a la presencia de TiO_2 en el geopolímero.

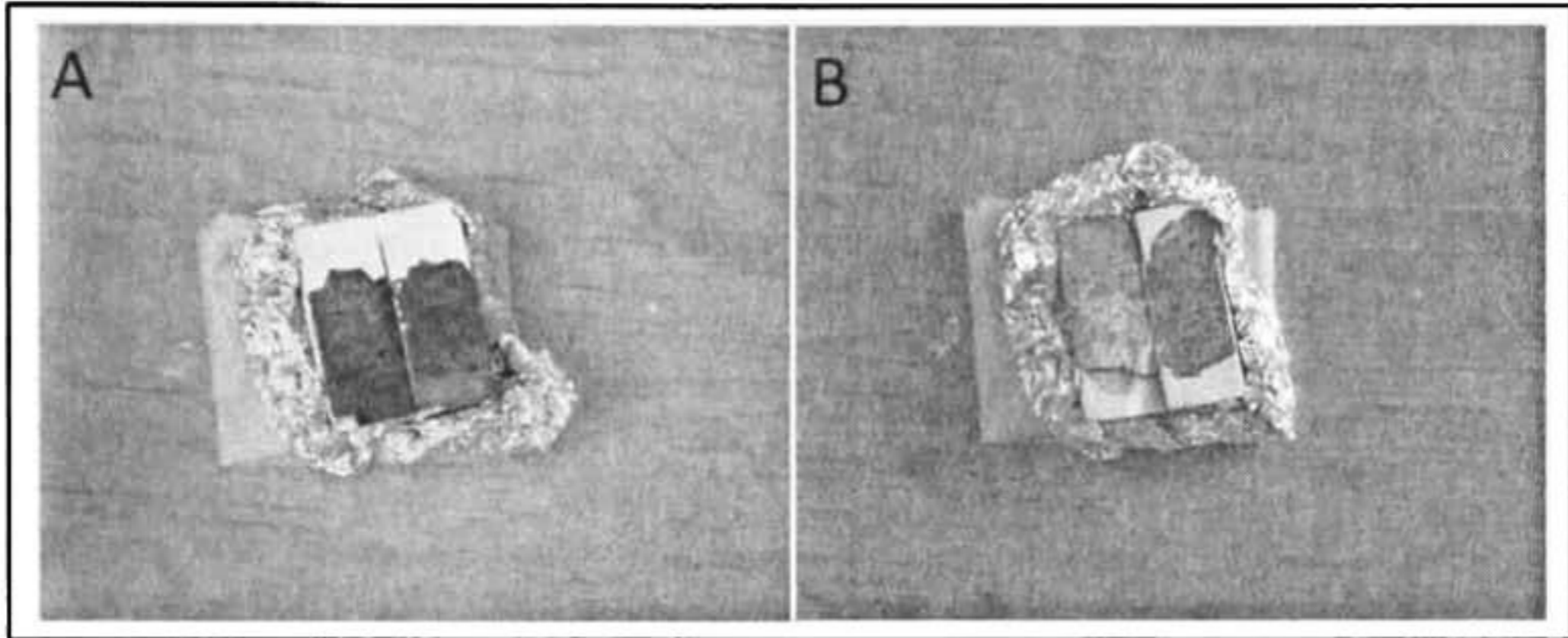


Figura 37. Degradación de azul de metileno. A) Al inicio del estudio, B) Después de 20 horas de exposición a la luz solar.

Lo anterior se comprobó cuando el mismo geopolímero intercambiado iónicamente y su blanco, se pulverizaron y se depositaron respectivamente en soluciones de azul de metileno expuestas a la radiación emitida por una lámpara de mercurio.

Se observó que la velocidad de degradación del azul de metileno (figura 38) fue mayor en el geopolímero intercambiado iónicamente que en el blanco, confirmándose entonces que la presencia de partículas de TiO_2 favorecen la degradación del azul de metileno.

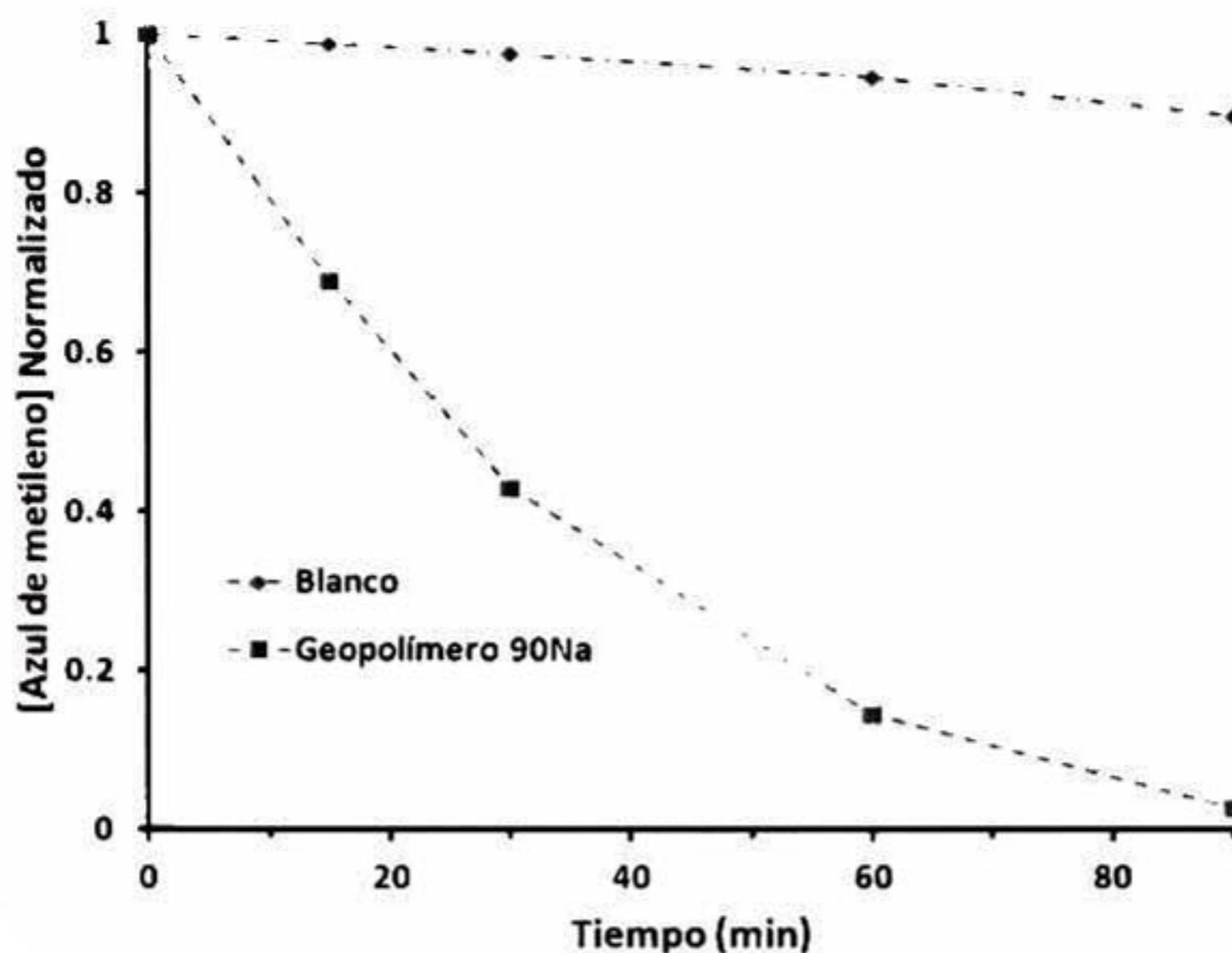


Figura 38. Fotoactividad de las partículas de TiO_2 en la degradación de azul de metileno.

4.4.2. Degradación de 2-butanona.

Como se mencionó anteriormente en la sección de desarrollo experimental, en este estudio se llevó a cabo una mezcla de 2-butanona en aire seco. La mezcla se realizó a cabo en un reactor químico cuyo interior contenía el geopolímero intercambiado iónicamente y una fuente de luz UV.

La presencia de la 2-butanona se siguió a través del cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas y su concentración, proporcional al conteo de iones del espectrómetro de masas, se cuantificó durante todo el análisis.

En el primer cromatograma del estudio (figura 39-A), realizado antes de estimular el geopolímero intercambiado iónicamente con luz UV, se detectó únicamente la presencia de 2-butanona.

Posteriormente, y bajo continua estimulación del geopolímero con luz UV, se realizaron diversos cromatogramas para medir la concentración de la 2-butanona a través del tiempo (figura 40). En la figura 39-B se muestra el último de ellos, realizado después de 400 horas de estimulación, y en donde se observó una disminución de la concentración de 2-butanona y la generación de 2-etil-hexeno, acetona y acetaldehído. Estos últimos dos, previamente reportados en estudios similares de degradación del compuesto por TiO_2 .

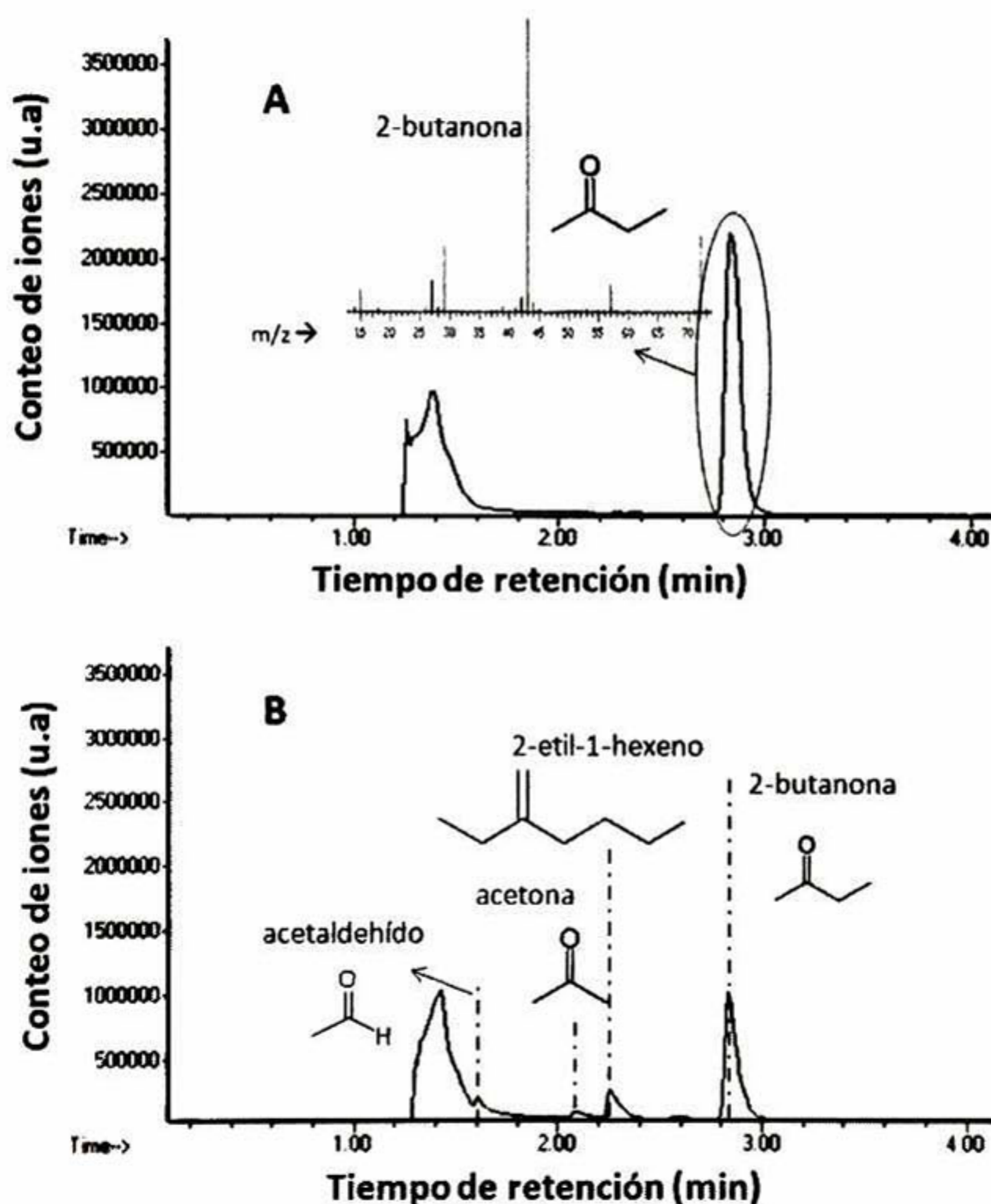


Figura 39. Cromatogramas del fotoreactor: A) Antes de la estimulación con luz UV y B) posterior a una estimulación con luz UV ($\lambda = 350$ nm).

Finalmente, la concentración de estos productos de reacción se siguió durante las primeras 100 horas (figuras 41, 42 y 43) y se estimó una conversión del 97% de la 2-butanona una vez cumplidas 400 horas de reacción (estimulación del geopolímero con luz UV).

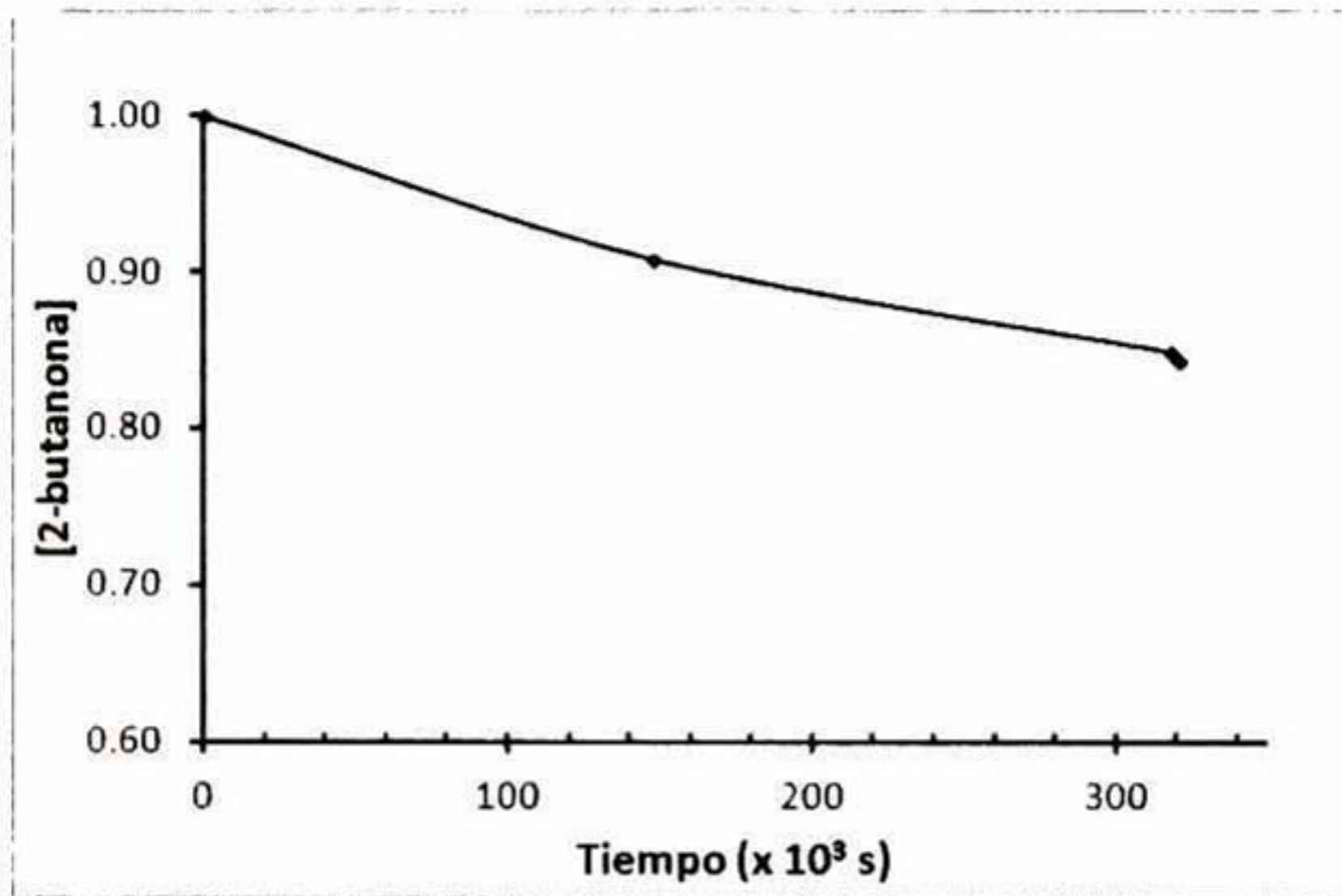


Figura 40. Grafica de concentración & tiempo de la 2-butanona, B) Acetona, C) Acetaldehído y D) 2-etil-1-hexeno.

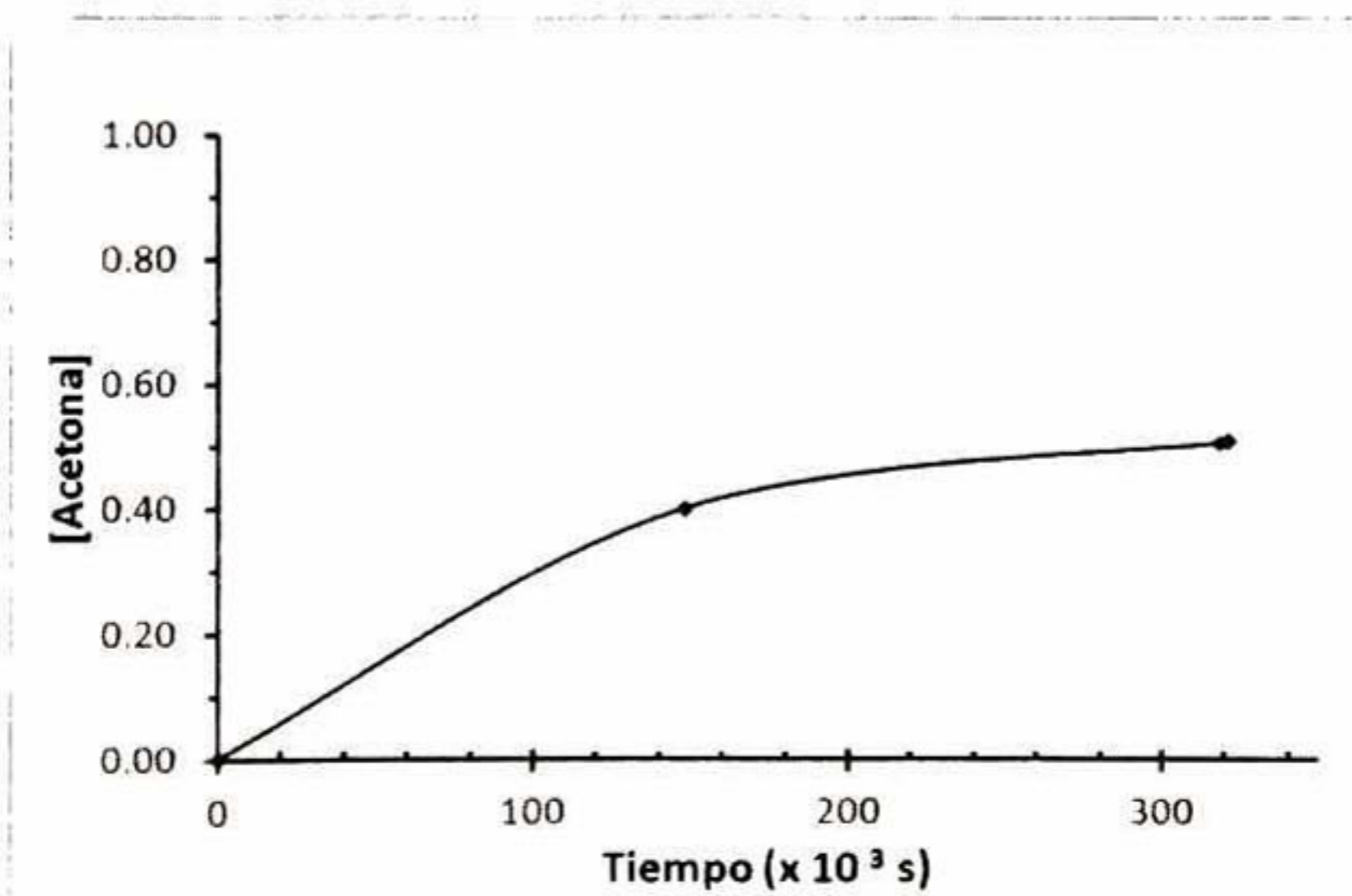


Figura 41. Grafica de concentración & tiempo del 2-etil-1-hexeno.

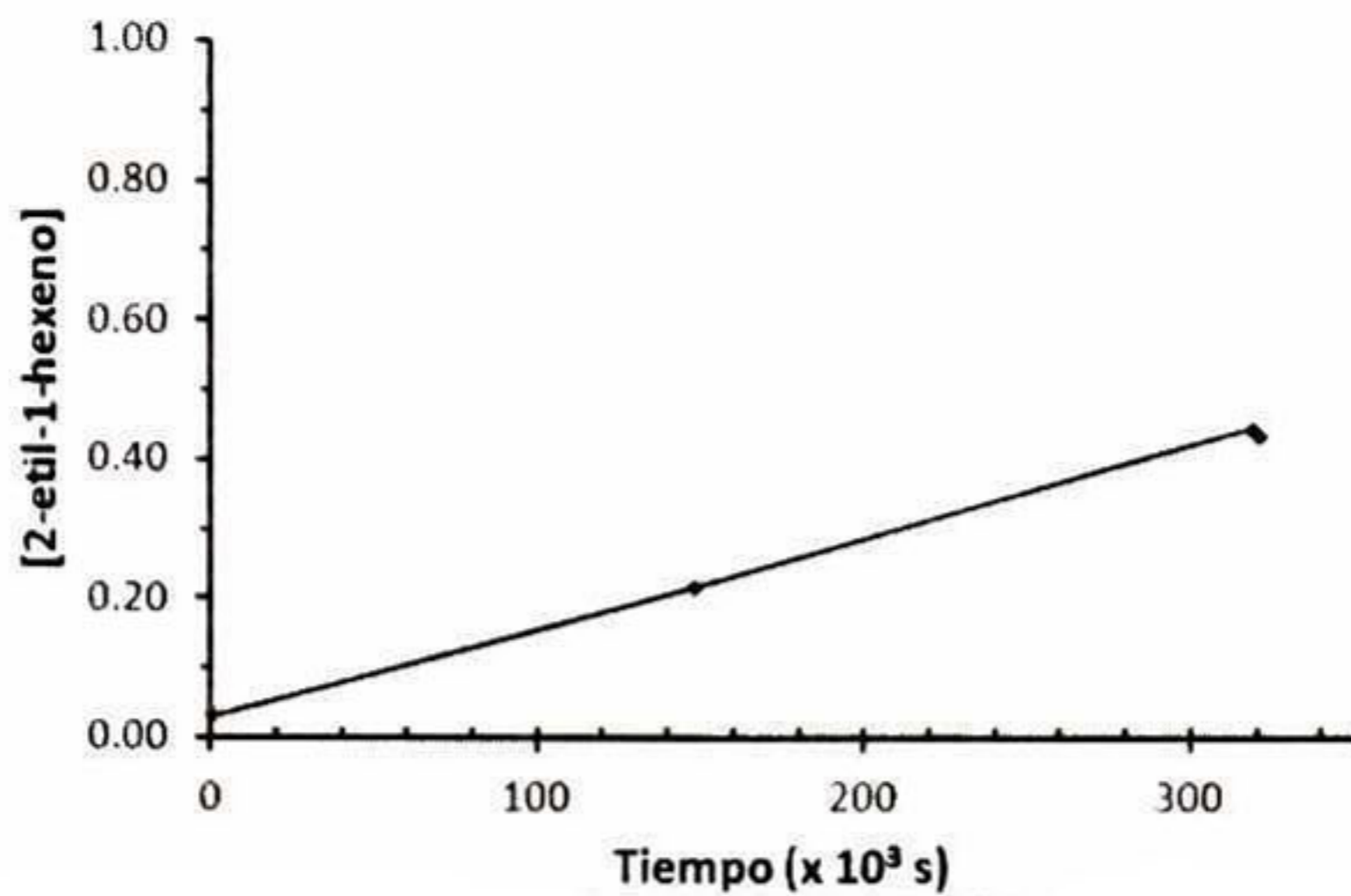


Figura 42. Grafica de concentración & tiempo de la Acetona.

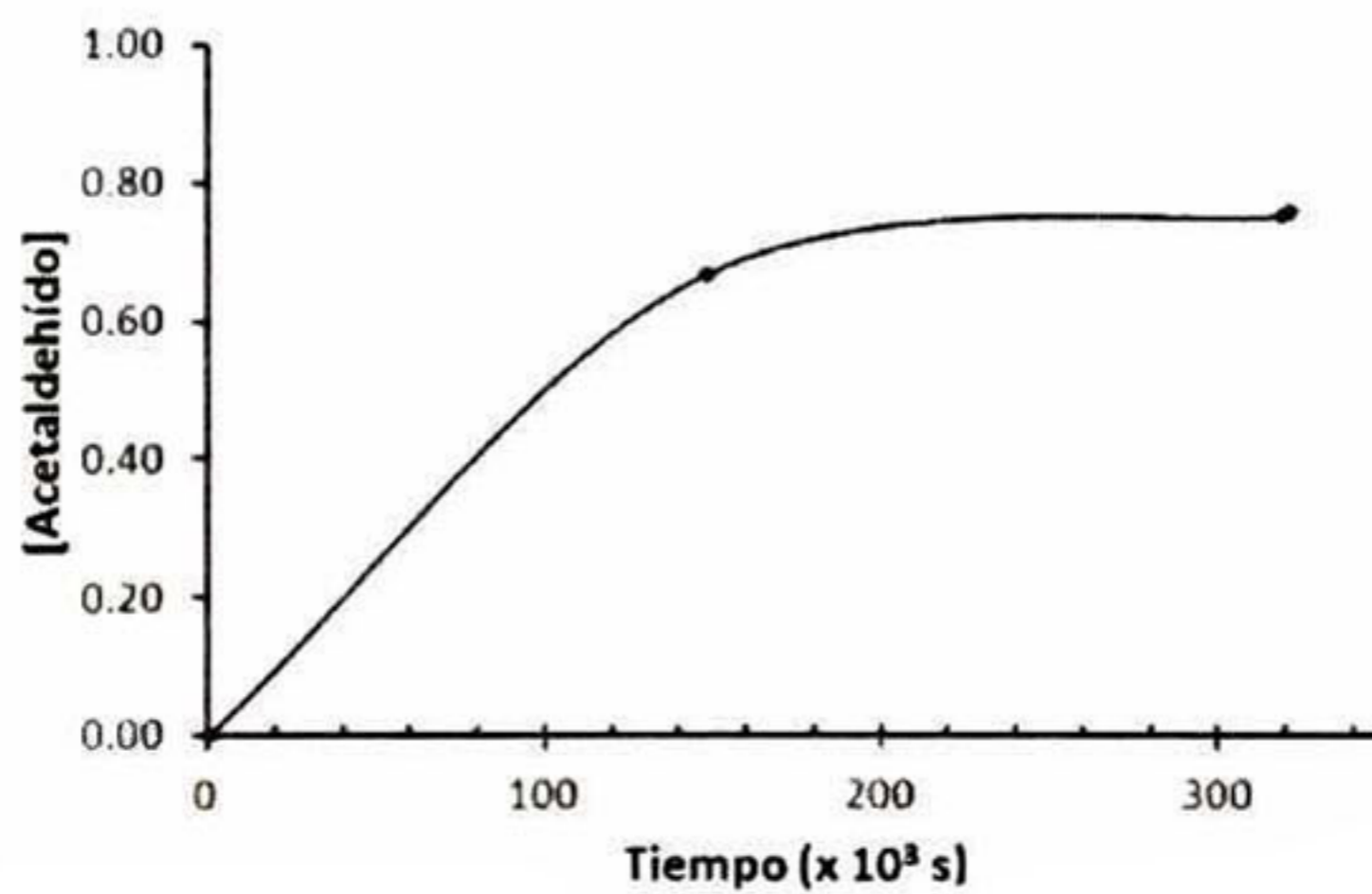


Figura 43. Grafica de concentración & tiempo del Acetaldehído.

Capítulo 5. Conclusiones y recomendaciones.

5.1. Conclusiones.

1. Las propiedades ópticas del geopolímero (fracción de luz transmitida, absorbida y remitida) se modifica con la temperatura de curado del geopolímero base.
2. La macroporosidad presente en el geopolímero es el principal factor que modifica la cantidad de luz transmitida a través de las muestras.
3. La cantidad de luz transmitida a través de las muestras es mayor a longitudes de onda menores a los 570 nm y arriba de esta es prácticamente nula.
4. Se logró incorporar TiO_2 fotoactivo a bajas temperaturas, provocando el crecimiento de pequeñas partículas de anatasa dentro de los poros del geopolímero.
5. La cantidad de TiO_2 incorporado varía en función de la ruta de intercambio iónico. Obteniéndose la mayor cantidad de incorporación de TiO_2 en el geopolímero a 90 °C e intercambiado iónicamente con el oxalato de titanio y amonio.
6. Se demostró que una primera sustitución de los cationes Na^+ (que compensan la estructura tetraédrica del Aluminio) por iones NH_4^+

(provenientes del NH_4Cl) no mejora la incorporación del TiO_2 debido al incremento en la competencia por los sitios activos del geopolímero.

7. Se descubrió que las especies de TiO_2 alteran la red de aluminosilicatos $\text{AlO}_4\text{-SiO}_4$, anclándose en la red geopolimérica y creciendo a tamaños nanométricos limitados por los poros.
8. El crecimiento de las partículas de TiO_2 no se limitó a la disponibilidad de micro y mesoporos en el geopolímero. El TiO_2 creció en la macroporosidad del material, provocando un incremento de área específica y un aumento en la densidad de poros menores a los 50 nm.
9. Con el espectro de fotoluminiscencia se comprobó que las partículas de TiO_2 incorporadas al geopolímero siguen siendo fotoactivas.
10. Se determinó que el geopolímero intercambiado iónicamente es capaz de degradar compuestos en fase líquida (azul de metileno) y en fase gaseosa (2-butanona).

5.2. Resumen de contribuciones.

1. Se definió por primera vez, un método para incorporar TiO_2 fotoactivo en polímeros de aluminosilicato (geopolímeros) a través de intercambio iónico.
2. Se confirmó el uso de los geopolímeros intercambiados iónicamente para aplicaciones fotocatalíticas, en donde sus propiedades ópticas pueden modificarse en función de las bajas temperaturas de síntesis.

3. Se estudiaron las propiedades ópticas del geopolímero y se correlacionaron con su temperatura de síntesis.
4. Se encontró que las especies de TiO_2 alteran la red de aluminosilicatos $\text{AlO}_4\text{-SiO}_4$, al anclarse a la red geopolimérica y crecer a tamaños nanométricos definidos por la porosidad del material.

5.3. Investigación Futura.

1. Es importante llevar a cabo un estudio para determinar si es posible intercambiar iónicamente geopolímeros con relaciones atómicas de Silicio-Aluminio diferente a la utilizada en este estudio.
2. Es necesario conocer el efecto que tiene la humedad sobre la degradación de compuestos orgánicos por el geopolímero intercambiado iónicamente.
3. Al igual que los compuestos orgánicos volátiles, el geopolímero intercambiado iónicamente podría degradar NO_2 o NO , por lo que es necesario hacer un estudio para validar esta suposición.

Anexos.

Anexo 1. Calculo de relaciones molares del geopolímero.

Cada 100 g de Metakaolin contienen 51.55g de SiO₂ y 44.788g Al₂O₃. Por lo tanto, la composición molar de estos componentes es:

$$51.55 \text{ gSiO}_2 \frac{1 \text{ molSiO}_2}{60.085 \text{ gSiO}_2} = 0.8579 \text{ molSiO}_2 \quad (38)$$

$$44.788 \text{ gAl}_2\text{O}_3 \frac{1 \text{ molAl}_2\text{O}_3}{101.96 \text{ gAl}_2\text{O}_3} = 0.439 \text{ molAl}_2\text{O}_3 \quad (39)$$

Por su parte, por cada 130.2g de Na₂SiO₃ empleados en la síntesis y cuya composición en peso es de 12% de Na₂O y 28.7% SiO₂, se obtiene:

$$15.624 \text{ gNa}_2\text{O} \frac{1 \text{ molNa}_2\text{O}}{44.0124 \text{ gNa}_2\text{O}} = 0.355 \text{ molNa}_2\text{O} \quad (40)$$

$$37.36 \text{ gSiO}_2 \frac{1 \text{ molSiO}_2}{60.084 \text{ gSiO}_2} = 0.6217 \text{ molSiO}_2 \quad (41)$$

Por lo tanto, la cantidad total de:

$$\text{SiO}_2 = 1.4796 \text{ mol.}$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.439 \text{ mol}$$

$$\text{Na}_2\text{O} = 0.37 \text{ mol}$$

Artículos Publicados.



Effect of porosity on the absorbed, reemitted and transmitted light by a geopolymer metakaolin base

J. Ramón Gasca-Tirado ^{a,*}, J.C. Rubio-Ávalos ^d, M.S. Muñiz-Villarreal ^a, A. Manzano-Ramírez ^d, J.L. Reyes-Araiza ^a, S. Sampieri-Bulbarela ^d, Carlos Villaseñor-Mora ^b, J.J. Pérez-Bueno ^c, L.M. Apatiga ^d, Vicente Amigó Borrás ^e

^a Centro de Investigaciones y de Estudios Avanzados del I.P.N. Unidad Querétaro, Querétaro, Querétaro, C.P.76230, Mexico

^b Universidad de Guanajuato, Campus Celaya-Salvatierra, Celaya, Guanajuato, C.P.38060, Mexico

^c Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, San Fandila, Pedro Escobedo, Querétaro, Mexico

^d Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, UNAM, A.P.1-1010, Querétaro, Mexico

^e Instituto de Tecnología de Materiales, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera, C.P.46022, Valencia, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 September 2010

Accepted 5 December 2010

Available online xxxx

Keywords:

Geopolymer

Metakaolin

Optical properties

Aluminosilicate

Photoluminescent

ABSTRACT

In the present paper, the optical characterization of a geopolymer synthesized at three different temperatures (40, 60 and 90 °C) is described. The results were correlated to the porosity fraction in order to obtain a photoluminescent geopolymer.

A two-flux model was employed to relate the fraction of light absorbed, reemitted and transmitted by a representative layer of geopolymer. Porosity was measured by nitrogen adsorption and correlated with the optical properties to determine the fraction of UV/Vis light transmitted through the samples. It was found that the geopolymer synthesis temperature and the incident wavelength greatly affect the fraction of light transmitted by the samples.

The UV/Vis spectrum was divided into three zones according to the observed behavior. In the first zone, the difference in transmission fraction was significant; in the second zone, this difference decreased and practically vanished at the third one.

Considering the highest transmission fraction at 90 °C, a photoluminescent geopolymer with the strongest emitting peak at 469 nm was synthesized.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In 1978 Davidovits [1] coined the term geopolymer to name the amorphous aluminosilicates synthesized by chemical reaction between aluminosilicates and alkaline polysilicates. Principal raw materials for geopolymer synthesis are fly ash, slag or metakaolin; each of one producing different compression strength in the final product [2,3]. Due to their physical properties, geopolymers have received considerable attention from scientists [4]. Some of their outstanding applications are in fire protection [5], immobilization [6], and radioactive and toxic waste encapsulation [7].

Recently, and despite the lack of optical previous characterization, McKenzie [8] was successful in employing geopolymers as a color change humidity indicator. UV–Vis studies have been carried out for similar materials as aluminosilicates and zeolites [9,10], but no characterizations has been carried out for geopolymers to further investigate about their optical properties.

In the present work, it is shown how geopolymers may expand their applications to optical ones, and possibly be used as support for photoreactions of adsorbed molecules, stabilization of functional dyes and for monitoring of physical properties by fluorescence or phosphorescence of adsorbed molecules. To account for this, and as a response to the lack of optical characterization, geopolymer porosity was correlated with the reflection, transmission and absorption fraction at three different synthesis temperatures (40, 60 and 90 °C). Finally, as an application, a photoluminescent geopolymer was successfully produced and characterized optically.

2. Materials and methods

2.1. Metakaolin and chemicals

Metakaolin was purchased under the brand name of Metamax from BASF-Corporation. The metakaolin contains a small amount of anatase as impurity. The chemical composition (weight percentage) of metakaolin determined by X-ray fluorescence was: 51.556% SiO₂, 44.788% Al₂O₃, 1.612% TiO₂, 0.485% Fe₂O₃, and others. Sodium hydroxide and sodium silicate were purchased from SIDESA-Corporation México.

* Corresponding author. Tel.: +52 442 211 99 18; fax: +52 442 211 99 38.

E-mail address: ragatsi99@yahoo.com (J.R. Gasca-Tirado).

The photoluminescent crystals (pigment NGX-19) were obtained from DayGlo Color Corp. USA. It was determined by XRD and SEM that those crystals were $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7: \text{Eu}^{2+} \text{Dy}^{3+}$ with an average particle size of $2.8 \mu\text{m}$.

2.2. Metakaolin based geopolymer synthesis

Geopolymer samples were prepared by mechanically mixing stoichiometric amounts of metakaolin, sodium hydroxide, sodium silicate ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ wt. ratio: 0.31) and distilled water. The constituents were formulated to follow the molar oxide ratios: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.25$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.4883$ and $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 13.73$; forming a homogenous paste. After 15 min of mechanical mixing, the slurry was vibrated for 15 min to remove entrained air and was poured into plastic Petri dishes to form discs of 100 mm in diameter and 10 mm in height. Geopolymers were dried for 2 h at 40°C and then cured in closed vessels at 40, 60 and 90°C for 24 h. Finally, samples were cut with a diamond disc to fit into the UV/Vis spectrometer sample holder.

For the optical characterization, $550 \mu\text{m}$ thick samples (40 , 60 and 90°C) were made following the previous procedure. In this case, the slurry was poured between two microscope slides separated by $600 \mu\text{m}$ PVC slides. One of the microscope slides was previously coated with $50 \mu\text{m}$ high absorbing black paint and the other was covered with a slight layer of a water base released agent.

2.3. Photoluminescent geopolymer synthesis

Photoluminescent geopolymer was prepared by a similar procedure described above. The photoluminescent crystals were added into the geopolymer paste in a weight proportion of 20% and mixed for 10 min. The paste was vibrated for 15 min to remove entrained air and was poured into a plastic Petri dish. Finally, the sample was cured for 2 h at 40°C followed by 24 h at 90°C .

2.4. Characterization

Transmission, reflection and absorption fraction of the geopolymers were calculated through Dahm's equation [11]. Scatter reflectance for samples on black background and very thick samples were measured by a Perkin Elmer Lambda 900 UV/Vis/NIR spectrophotometer in combination with a 60 mm integrating sphere.

Porosity and pore size distribution were measured by nitrogen adsorption on a NOVA 2000e Quantachrome instruments employing

the Barret–Joyner–Halenda method of analysis. This method is based on a simplified macroscopic description of the capillary condensation process with limitations at microscopic level; this makes the method inaccurate for materials with pore sizes of 2–4 nm.

The photoluminescent geopolymer spectrum was measured with a SpectraPro-2300i spectrograph in combination with a PD471 photomultiplier, all of Action Research Corporation. The sample was previously exposed to sun light for 5 min, and 10 min later it was placed in a dark sample chamber. Data from 400 to 800 nm was collected through a computer coupled to the equipment.

3. Theory/calculations

Dahm [11] proposed a two-flux model where a function called the "Absorption/Remission function" relates the fraction of light absorbed, remitted and transmitted by a representative layer. This function is constant for any number of layers making up a sample and therefore independent of the sample thickness. The function is proportional to the ratio of what he called the apparent linear absorption (K) and remission (B) coefficients of the sample.

$$A(R,T) = \frac{([1-R]^2 - T^2)}{R} = 2K/B. \quad (1)$$

The linear absorption coefficient (K) is defined by the ratio of the absorbed light (A) divided by the sample thickness; and the linear remission coefficient (B) is given by the ratio of the remitted light (R) divided the sample thickness.

When the sample thickness is optically opaque, the fraction of light transmitted is negligible and the Absorption/Remission function is modified to give:

$$A(R_\infty, 0) = (1 - R_\infty)^2 / R_\infty. \quad (2)$$

By measuring the remission (scatter reflectance) of optically thick samples, the Absorption/Remission function is determined; and, in junction with the measurement of the same parameter but in optically thin samples on a black background, the linear absorption (K) and remission coefficient (B) are determined. By solving those coefficients; the absorbed, remitted and transmitted light of the sample can be determined for every single wave length.

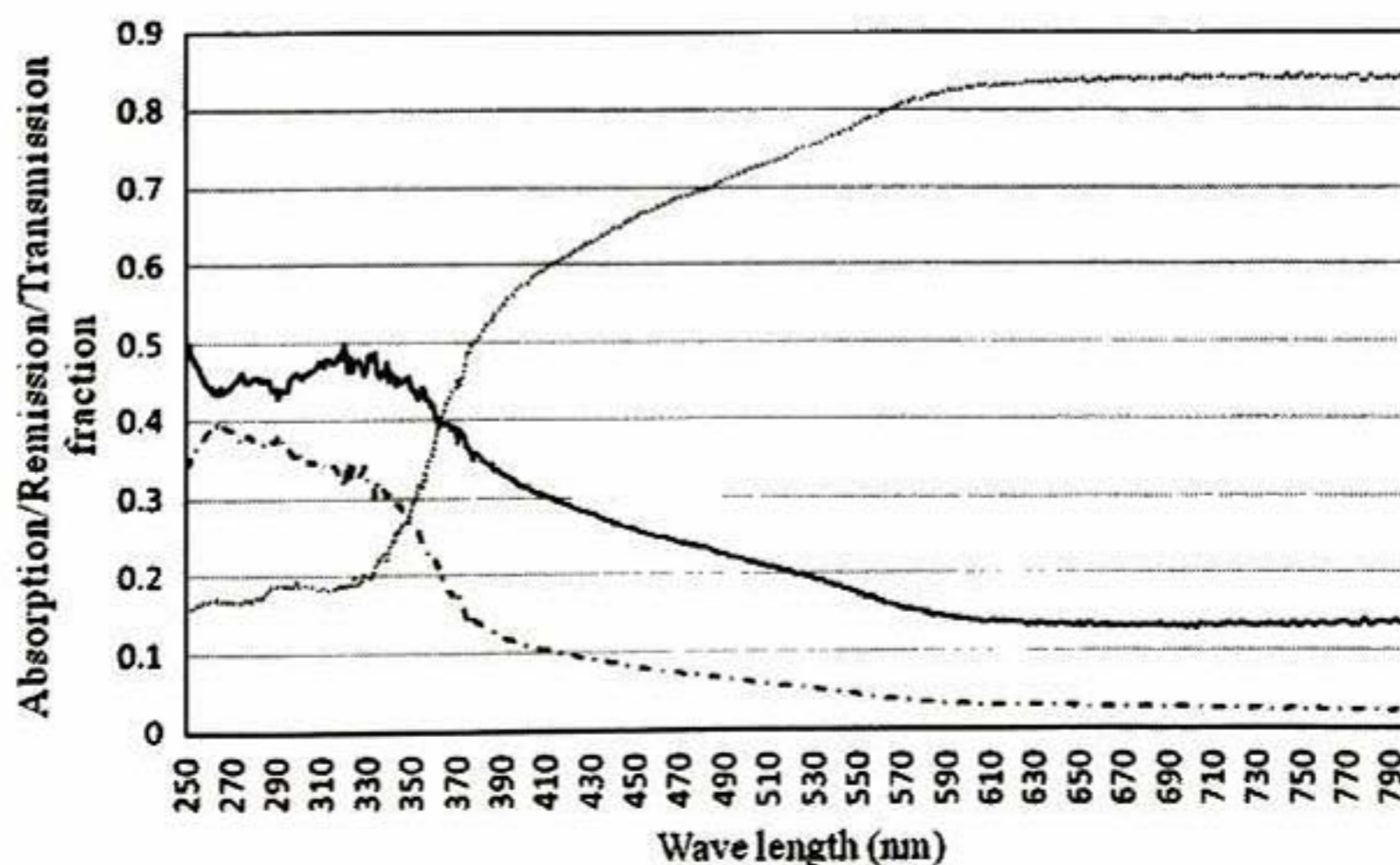


Fig. 1. 60°C -Geopolymer absorption (dash-dot line), reflection (dot line) and transmission fraction (solid line).

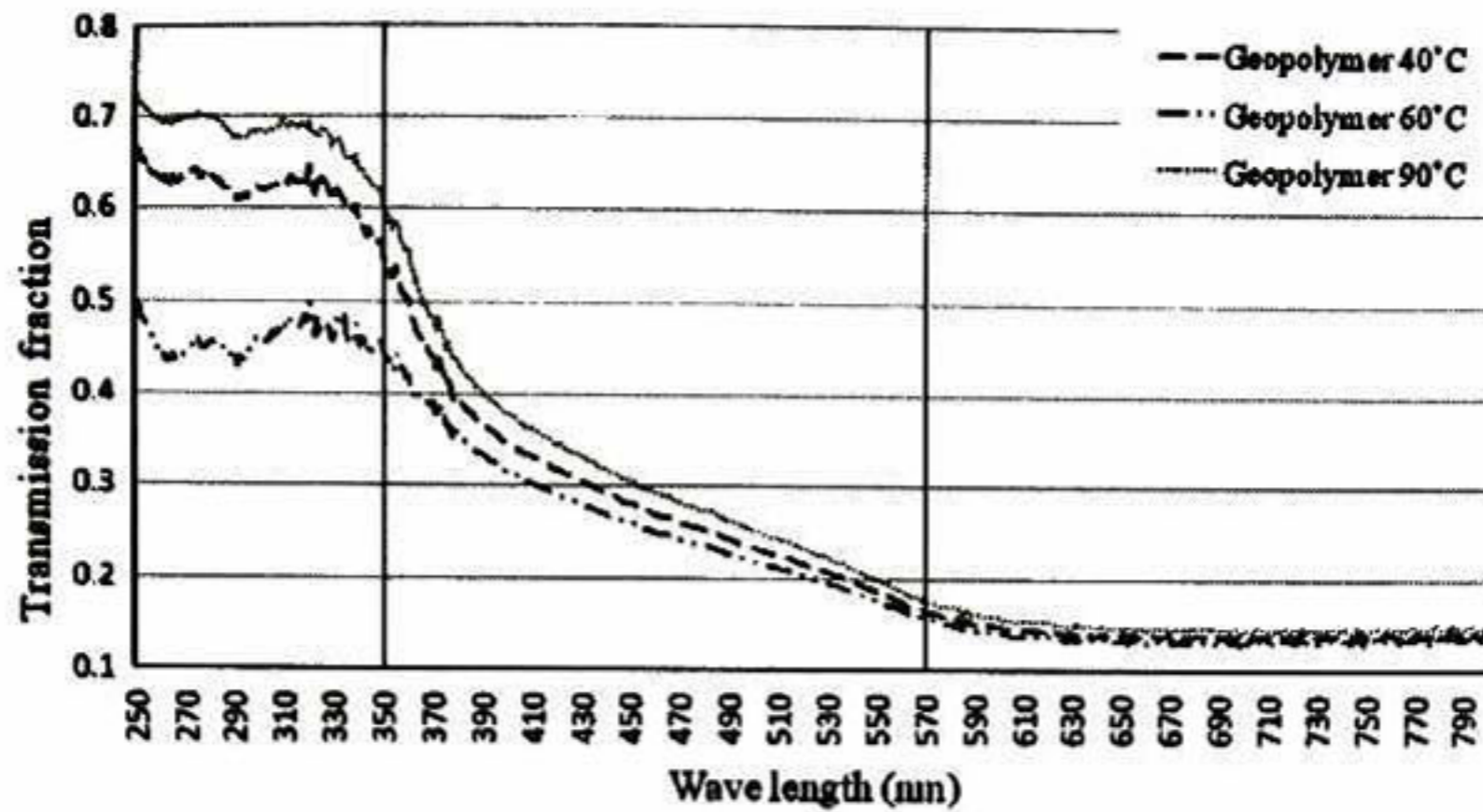


Fig. 2. Transmission fraction for a 550 μm sample of 90 °C-geopolymer (dot line), 60 °C-geopolymer (dash-dot-dot line) and 40 °C-geopolymer (dash line).

4. Results and discussion

The transmitted, reflected and absorbed light fraction determined for a 550 μm thickness sample of 60 °C-geopolymer is shown in Fig. 1. The lower the wavelength, the greater the transmission fraction; and beyond 350 nm, it decreases smoothly. By contrast, at different cured temperatures, the fraction of light transmitted through the sample thickness, changes as shown in Fig. 2. This figure evidences the greater transmission fraction achieved at 90 °C, followed by 40 and 60 °C.

In the same figure, three principal zones of transmission are depicted. First, from 250 to 350 nm, the 90 °C-geopolymer transmits 16% more than the 40 °C geopolymer, and 22% more than the one at 60 °C.

In the second zone, from 351 to 570 nm, the average transmission fraction difference reduces to 2%. In this zone, the 90 °C-geopolymer continues possessing the highest transmission fraction compared to 40 and 60 °C geopolymers. Finally, the third zone beyond the 570 nm, the transmission fraction difference vanishes. This corresponds with the highest reflectance measured, and obviously with the apparent observed color of samples.

Measured macroporosity of the three different cured temperatures geopolymers are shown in Table 1, this macroporosity fraction correlates with the fraction of light transmitted through the samples. It is believed that macroporous are more interconnected between them than micro and mesoporous, promoting then higher light transmission.

The measured emission spectrum of the photoluminescent geopolymer synthesized at 90 °C shows a strong emitting peak at 469 nm. At this wavelength, the transmission fraction calculated for

100 μm thick samples was 87%, and 22% for samples up to 600 μm . This suggests that the observed emission spectrum is produced in the very first 600 μm outer layers. The necessary excitation lights, determined by a method of measuring the band gap energy value of a semiconductor [12], were 350, 460 and 503 nm; the first one which has a high transmission fraction, can be seen in Fig. 2 which in turn ensures the excitation of the photoluminescent sites.

Finally, the photoluminescent geopolymer after sun exposure (Fig. 3) shows that those optical properties are real and can be expanded if applications are chosen to be performed at wavelengths lower than 570 nm.

5. Conclusions

Optical properties of geopolymers change with the cured temperature. This variation is due to the pore fraction generated during the synthesizing process. Macroporosity is the principal factor that modifies the amount of light transmitted through the sample, which in turn is greatly affected by wavelengths lower than 570 nm and is practically diminished beyond this. Optical applications of geopolymers must be considered to have a great performance if they are used for ultraviolet light or visible light under the 570 nm.

Table 1
Porosity fraction of geopolymers synthesized at 40, 60 and 90 °C.

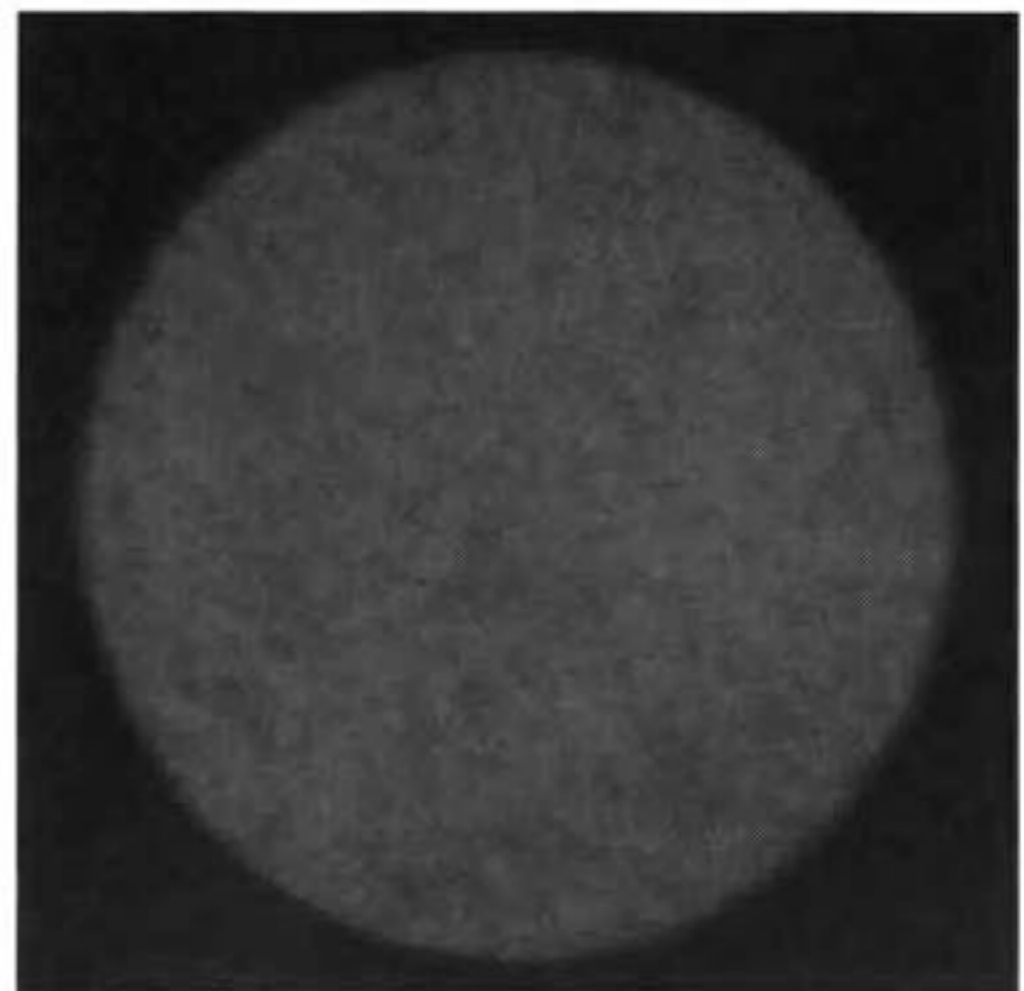
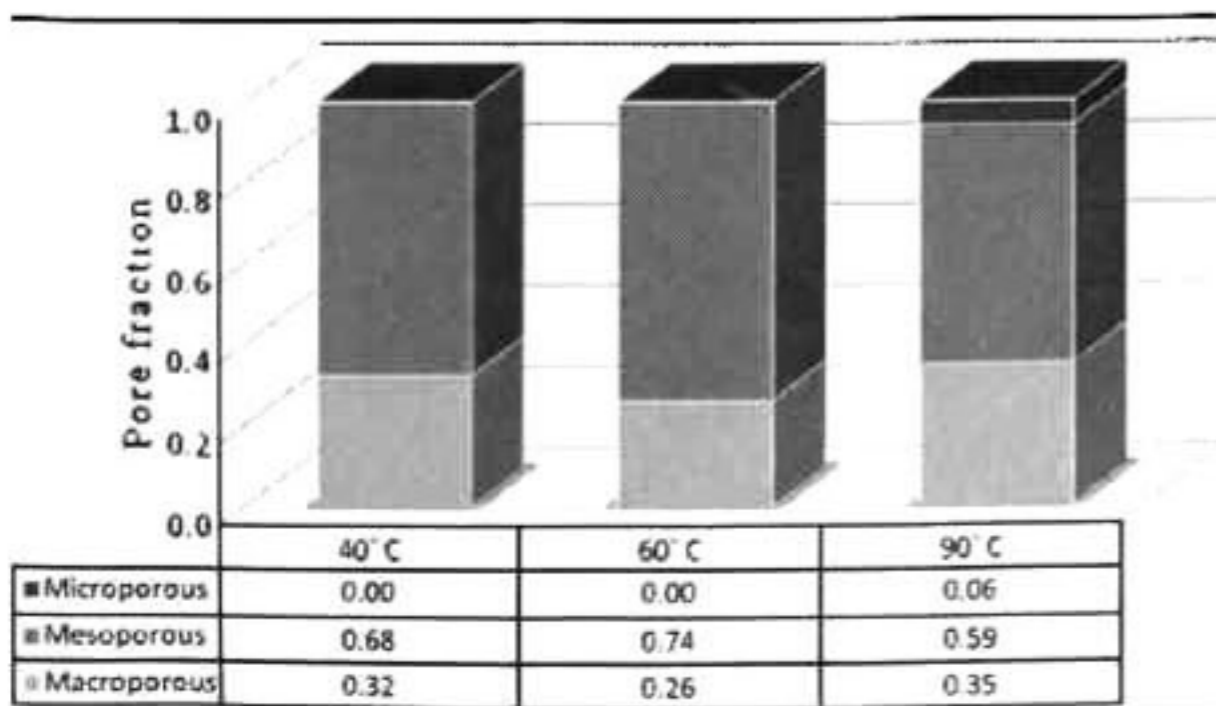


Fig. 3. Photoluminescent geopolymer in darkness.

Acknowledgements

The authors would like to thanks to David Solís from CIO, A.C. for his kind technical support.

References

- [1] Davidovits J. Geopolymers - inorganic polymeric new materials. *J Therm Anal* Aug 1991;37(8):1633–56.
- [2] Hardjito D, Wallah SE, Sumajouw DMJ, Rangan BV. On the development of fly ash-based geopolymer concrete. *ACI Mater J* Nov-Dec 2004;101(6):467–72.
- [3] Wang HL, Li HH, Yan FY. Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer. *Colloids Surf Physicochemical Eng Aspects* Oct 2005;268(1–3):1–6.
- [4] Duxson P, Fernandez-Jimenez A, Provis JL, et al. Geopolymer technology: the current state of the art. *J Mater Sci* May 2007;42(9):2917–33.
- [5] Giancaspro J, Balaguru P, Lyon R. Fire protection of flammable materials utilizing geopolymer. *SAMPE J* Sep-Oct 2004;40(5):42–9.
- [6] Zhang JG, Provis JL, Feng DW, van Deventer JSJ. Geopolymers for immobilization of Cr⁶⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺. *J Hazard Mater Sep* 2008;157(2–3):587–98.
- [7] Pereira CF, Luna Y, Querol X, Antenucci D, Vale J. Waste stabilization/solidification of an electric arc furnace dust using fly ash-based geopolymers. *Fuel* Jul 2009;88(7):1185–93.
- [8] MacKenzie KJD, O'Leary B. Inorganic polymers (geopolymers) containing acid-base indicators as possible colour-change humidity indicators. *Mater Lett* Jan 2009;63(2):230–2.
- [9] K. Klier, R. G. Herman, S. L. Hou, *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art* 1994;84:1507–1514.
- [10] Lange JP, Klier K. *Zeolites* 1994;14:462–8.
- [11] Dahm DJ, Dahm KD. Representative layer theory for diffuse reflectance. *Appl Spectrosc* Jun 1999;53(6):647–54.
- [12] Dharma J, Pisal A. Application Note: Simple Method of Measuring the Band Gap Energy Value of TiO₂ in the Powder Form using UV/Vis/NIR Spectrometer. Waltham (MA): Perkin Elmer, Inc.; 2009.



The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer

M.S. Muñiz-Villarreal ^{a,*}, A. Manzano-Ramírez ^d, S. Sampieri-Bulbarela ^a, J. Ramón Gasca-Tirado ^d, J.L. Reyes-Araiza ^a, J.C. Rubio-Ávalos ^a, J.J. Pérez-Bueno ^b, L.M. Apatiga ^c, A. Zaldivar-Cadena ^d, V. Amigó-Borrás ^e

^a Centro de Investigaciones y de Estudios Avanzados del I.P.N. Unidad Querétaro, Querétaro, Querétaro, C.P. 76230, Mexico

^b Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico Electroquímica, Querétaro, Mexico

^c Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, UNAM, A.P.1-1010, Querétaro, Mexico

^d Instituto Ingeniería Civil, UANL, Nuevo León, Mexico

^e Instituto Tecnología de Materiales, UPV, Valencia, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 March 2010

Accepted 25 December 2010

Available online xxxx

Keywords:

Geopolymerization

Metakaolin

Compressive strength

ABSTRACT

This paper describes the effect of different curing temperatures on the geopolymerization process, physical, mechanical and optical properties of a metakaolin-based geopolymer activated by alkali. The influence of different curing temperatures (within the range 30 to 90 °C) was studied systematically by means of differential scanning calorimetry (DSC), SEM, UV/Vis Spectrophotometry, Leaching analysis and Brunauer–Emmet–Teller method (BET). The results showed the existence of an optimum temperature at which the geopolymer presents the best physical and mechanical properties. The geopolymers cured at 30 and 90 °C presented high porosity, and were translucent to the Visible light, which makes possible to tailor this inorganic polymers for optical and photocatalytic applications.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Geopolymer is a broadly termed “inorganic polymer” [1,2]. In the synthesis of alkali-metakaolin system the geopolymerization stages can be supposed: (1) deconstruction (dissolution of metakaolin in alkaline solution), (2) polymerization of alumina/silica-hydroxy species and oligomers, and (3) stabilization, small gels formed are probably transformed into large networks through reorganization [3].

A supersaturated aluminosilicate solution (SAS) is created by dissolution [4] and the time for SAS to form a continuous gel varies considerably with raw materials, silica/alumina ratio and synthesis conditions [5–8]. Moreover, Geopolymers have received considerable attention [9–14], because of their low cost, excellent mechanical and physical properties, low energy consumption and reduced “greenhouse emissions” at the elaboration process. Therefore, the understanding of geopolymerization process can provide the key to control several factors such as the degree of polymerization, porosity along mechanical properties of geopolymers so that they may be tailored for specific applications. Besides, the most critical element of geopolymerization that has been briefly explored is the transformation from liquid precursor to

“solid” gel [13]. The majority of the literature about geopolymers deals with product characterization [4,6,7,9–11], and less effort has been made to understand the geopolymerization mechanism [3,5,14] leading to obtain a final specific characteristics of the geopolymer e.g. lightweight or dense and sound matrixes. Few reports [4,5,14] deal with the relationship between synthesis temperature and the kinetics of geopolymerization and its influence on physical and mechanical properties, along with lack of any qualitative or semi-quantitative description on the effect of unreacted raw material on those properties. In the present work the kinetics of geopolymerization of alkali-metakaolin system and the effect of a range of synthesis temperatures as well as the amount of total unreacted silicon on the physical and mechanical properties are investigated. Findings reported in this article would help to understand how the physical and mechanical properties of geopolymer materials can be tailored.

2. Materials and methods

Geopolymer samples were prepared by mechanically mixing distilled water, sodium hydroxide, sodium silicate (Na₂O/SiO₂ wt ratio: 0.31, SIDESA Corporation), and stoichiometric amounts of metakaolin (BASF Corporation) with molar ratio of Si/Al = 1, surface area 13.0 cm²/g and mean particle size of 1.2 μm. Samples were formulated with molar oxide ratios: SiO₂/Al₂O₃ = 3.3, Na₂O/

* Corresponding author. Tel.: +52 442 211 99 18; fax: +52 442 211 99 38.
E-mail address: masocorro1@hotmail.com (M.S. Muñiz-Villarreal).

$\text{SiO}_2 = 0.25$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.4883$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 13.73$. To remove entrained air, the samples were vibrated for 15 min and finally were transferred to cylindrical moulds covered with a film to prevent moisture loss. The geopolymer was cured in a laboratory oven in two steps: first, dried at 40°C for 2 h, to prevent cracking due to an abrupt loss of water [1], second step, cured at $30, 40, 50, 60, 75$ and 90°C for 24 h, to develop mechanical properties.

The heat evolution of each geopolymer was determined for the isothermal experiments. Measurements were performed on a Mettler Toledo DSC822E (2 g of metakaolin were mixed with 3.2 ml of sodium silicate solution). For the calculation of the total heat evolution a straight baseline was used.

Porosity and pore size distribution were measured with a NOVA 2000e, Quantachrome-instruments, employing the BET method. SEM was performed to study the morphology of geopolymers cured at $30, 60$ and 90°C . Scatter transmittance of geopolymer cured at $30, 60$ and 90°C were measured with a Perkin Elmer UV/Vis/NIR spectrophotometer in combination with an integrating sphere. Samples were cut

to fit into the sample holder and wavelength was set to sweep the sample from 400 to 800 nm.

Ultimate compressive strength was determined according to standard ASTM C 733, using an universal testing machine (Tinius Olsen) with a capacity of 300 kN. Fifteen samples were tested. The mechanical strength of the samples was tested at the age of 7 day after casting. After this time, in the present work and elsewhere [7,8] the variation in compressive strength is not significant.

The amount of total unreacted silicon, NRS, (within metakaolin and sodium silicate) was determined on samples cured at $30, 60$ and 90°C . Each sample was ground and mixed with 12.5 g of geopolymer with 250 mL of KOH solution 2 M, to leach all the NRS. This procedure is similar to the one usually used to stop hydration in cements and was carried out at room temperature for 12 h, the time required to completely desegregate the sample. At the designated time intervals, 10 mL of the suspension were collected, centrifuged and filter to remove the remaining solids in the supernatant solution. The leached solution was used to analyze the Si compositions with a Perkin Elmer 3000 Inductively Coupled Plasma.

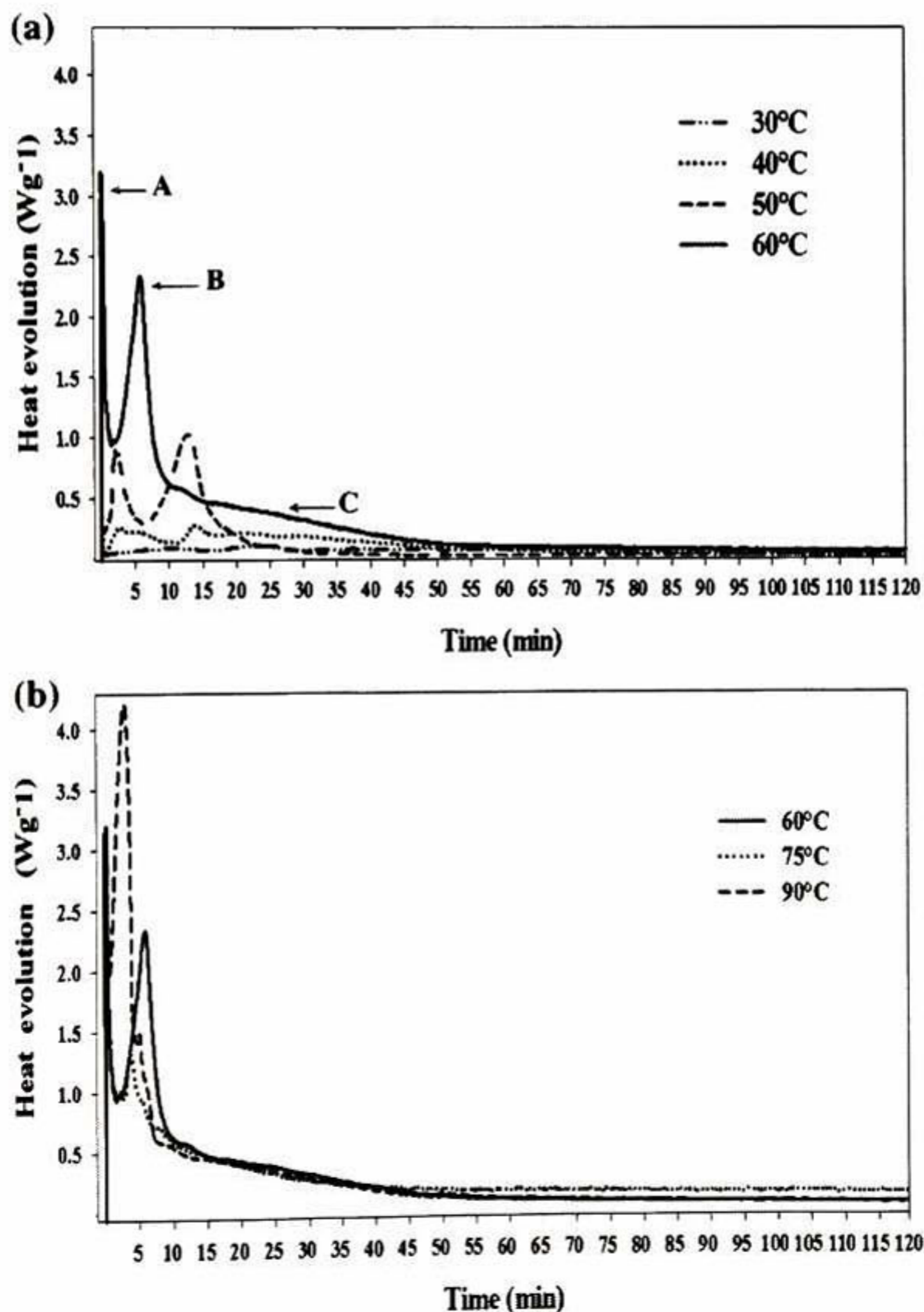


Fig. 1. Calorimetric results at different curing temperatures, (a) $30, 40, 50$ and 60°C (b) $60, 75$ and 90°C .

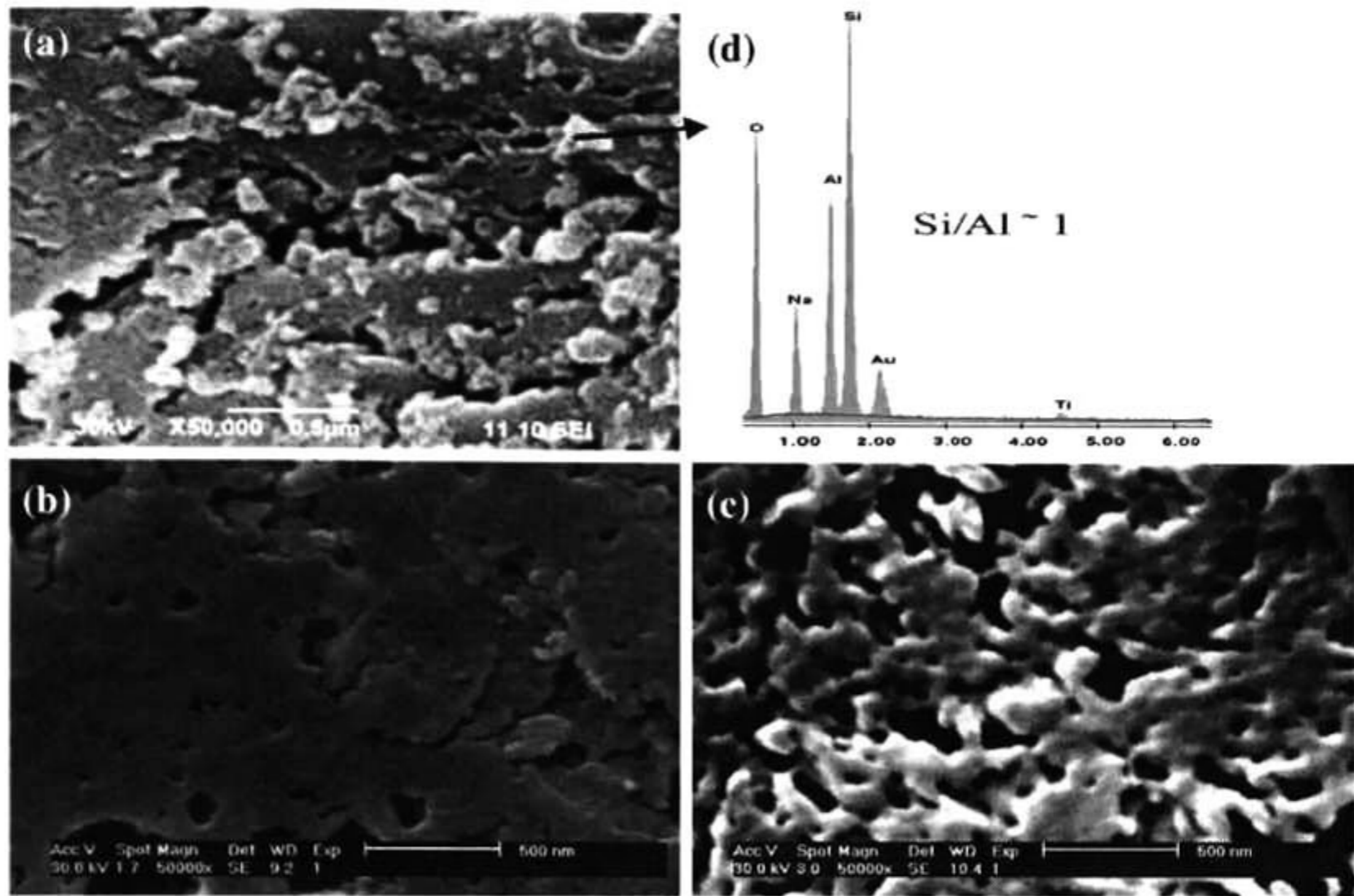


Fig. 2. SEM micrographs of the metakaolin-based geopolymer at curing temperatures of: a) 30 °C, b) 60 °C and c) 90 °C and (d) EDX analysis.

3. Results and discussion

3.1. Effect of curing temperature on geopolymerization process

DSC measurements were carried out at temperatures of 30, 40, 50, 60, 75 and 90 °C, Fig. 1(a). In general, the calorimetric curves show three peaks: peak A, the heat is evolved in a relatively short period of time, a dissolution of the solid metakaolin in the strong alkaline aqueous solution takes place; peak B a second exothermic reaction occurred suggesting the breaking down of metakaolin particles with the formation of oligomeric species in the aqueous phase in combination with the formation of few alumina/silica-hydroxy species [3,15]; peak C which is a small contribution of heat evolution (attributable to the polymerization/condensation reactions), implies that the process goes into a thermally steady stage and the large network consolidation [3,14]. Hence, it is qualitatively observed, how at 30, 40 and 50 °C at the first and second peak (Fig. 1(a)) the heat evolved is too short, meaning that the dissolution and the formation of hydroxy species and oligomers is not complete or inefficient while at 75 and 90 °C (Fig. 1(b)), the extent of the first and second peak is shortened suggesting that the time needed to break the metakaolin particles and to form the oligomer and alumina/silica-hydroxy species

is not enough. As a result of these, in both cases the polymerization or condensation reaction is not well established (since the reaction time appeared to be shortened), leading to low values of compressive strength. In addition, at 90 °C it is believed that the exothermic reactions would cause the losing of water more rapidly leading to the formation of micro-cavities which cause an increase in porosity, Fig. 2(c), hence lightweight products could be designed for specific applications.

On the other hand, the total heat evolution (after curing at 40 °C temperatures, the geopolymerization process can take place) decreases as the curing temperature increases, Table 1, implying

Table 1
The effect of curing temperature on compressive strength.

Reference		Property		
Step1	Step 2	Porosity (ccg ⁻¹)	Total heat evolution (Jg ⁻¹)	Compressive strength (MPa)
2 h, 40 °C	30 °C	0.2251 ± 0.001	497.07	7.032 ± 1.009
2 h, 40 °C	40 °C	0.2244 ± 0.005	1267.79	8.553 ± 1.326
2 h, 40 °C	50 °C	0.2038 ± 0.013	1414.58	11.771 ± 0.096
2 h, 40 °C	60 °C	0.1651 ± 0.020	1796.50	17.867 ± 1.009
2 h, 40 °C	75 °C	0.1710 ± 0.008	1480.82	13.771 ± 1.326
2 h, 40 °C	90 °C	0.1821 ± 0.002	1149.59	13.130 ± 0.496

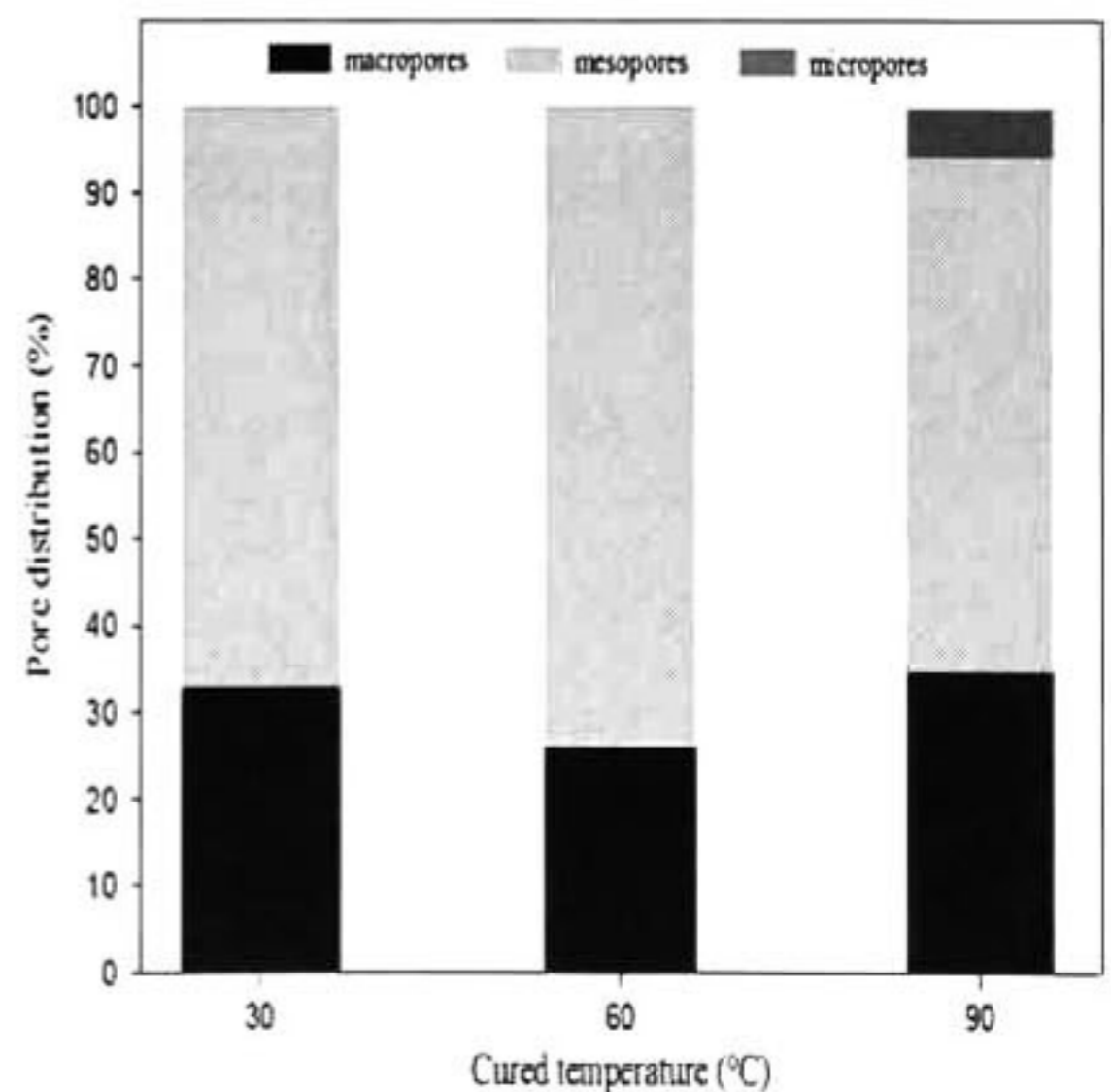


Fig. 3. Pore distribution of metakaolin-based geopolymer based cured at 30, 60 and 90 °C.

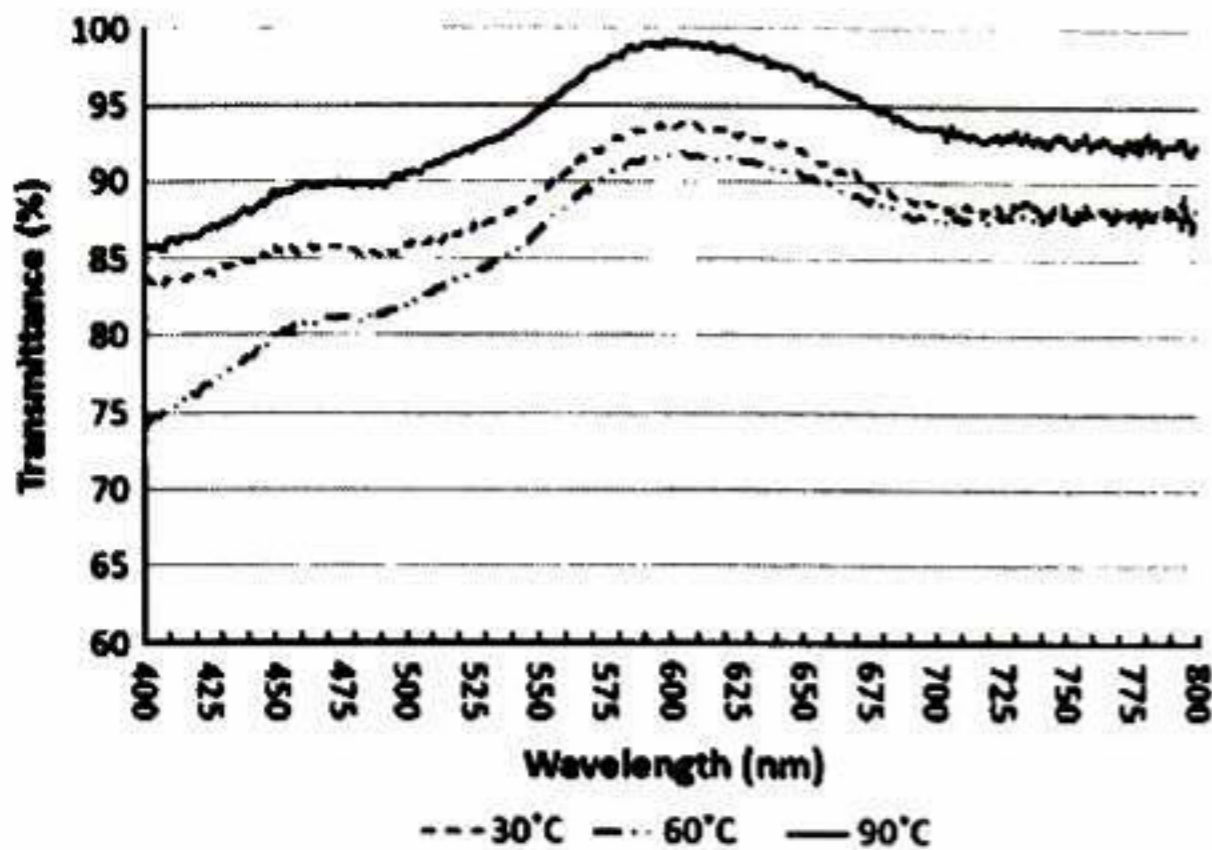


Fig. 4. Scatter Transmittance percent of geopolymers cured at 30, 60 and 90 °C.

that the geopolymerization extent is shorter. Nevertheless, at 60 °C the total heat evolved was the highest, 1796 J/g, which means that the stages or events in the geopolymerization process had occurred in a favorable manner. As a result of this, a more sound material is obtained with the highest compressive strength, Fig. 2(b) and Table 1.

3.2. Effect of curing temperature on porosity, total unreacted silicon and optical properties

Fig. 3 shows the pore size distribution according to IUPAC, Cioffi R. et al. [5]. The samples obtained at 60 °C have the minimum amount of macropores with the largest amount of mesopores. As a result of this, the compressive strength of the metakaolin-based geopolymer (Table 1) is strongly dependent on the size of porosity which in turn is the result of the geopolymerization process condition.

The mass percent of NRS at 30, 60 and 90 °C was: 51, 43 and 54, respectively. Hence, the high amount of NRS at 30 and 90 °C can be related to an inefficient dissolution and formation of hydroxy species and oligomers, therefore the polymerization or condensation reaction could not be established properly leading to low compressive strength and high porosity, Table 1. These may be ascribed to the fact that at 90 °C the reaction kinetics is high while the reaction time between surface layer of metakaolin and sodium silicate solution is long. It is believed that a large number of species Si^{4+} and Al^{3+} are formed and gelled quickly covering the surface of metakaolin, preventing their subsequent deconstruction. However, at 30 °C the reaction kinetics is very slow, Fig. 1(a), with a low absorption of the sodium silicate solution on the surface of the metakaolin (low dissolution of

metakaolin), besides, the entrapped water in pores prevents both gel and network formation, promoting the higher amount of macroporosity. In addition, unreacted metakaolin, Fig. 2(a) and (d), is a weak face which is expected to act as a point defect in the structure, intensifying locally the stress and precipitating failure [13]. Finally at 60 °C, the lowest porosity and NRS with highest compressive strength were obtained. However, geopolymers with high porosity, 30 and 90 °C, are translucent to the Visible light, Fig. 4, which open the possibility to tailor this inorganic polymers for optical and photocatalytic applications.

4. Conclusions

By using the isothermal calorimetric technique it was possible to identify the geopolymerization process of an alkali-metakaolin system at different curing temperatures. It was observed the existence of an optimum curing temperature, 60 °C to obtain the best geopolymerization process. This fact was reinforced by leaching analysis carried out on these inorganic geopolymers. As a result of this, the geopolymer obtained at this temperature exhibited the best physical and mechanical properties. The information gained contributes to a better understanding of the geopolymerization process and opens the possibility to design the synthesis of this kind of geopolymers for specific applications.

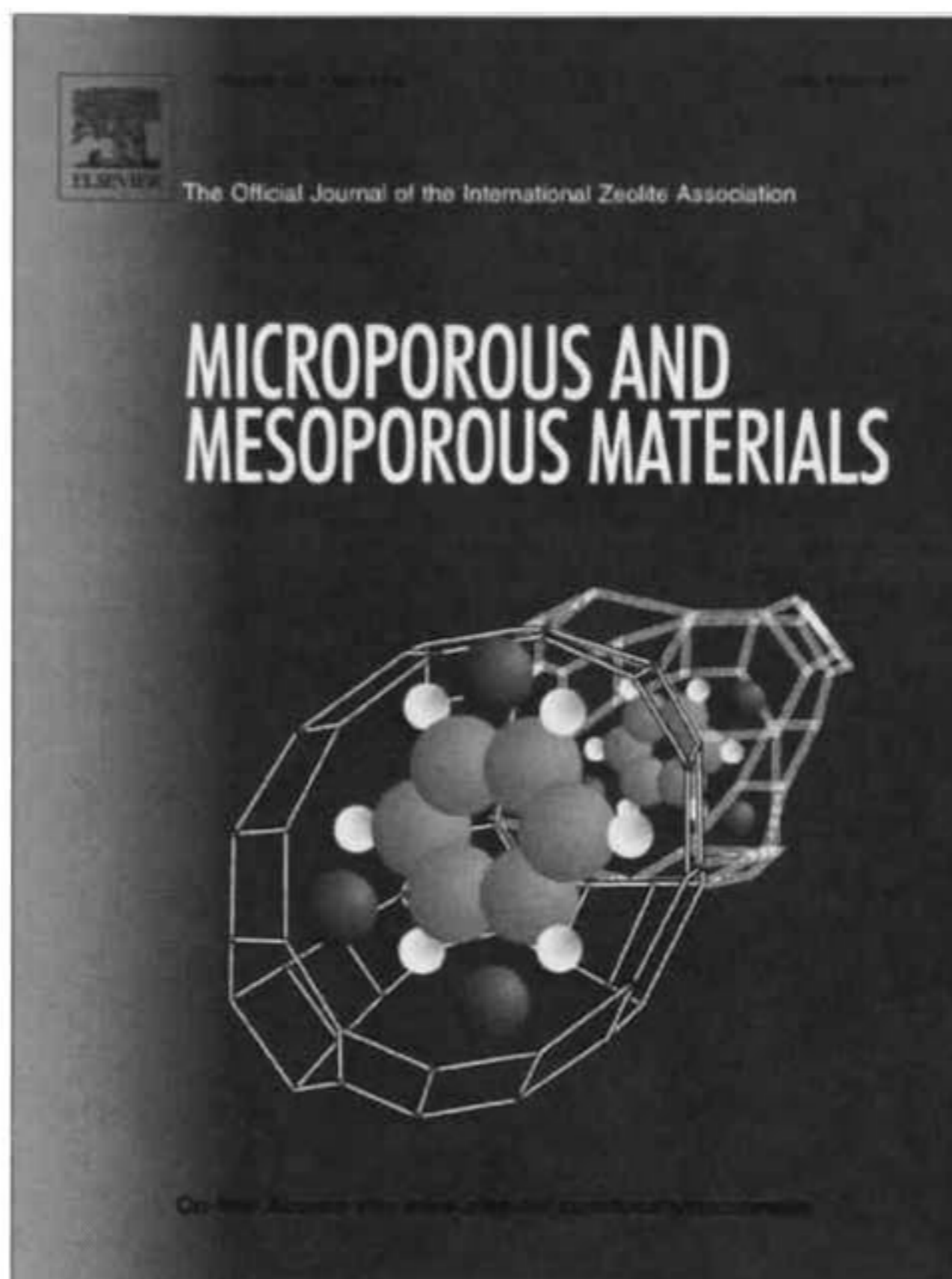
Acknowledgements

Muñiz-Villarreal M.S. wants to thank CONACYT for scholarship, and Maria-Carmen Delgado, Eleazar-Urbina and Martín-Adelaido Landaverde for their technical assistance.

References

- [1] Davidovits J. Chemistry of Geopolymeric Systems Terminology. Proceedings of Geopolymer, International Conference, France; 1999.
- [2] Barbosa VFF, MacKenzie KJD. Mater Res Bull 2003;38(2):319–31.
- [3] Xiao Y, Zhang Z, Zhu H, Chen Y. Thermochim Acta 2009;493:49–54.
- [4] Aiello R, Crea F, Nastro A, Subotiae B, Testa F. Zeolites 1991;11(8):767–75.
- [5] Cioffi R, Maffucci L, Santero L. Resour Conserv Recy 2003;40:27–38.
- [6] Perera DS, Uchida O, Vance ER, Finnie KS. J Mater Sci 2007;42:3099–106.
- [7] Wang H, Li H, Yan F. Colloids Surf A 2005;268:1–6.
- [8] Steveson M, Sageo-Crensil K. J Mater Sci 2005;40:2023–36.
- [9] De Silva P, Sageo-Crensil K, Sirivivatnanon V. Cem Concr Res 2007;37:512–8.
- [10] Davidovits J. J Therm Anal 1991;37:1633–56.
- [11] Rowles M, Connor BO. Mater Chem 2003;13:1161–5.
- [12] Granizo ML, Blanco-Varela MT, Palomo A. J Mater Sci 2000;35:6309–15.
- [13] Duxson P, Provis JL, Lukey GC, Mallicoat SW, Kriven WM, Jannie SJ, et al. Colloids Surf A 2005;269:47–58.
- [14] Dimas D, Giannopoulou L, Papias D. J Mater Sci 2009;44:3719–30.
- [15] Wen L, Sageo-Crensil K. J Mater Sci 2007;42:2997–3006.

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Microporous and Mesoporous Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/micromeso

Incorporation of photoactive TiO₂ in an aluminosilicate inorganic polymer by ion exchange

J.R. Gasca-Tirado^{a,*}, A. Manzano-Ramírez^a, Carlos Villaseñor-Mora^b, M.S. Muñoz-Villarreal^a, A.A. Zaldivar-Cadena^c, J.C. Rubio-Ávalos^d, Vicente Amigó Borrás^e, Rufino Nava Mendoza^f

^a Centro de Investigaciones y de Estudios Avanzados del I.P.N. Unidad Querétaro, Querétaro, Querétaro C.P. 76230, Mexico

^b Universidad de Guanajuato, Campus León, León Guanajuato C.P. 37150, Mexico

^c Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Civil, Departamento de Ecomateriales y Energía, Av. Fidel Velásquez y Av. Universidad S/N. Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León C.P. 66450, Mexico

^d Faculty of Civil Engineering, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán C.P. 58000, Mexico

^e Instituto de Tecnología de Materiales, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera, s/n. C.P. 46022 Valencia, Spain

^f División de Investigación y Posgrado, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro (UAQ), Cerro de las Campanas s/n, 76010 Querétaro, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 July 2011

Received in revised form 25 October 2011

Accepted 16 November 2011

Available online 23 November 2011

Keywords:

Ion exchange

Porosity

Optical properties

Geopolymer

TiO₂

ABSTRACT

In the present paper, it is described a procedure to ion exchange in an aluminosilicate inorganic polymer (geopolymer) in order to incorporate photoactive TiO₂. Metakaolin base geopolymers synthesized at 40 and 90 °C were chosen to be ion-exchanged with a solutions of (NH₄)₂ TiO (C₂O₄)₂-H₂O with and without previous treatment with NH₄Cl. The final geopolymers were characterized by SEM, FT-IR, Raman, XRD, BET, UV/Vis spectroscopy and fluorescence. It was confirmed that ion-exchange method incorporated anatase TiO₂ particles inside the geopolymer, affecting the geopolymers bond vibration modes of the AlO₄-SiO₄ framework. The observed blue shift in the UV/Vis spectra, suggest that those TiO₂ nanoparticles grew inside the micropores of the geopolymer producing quantum size effects. The photoactivity of such particles was determined by means of photoluminescent spectra and bleaching of methylene blue (MB), which confirms the potential applications of ion-exchanged geopolymers (IEGs) for photocatalytic purposes.

© 2011 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Geopolymers are environmental friendly materials with low energy consumption and reduced "greenhouse" emissions [1], they are amorphous aluminosilicates used in fire protection [2], immobilization [3], radioactive and toxic waste encapsulation [4], color change humidity indicators and recently as support for catalytic materials [5]. They are synthesized at low temperatures by chemical reaction between aluminosilicates and alkaline polysilicates [1] to produce a negative charged network balanced by positive ions (Na⁺, K⁺, Li⁺).

Because of their chemical composition, they can be considered as analogues of zeolites with an amorphous structure [6,7] and with the same possible potential applications; suggesting, they can be functionalized as zeolites for the reduction of NO [8], CO₂ [9], and methyl blue degradation [10] for instance.

Recently, O'Connor et al. [11] reported an ion-exchange method for replacing the charge-balancing cations in geopolymers with a range of other cations. This method is similar to the one reported

in 1992 by Liu et al. [12] to incorporate TiO₂ in Y-zeolite. Afterwards, Yamashita et al. [13] found that this ion-exchanged zeolite was useful for the decomposition of NO into N₂.

In the present work it is described the incorporation of photoactive TiO₂ into a geopolymer by ion exchange. Geopolymers synthesized at 40 and 90 °C were chosen to be ion-exchanged with a solutions of (NH₄)₂ TiO (C₂O₄)₂-H₂O with and without previous treatment with NH₄Cl. The samples were characterized by SEM, FT-IR, Raman, XRD, UV/Vis spectroscopy and fluorescence to determine the effects of the chemical modification on the aluminosilicate polymer. Finally the photoactivity of the TiO₂ particles was confirmed by means of the bleaching of MB.

2. Material and methods

2.1. Materials

Metakaolin was purchased under the brand name of Metamax from BASF-Corporation. Sodium hydroxide and sodium silicate were purchased from SIDESA-Corporation, Mexico. Methylene blue, ammonium chloride NH₄Cl and ammonium titanyl oxalate monohydrate (NH₄)₂ TiO (C₂O₄)₂-H₂O were obtained from Sigma-Aldrich and used as received.

* Corresponding author.

E-mail address: ragatsi99@yahoo.com (J.R. Gasca-Tirado).

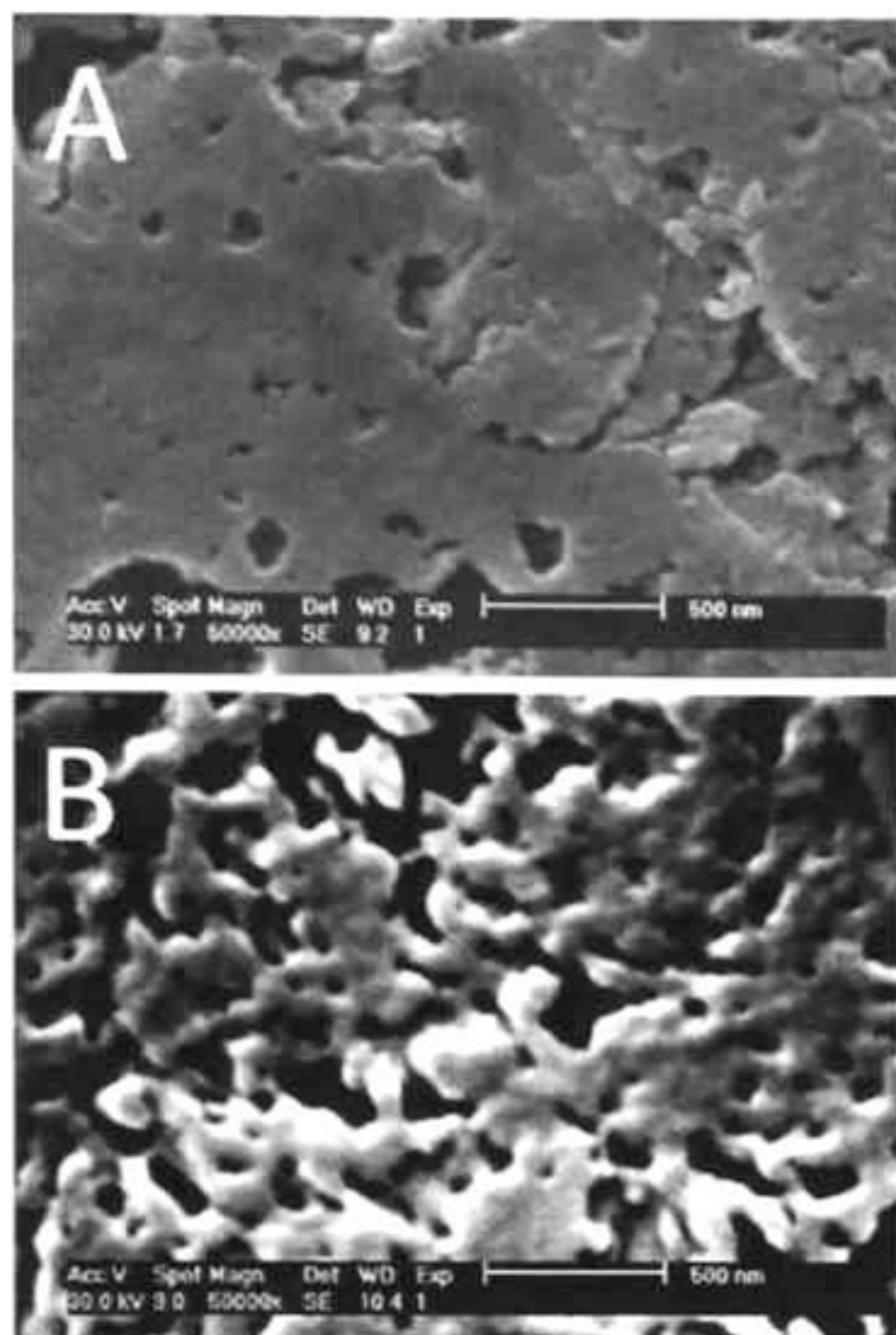


Fig. 1. SEM micrographs of geopolymers synthesized at 40 °C (A) and 90 °C (B).

2.2. Geopolymer preparation

Geopolymer samples cured at 40 and 90 °C were chosen to be functionalized [14]. They were prepared by mechanically mixing stoichiometric amounts of metakaolin, sodium hydroxide, distilled water and sodium silicate ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ wt. ratio: 0.31). A mechanical mixing followed by 15 min of vibration, produced a homogenous slurry that was poured into a plastic Petri dish. The mixture constituents were formulated to follow the molar oxide ratios: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.25$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.4883$ and $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 13.73$.

The slurry was dried for 2 h at 40 °C and cured in a laboratory oven at 40 and 90 °C for 24 h. After cooling, geopolymers were obtained, and cut with a diamond disc to produce samples of 1.0371 ± 0.059 g weight.

2.3. Ion-exchanged geopolymer (IEG) preparation

IEG were prepared by two different pathways. In the first one, the geopolymers were treated during 12 h with a solution of NH_4Cl 0.29 M. After this time, the samples were rinsed several times with de-ionized water in order to remove any traces of ions in the samples. The samples were then allowed to dry at ambient temperature for 1 day and they were ion-exchanged with an aqueous solution of $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 3.6E–4 M afterwards. The samples, labeled as 40 NH_4 and 90 NH_4 (40 and 90 according to the synthesis temperature), were removed from the solution, washed several times with de-ionized water and finally dried for 1 week at ambient temperature.

In the second pathway, the treatment with ammonium chloride was omitted, and the samples were directly ion-exchanged with

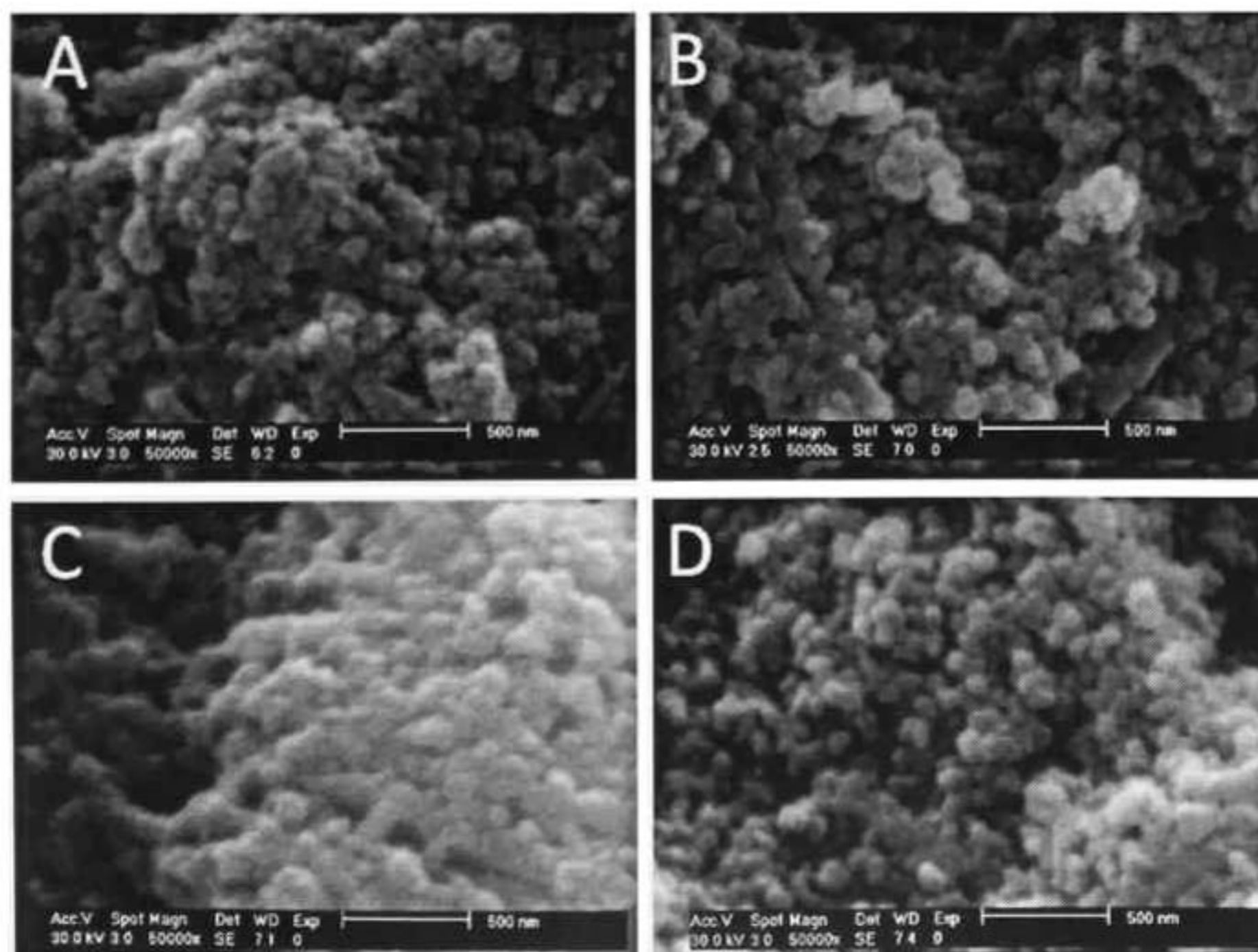


Fig. 2. SEM micrographs of ion-exchanged geopolymers: (A) 40Na, (B) 40 NH_4 , (C) 90Na and (D) 90 NH_4 .

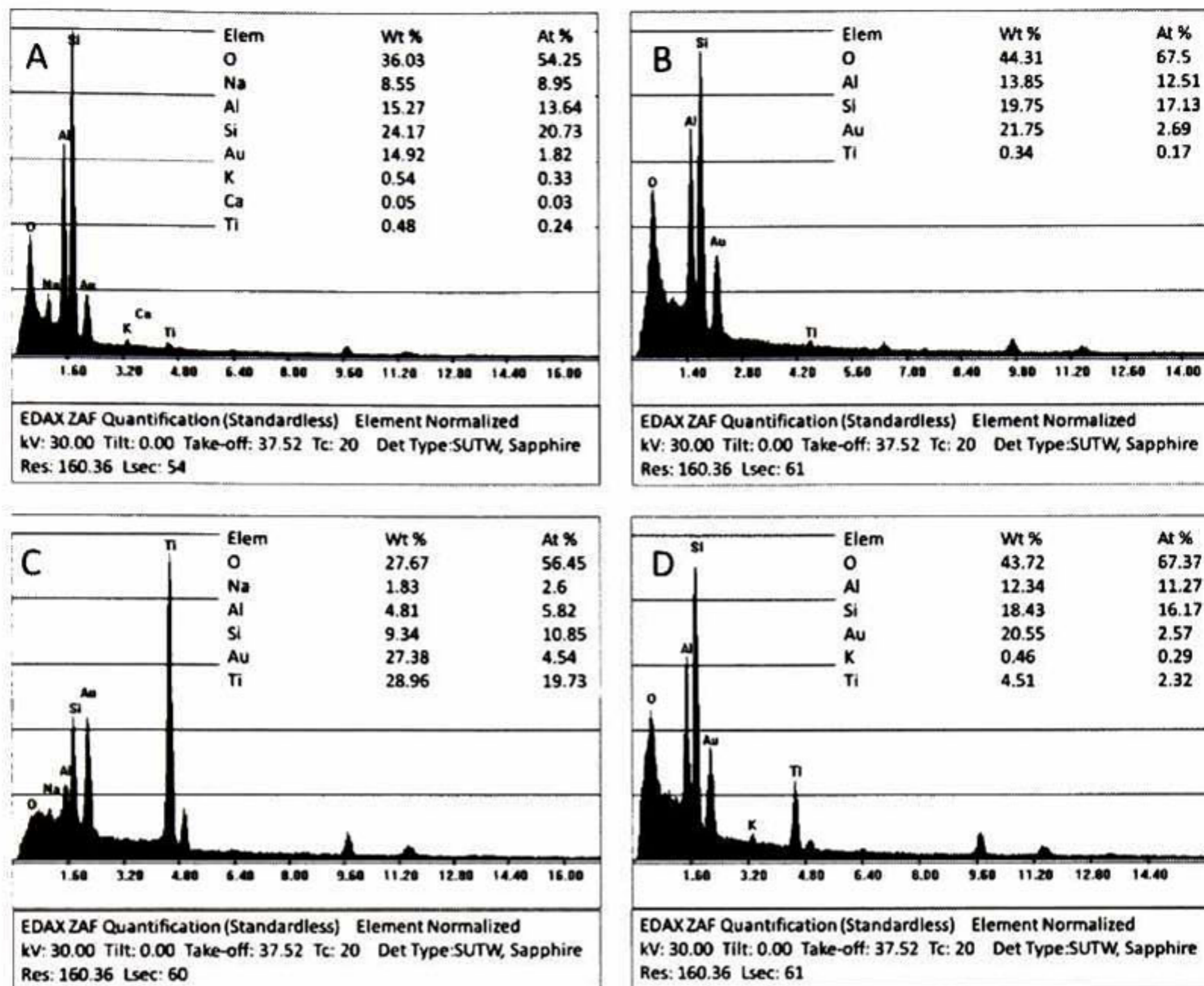


Fig. 3. EDS element quantification of ion-exchanged geopolymers: (A) 40Na, (B) 40NH₄, (C) 90Na and (D) 90NH₄.

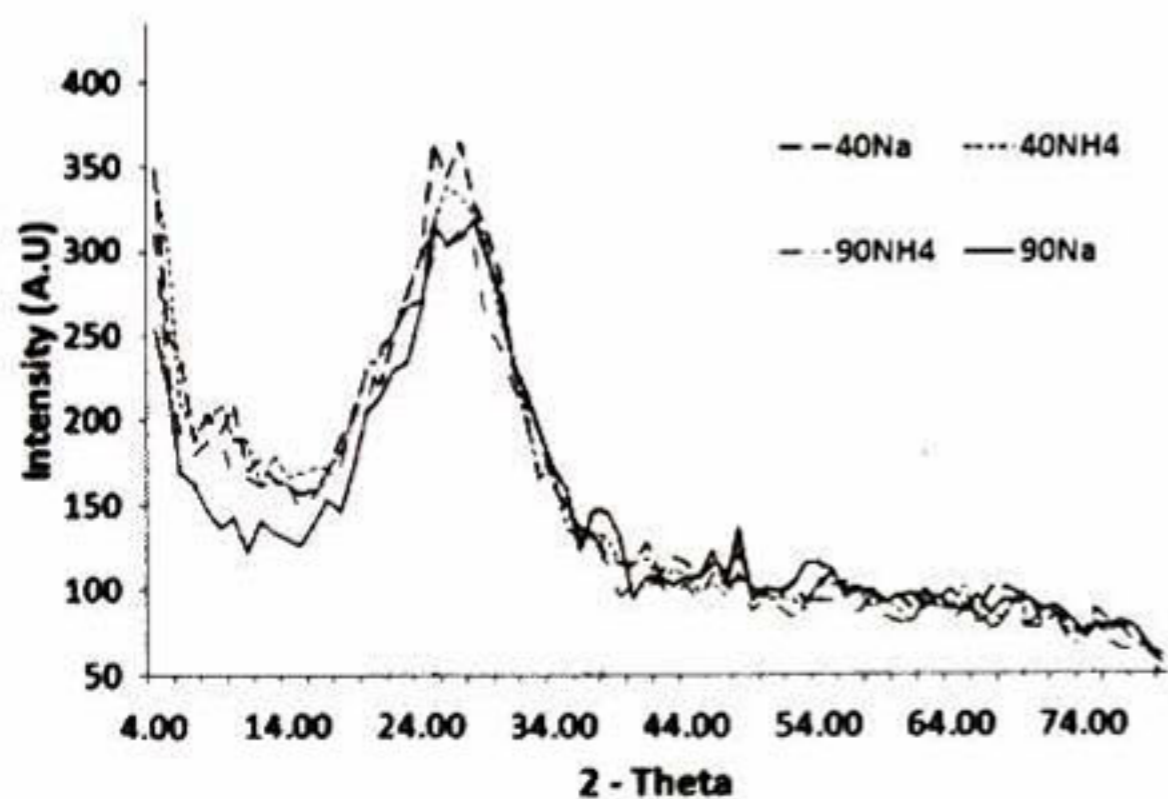


Fig. 4. XRD pattern of powdered ion-exchanged geopolymers $2\theta = 25.28^\circ, 36.95^\circ, 37.80^\circ, 38.58^\circ, 48.05^\circ, 53.89^\circ, 55.06^\circ, 62.12^\circ, 62.69^\circ, 68.76^\circ, 70.31^\circ, 74.03^\circ, 75.03^\circ$ and 76.02° .

the same solution of $(\text{NH}_4)_2 \text{TiO} (\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. The samples were dried as was described before, and labeled as 40Na and 90Na.

2.4. Characterization of ion-exchanged geopolymers

A Philips XL-30 ESEM scanning electron microscope coupled with an EDAX Energy Dispersive X-ray Microanalyser was use to

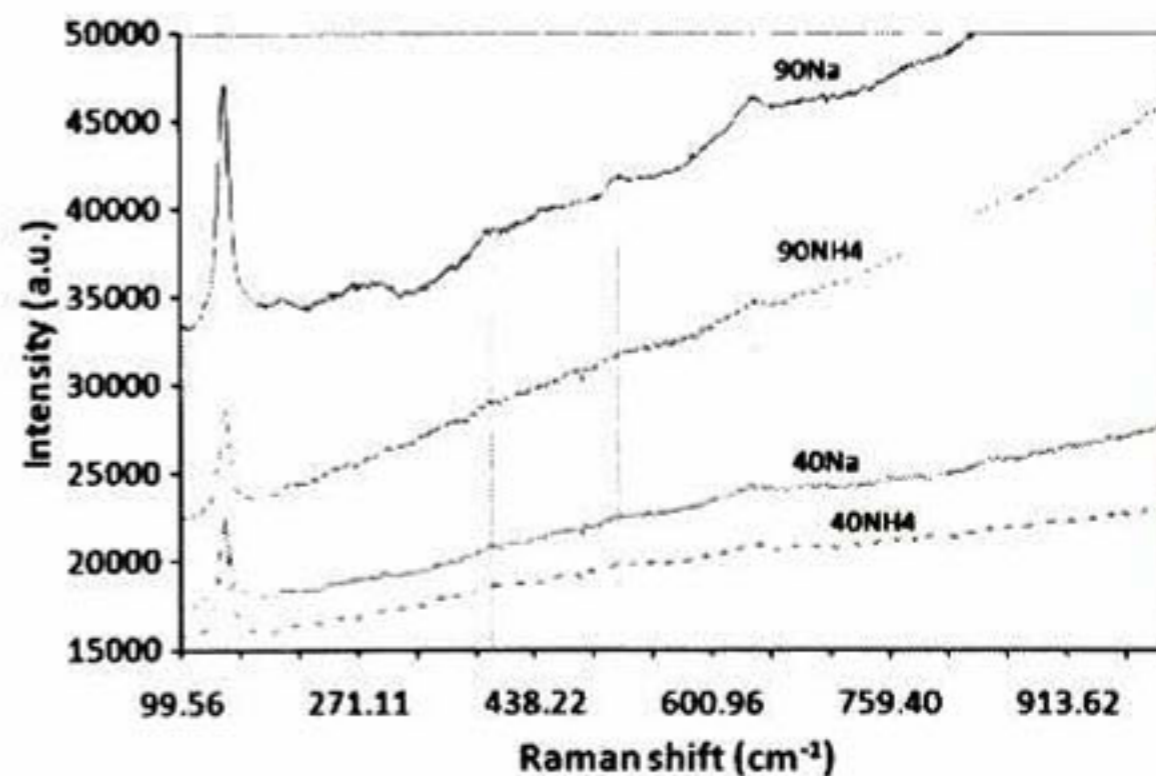


Fig. 5. Raman modes of geopolymers 40Na, 40NH₄, 90Na and 90NH₄.

analyze the geopolymer external surface. The presence of titanium dioxide was determined by a Labramh-Dilor Raman with a HeNe (632.8 nm) laser with an intensity of 20 mW; and with a Perkin-Elmer FT-IR Spectrum-GX, using the IR-KBr technique. The geopolymers chemical composition was resolved by inductive coupled plasma mass spectroscopy, and the crystalline phases of samples were obtained with a RIGAKU Ultima-IV X-ray diffractometer using Cu irradiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

Table 1
Chemical composition of geopolymers: 90Na, 90NH₄, 40Na and 40NH₄.

Sample	Fe (wt.%)	Mn (wt.%)	Si (wt.%)	Ti (wt.%)	Al (wt.%)	Mg (wt.%)	Ca (wt.%)
90Na	0.109	<0.003	21.91	1.53	14.25	0.036	0.149
90NH ₄	0.099	<0.003	21.2	0.76	14.54	0.037	0.125
40Na	0.102	<0.003	21.71	0.72	18.47	0.059	0.149
40NH ₄	0.099	<0.003	20.09	0.64	14.91	0.058	0.146

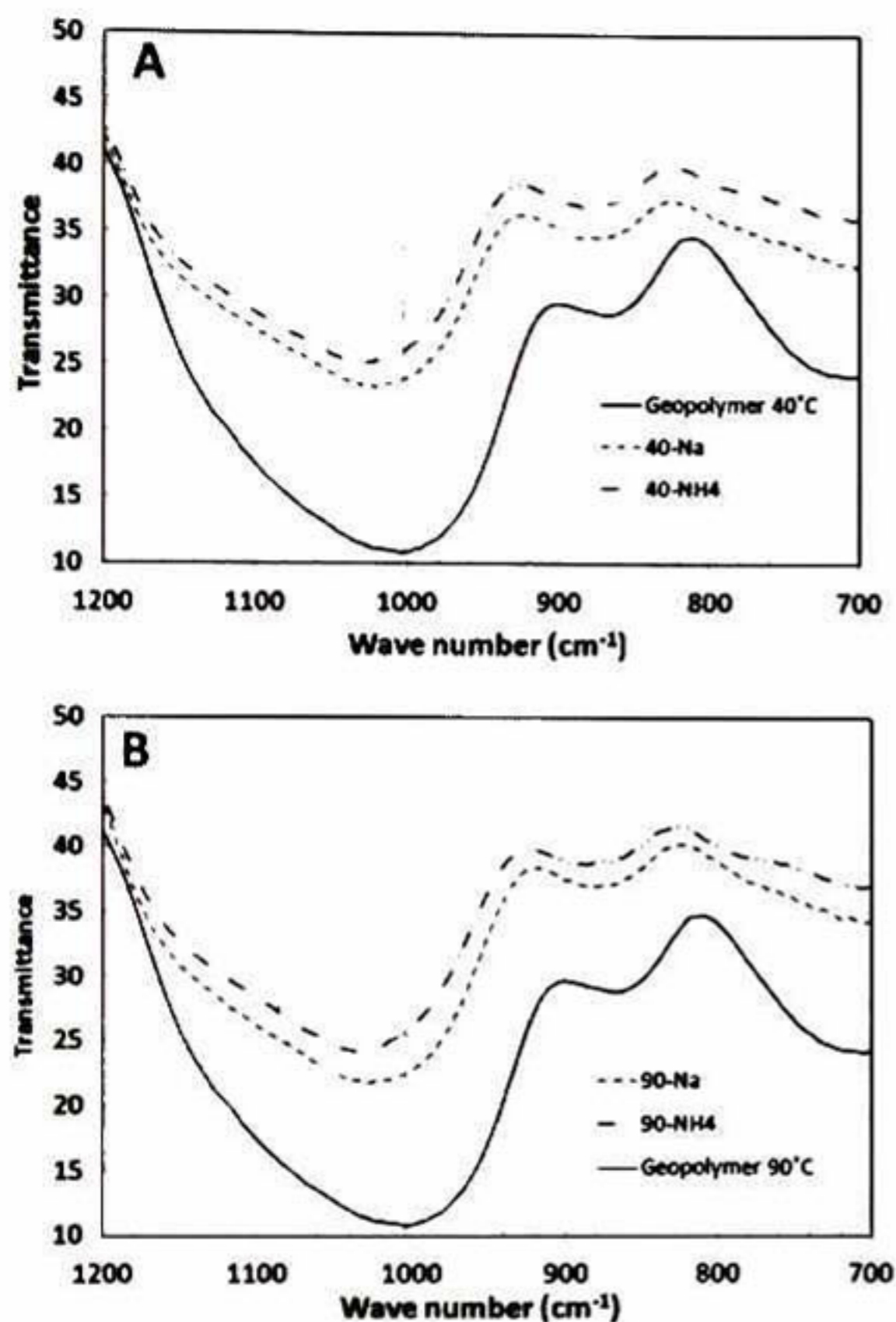


Fig. 6. Infrared spectra of geopolymers: (A) 40Na and 40NH₄, (B) 90Na and 90NH₄.

Finally, the specific surface (S), pore volume (V), pore width (D) and pore size distribution (PSD) of previously water desorbed samples (120 °C for 24 h) were determined by nitrogen adsorption on a NOVA 2000e Quantachrome instruments employing the Barret-Joyner-Halenda method of analysis.

2.5. Optical properties and Photoactivity

The scatter reflectances of the geopolymers were measured with a Perkin-Elmer Lambda 900 UV/Vis/NIR spectrophotometer in combination with a 60 mm integrating sphere, and their photoluminescent spectrum was followed with a SpectraPro-2300i spectrograph in combination with a PD471 photomultiplier (both from Action Research Corporation).

The evaluation of photocatalytic activity was determined by the decrease in the absorbance peak at 664 nm wavelength of MB. Two samples were prepared, first one with 3.5 g of powdered 90Na IEG and the other with the same weight of non ion-exchanged

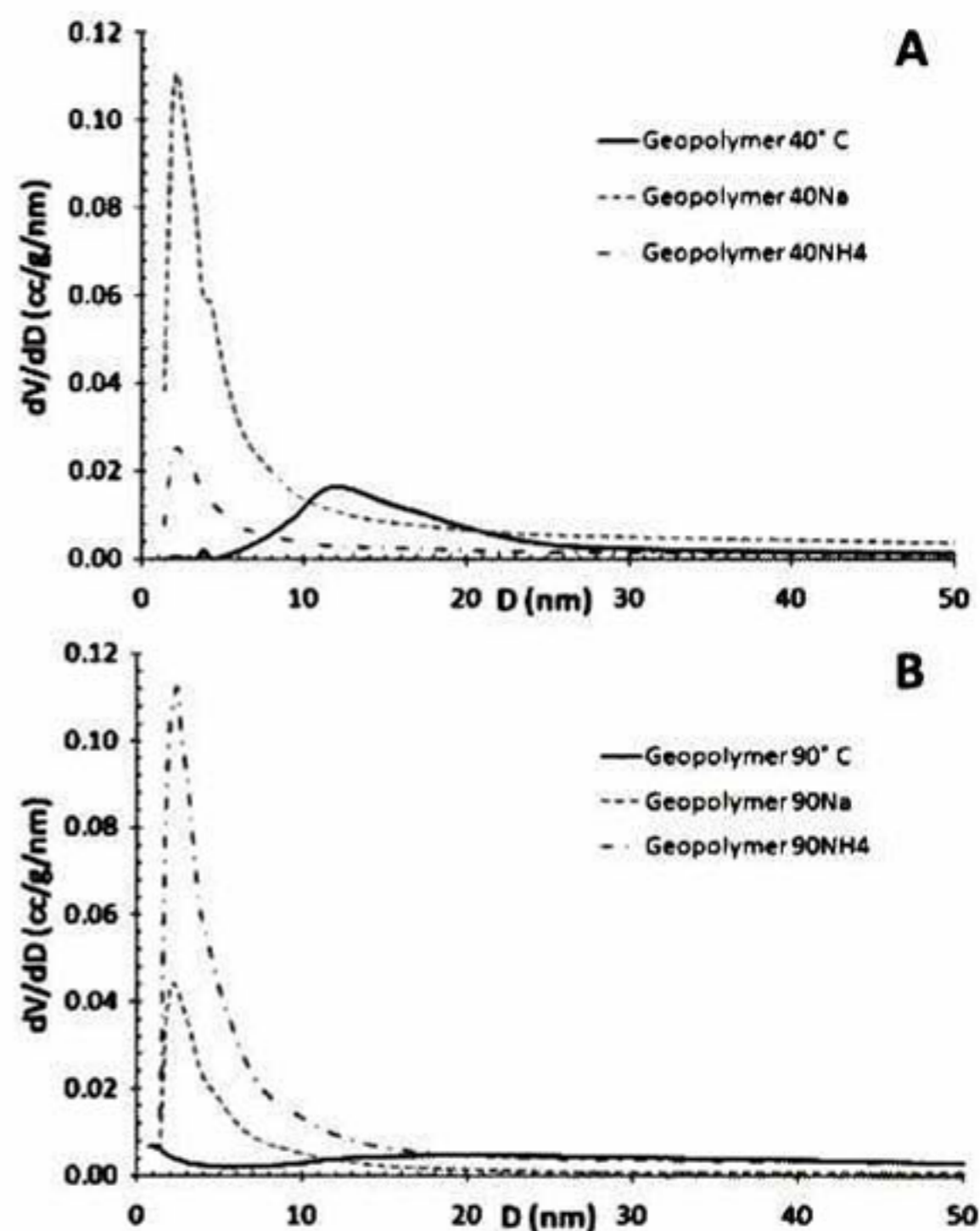


Fig. 7. Pore size distribution of: (A) geopolymer 40 °C, 40Na and 40NH₄; (B) Geopolymer 90 °C, 90Na and 90NH₄.

Table 2

Specific surface (S), pore volume (V) and pore width (D) of samples: geopolymer 40 °C, geopolymer 90 °C, 40Na, 40NH₄, 90Na and 90NH₄.

Sample	S (m ² /g)	V (cc/g)	D (nm)
Geopolymer 40 °C	45	0.22	19.6
Geopolymer 90 °C	27	0.20	30.5
90Na	196	0.20	2.2
90NH ₄	491	0.54	2.4
40Na	526	0.61	2.2
40NH ₄	123	0.15	2.2

geopolymer (blank). Each sample was suspended in 100 ml of a solution of MB 1E–5 M and they were stirred for 15 min in dark at room temperature. Afterward, both samples were continuously stirred under irradiation with a mercury vapor lamp and aliquots of both solutions were taken at regular intervals of time. These aliquots were centrifuged and their absorbance was measured.

3. Results and discussion

SEM micrographs of the external surface of geopolymers synthesized at 40 and 90 °C (without ion-exchange) are showed on

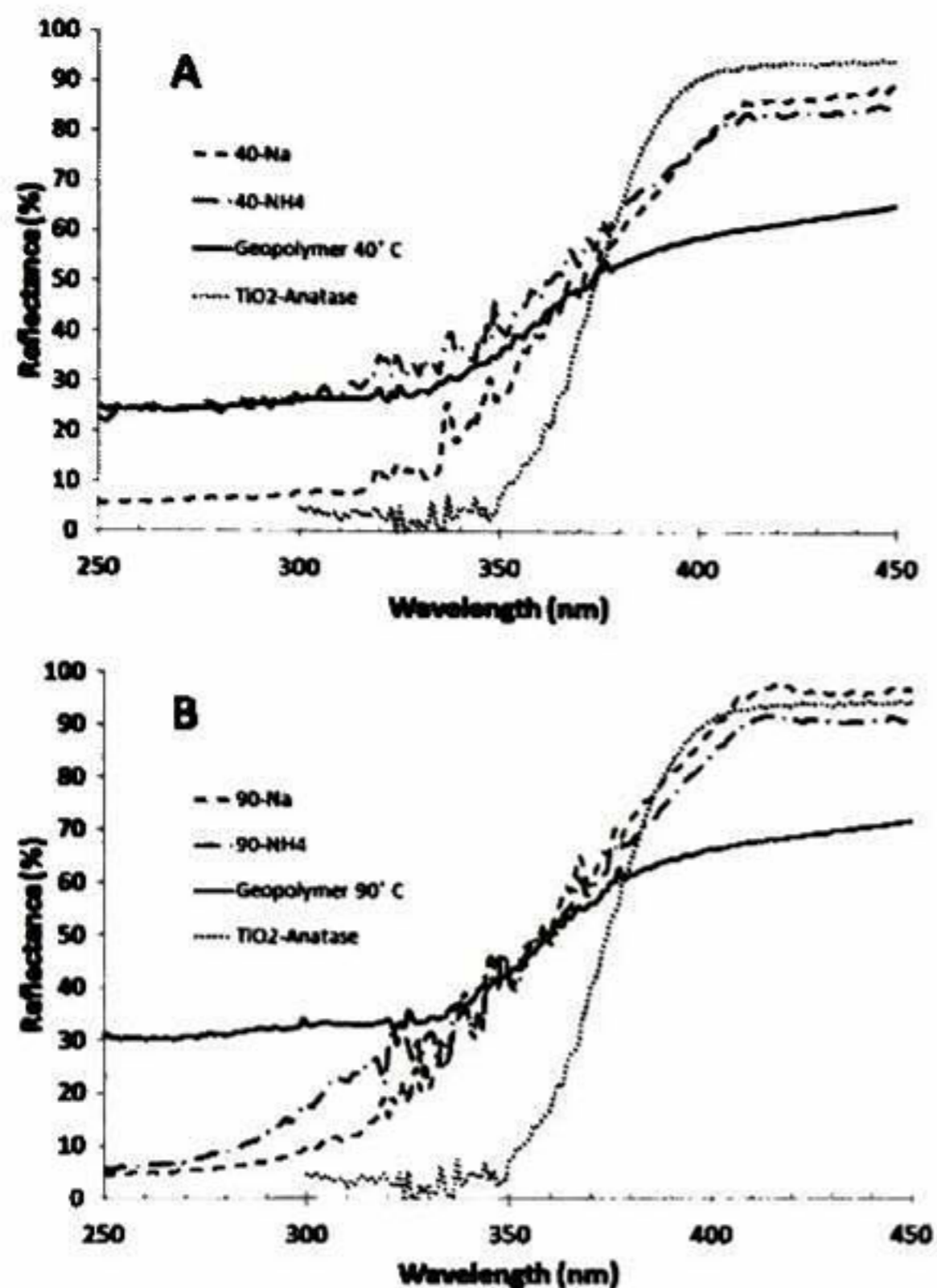


Fig. 8. UV-Vis reflectance spectra of: (A) 40Na and 40NH₄, (B) 90Na and 90NH₄.

Fig. 1A and B, respectively. These images were compared with the ion-exchanged geopolymers for the samples 40Na, 40NH₄, 90Na and 90NH₄ (Fig. 2A–D respectively). On these, the presences of small particles on all samples, suggest that no matter the ion-exchange pathway followed, a chemical modification occurred. According to the EDS (Fig. 3), those modified surfaces contained a greater percentage of titanium with differences between samples.

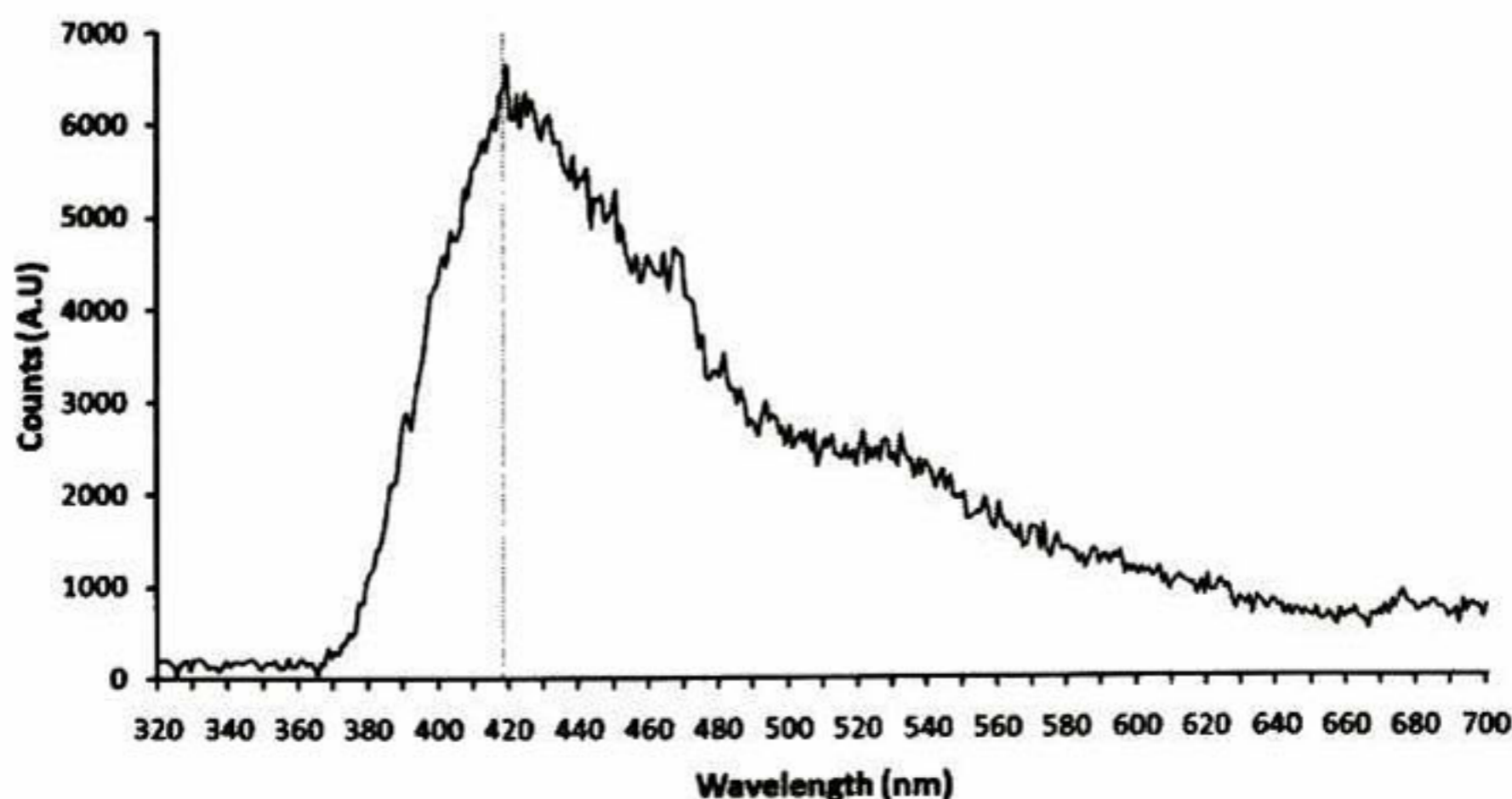


Fig. 9. Photoluminescent spectrum of 90Na ion-exchanged geopolymer.

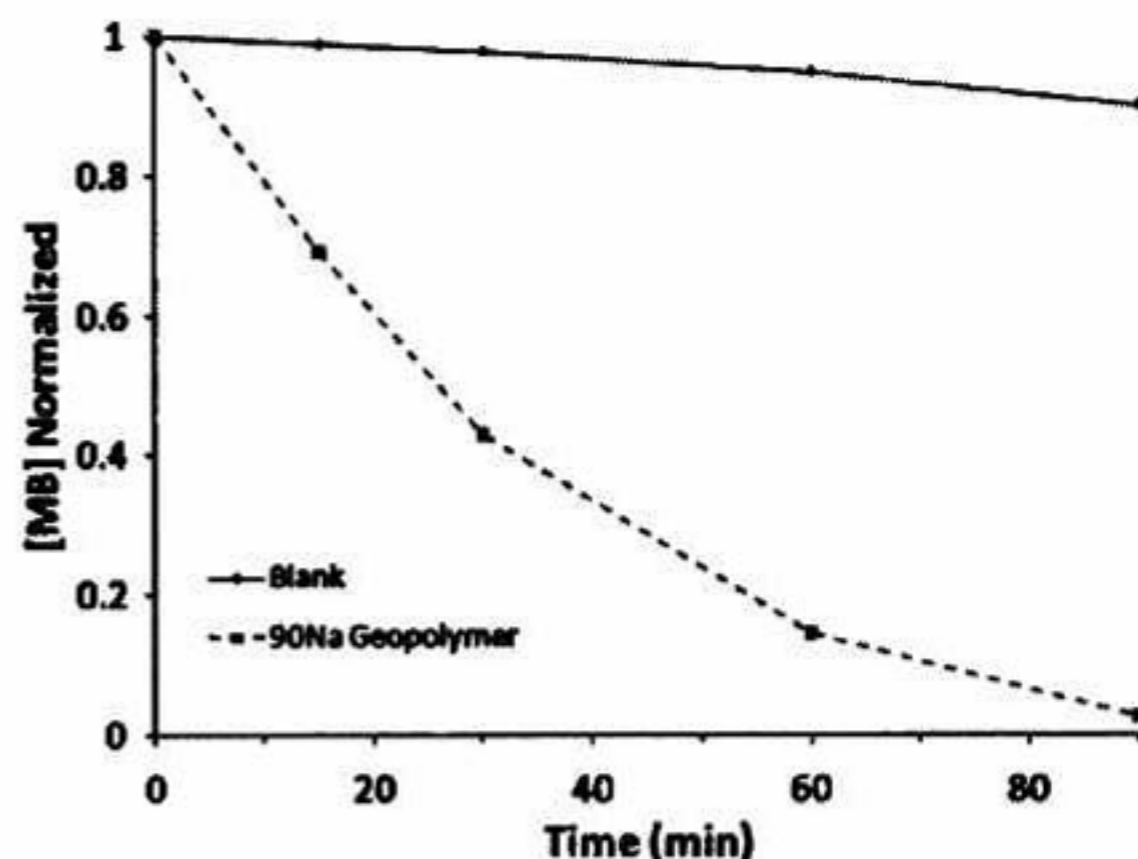


Fig. 10. Photoactivity of TiO₂ particles by bleaching MB.

The XRD patterns (Fig. 4), of all IEG (40Na, 40NH₄, 90Na and 90NH₄) show the presence of TiO₂ as anatase only. The intensity of peaks suggests that different amount of anatase was present in each sample. In addition, the Raman modes found in all ion-exchanged geopolymers (Fig. 5) match perfectly with the Raman spectra of the anatase single crystal [15]: 144, 399, 516 and 641 cm⁻¹ which are attributed to the active modes of anatase phase with the symmetries of E_g, B_{1g}, A_{1g}, and E_g, respectively.

The chemical composition of all samples (Table 1), obtained by inductive coupled plasma mass spectroscopy, confirm that the TiO₂ was incorporated in different amounts for each sample. The highest amount of titanium was found in the 90Na sample, followed by 90NH₄, 40Na and 40NH₄. This can be explained if it is considered that original geopolymers contain Na⁺ cations in their structure, and a first ion-exchange with NH₄Cl will substitute Na⁺ by NH₄⁺ cations in their structure, causing then a greater competition of NH₄⁺ cations with Ti species during the ion exchange.

On the other hand, the IR spectra of ion-exchanged geopolymers (Fig. 6A and B), prove the presence of a well defined absorption band at around 1022 cm⁻¹. This vibration mode when compared with one of the pure geopolymers at 1005 cm⁻¹ shows a slight shift of the stretching vibrations of the framework toward higher

frequency ($X-O-X$ or $O-X-O$, where X could be silicon or aluminum). Therefore, an anchoring effect of the titanium species can be present if it is considered that positively charged Ti species replace the Na^+ cations bounded to aluminum atoms.

In comparison with geopolymers synthesized at 40 and 90 °C (without ion-exchange), it was observed an increase in the amount of pores between 2 and 10 nm of IEG (Fig. 7). This pore size distribution (PSD) can be explained by the growth of titanium species inside the geopolymer cavities affecting not only the mesoporosity, but also the macroporosity. The growing of TiO_2 inside the macroporosity can be observed in the increase of specific surface area and pore volume (Table 2).

The UV–Vis reflectance spectra demonstrate additional differences in the ion-exchanged geopolymers. The presence of a significant blue shift on the spectrum of the 90 °C IEG (90Na and 90NH₄, Fig. 8B) compared with the 40 °C IEG (40Na and 40NH₄, Fig. 8A) may be ascribed to quantum size effects over TiO_2 particles. The presence of micropores (according to IUPAC definition [16]) and mesoporous below 5 nm in 90 °C geopolymers (Fig. 7B), forces TiO_2 particles to grow inside them reaching nanoscale dimensions. This phenomenon was not observed in the 40 °C geopolymer probably due to the PSD in the sample (Fig. 7A).

The observed photoluminescent spectrum of ion-exchanged geopolymers exhibits a peak at around 419 nm by excitation at 300 nm (Fig. 9). This peak confirms the photoactivity of TiO_2 due to the presence of oxygen vacancies in anatase, and it is ascribed to the radiative decay process from the photoexcited electrons trapped in this vacancies to the ground state of TiO_2 species in tetrahedral coordination [17].



Finally, the rate of degradation for MB (Fig. 10) by the 90Na IEG (sample with the highest amount of TiO_2) compared with the blank geopolymer, reinforces the photoactivity observed by the TiO_2 particles anchored inside the pores of the IEG.

4. Conclusions

Results demonstrate a reliable pathway to incorporate photoactive TiO_2 in the geopolymer. This incorporation was achieved at low temperatures causing the growth of small particles of anatase inside the pores of the geopolymer. The amount of TiO_2 (as anatase) in samples varied as a function of the ion-exchange pathway, obtaining the greatest amount in the geopolymer synthesized at 90 °C and ion-exchanged with ammonium titanyl oxalate monohydrate. The results showed that a first substitution of Na^+ by NH_4^+ in the geopolymer did not increase the efficiency of the Ti species ion exchanged, this can be ascribed to the greater concentration of NH_4^+ during the final synthesis.

It was found that TiO_2 disturbs the aluminosilicate $\text{AlO}_4\text{--SiO}_4$ framework, and the only presence of nanometric pores inside geopolymers synthesized at 90 °C makes TiO_2 particles grow to same scale dimensions, causing quantum size effects observed on the UV–Vis reflectance of the IEG. Furthermore, the growth of TiO_2 was not limited to the geopolymer micro and mesoporosity. This can be concluded with the increase of the specific surface area and pore volume due to the macropores size reduction.

The photoactivity of such particles was determined by the photoluminescent spectrum of ion-exchanged geopolymers and bleaching of methylene blue (MB), which confirm the potential applications of IEGs for photocatalytic purposes, where their optical properties may change as a function of the low synthesis temperature of geopolymers.

Acknowledgements

J.R. Gasca-Tirado wants to thank CONACYT for scholarship and to A. Galindo-Sifuentes, M.A. Hernández-Landaverde, J.E. Urbina-Alvarez, F. Rodríguez-Melgarejo, A. Mauricio-Sanchez, J.L. Ojeda-Elizarraras, M.S. García-Guillen, C. Vázquez-Ramos and G. Fonseca-Hernández for their kind technical assistance.

References

- [1] J. Davidovits, *Journal of Thermal Analysis* 37 (1991) 1633–1656.
- [2] J. Giancaspro, P. Balaguru, R. Lyon, *Sampe Journal* 40 (2004) 42–49.
- [3] J.G. Zhang, J.L. Provis, D.W. Feng, J.S.J. van Deventer, *Journal of Hazardous Materials* 157 (2008) 587–598.
- [4] K.J.D. MacKenzie, B. O'Leary, *Materials Letters* 63 (2009) 230–232.
- [5] P. Szazama, O. Bortnovsky, J. Dedecek, Z. Tvaruzková, Z. Sobalík, *Catalysis Today*, in press.
- [6] H. Xu, J.S.J. van Deventer, *International Journal of Mineral Processing* 59 (2000) 247–266.
- [7] A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, *Cement and Concrete Research* 35 (2005) 1984–1992.
- [8] J.P. Lange, K. Klier, *Zeolites* 14 (1994) 462–468.
- [9] M. Anpo, H. Yamashita, Y. Ichihashi, Y. Fujii, M. Honda, *Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997) 2632–2636.
- [10] S.S. Arbu, R.R. Hawaldar, U.P. Mulik, B.N. Wani, D.P. Amalnerkar, S.B. Waghmode, *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials* 168 (2010) 90–94.
- [11] S.J. O'Connor, K.J.D. MacKenzie, M.E. Smith, J.V. Hanna, *Journal of Materials Chemistry* 20 (2010) 10234–10240.
- [12] X.S. Liu, K.K. Lu, J.K. Thomas, *Chemical Physics Letters* 195 (1992) 163–168.
- [13] H. Yamashita, Y. Ichihashi, M. Anpo, M. Hashimoto, C. Louis, M. Che, *Journal of Physical Chemistry* 100 (1996) 16041–16044.
- [14] J.R. Gasca-Tirado, J.C. Rubio-Ávalos, M.S. Muñoz-Villarreal, A. Manzano-Ramírez, J.L. Reyes-Araiza, S. Sampieri-Bulbarela, C. Villaseñor-Mora, J.J. Pérez-Bueno, L.M. Apatiga, V. Amigó Borrás, *Materials Letters* 65 (2011) 880–883.
- [15] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, *Journal of Raman Spectroscopy* 7 (1978) 321–324.
- [16] D.H. Everett, *Colloid and Surface Science, Pure and Applied Chemistry* 31 (1972) 578.
- [17] H. Yamashita, J. Zhang, M. Matsuoka, M. Anpo, in: M. Anpo (Ed.), *Photofunctional Zeolites: Synthesis, Characterization, Photocatalytic Reactions Light Harvesting*, Nova Science Publishers Inc., New York, 2000, pp. 134–143.

Full Length Research Paper

Influences of a novel henequen fabric structure on the mechanical properties of a polymeric composite

**S. Sampieri-Bulbarela¹, A. Manzano-Ramírez^{2*}, J. L. Reyes-Araiza^{3*}, M. S. Muñoz Villareal¹,
J. R. Gasca-Tirado¹, L. M. Apátiga⁴, H. Savastano Junior⁵, and A. Marroquín de Jesús⁶**

¹ Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (CINVESTAV) del Instituto Politécnico Nacional-Unidad Querétaro. Libramiento Norponiente # 2000. Fraccionamiento Real de Juriquilla. C.P 76230. Querétaro, Qro. México

² Research fellow at CINVESTAV-Querétaro. Libramiento Norponiente # 2000. Fraccionamiento Real de Juriquilla. C.P 76230. Querétaro, Qro. México.

³ Podoctoral stay at CINVESTAV-Querétaro on leave from DIPFI, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro-Dpto. Metal Mecánica, ITQ, Querétaro, Qro., C.P. 76010, México.

⁴ Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, Boulevard Juriquilla no. 3001 C.P. 76230 Querétaro, México.

⁵ Universidade de São Paulo, Grupo de Construções e Ambiência, Avenida Duque de Caxias Norte, N. 225, FZEA USP. 13635-900 Pirassununga (São Paulo) Brasil.

⁶ Posdoctoral stay at CINVESTAV, Qro, on leave from Universidad Tecnológica de San Juan del Río, Av. La Palma 125 Col. Vista Hermosa, C.P.76800 San Juan del Río, Qro. México.

Accepted 4 October, 2011

This study discusses the effect of quantity and stacking sequence of two different woven henequen fabrics on the mechanical performance of henequen/epoxy composites. Tensile and flexural properties of the composites were improved when the modified woven fabric was used, which is ascribed to the increase in adherence between fiber-matrix at the knots of fibers in this fabric, providing a mechanical anchoring at the knot with the matrix and creating a strong bond which prevents fiber slip and pull-out. Hence, by tailoring and designing the fabric structural geometry, improvements on the mechanical properties of polymer composites can be achieved.

Key words: Polymer composite, woven henequen fabric, tensile and flexural properties, mechanical anchoring.

INTRODUCTION

Natural fibers (bio-fibers) became more attractive in the last decade since they are reasonably strong, biodegradable, economical production with few requirements for equipment, low specific weight and free from health hazards (Maya et al., 2008; Ahmed et al., 2007). However, when they are compared with synthetic fibers their main limitations are low thermal stability, tendency to form aggregates during processing, low resistance to moisture and seasonal quality variations

(Bismarck et al., 2006; Kim et al., 2006), lower modulus of elasticity and low strength (Velmurugan and Manikandan, 2007). The use of bio-fibers like sisal, henequen, jute, hemp, banana, oil palm, wood pulp as a reinforcement in polymer matrix is reported in the literature (Pothan and Thomas, 2003, Sreekala et al., 1997; Aziz and Ansel, 2004; Herrera and Valadez, 2004).

One approach to improving the toughness of natural fibre composites is to more precisely control the reinforcement architecture by the use of fabrics (Liu and Hughes, 2008). These fabrics have advantages in the control of fiber dislodgment and ease of handling, better dimensional stability and reduction of labour costs in manufacture of composite materials (Alpyildiz et al.,

*Corresponding author. E-mail: reyesaraiza@yahoo.com.mx.
Tel: +52-442-2 11 99 18. Fax: +52-442-2 11 99 38.

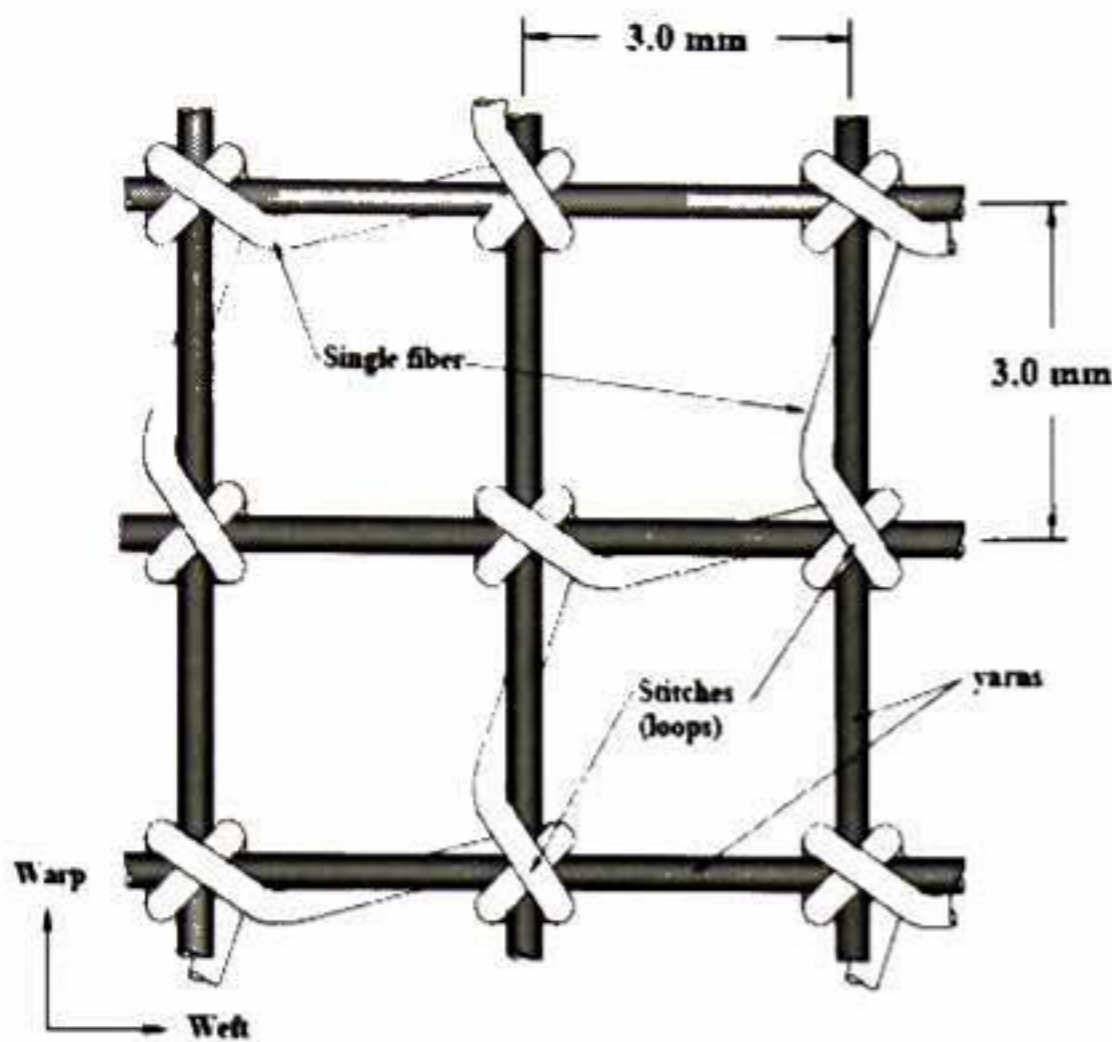


Figure 1. Novel woven henequen fabric.

2009; Kim et al., 2005; Huang and Liya, 2008). Moreover, fabrics provide composite materials with improved mechanical performance, interlaminar strength, fracture toughness and impact resistance (Hearle and Du, 1990).

Failure mechanisms of textile reinforced composites depend on the textile type (woven, braided, stitched) and the weave style (plain, twill, satin) along matrix properties (Daniel et al., 2008). The aim of this paper was to study the effect of a modified plain woven henequen fabric as reinforcement for epoxy based composites. The impact of quantity and stacking sequence of two woven fabrics on the tensile and flexural properties of the composite was analyzed.

MATERIALS AND METHODS

Yarns and woven henequen fabrics

Continuous henequen fibers supplied by Desfibradora Yucateca S.A. (DESFIYUSA Co.) of Mérida, Yucatán, México were employed here. The average diameter and length for single fibers were $180 \pm 5.8 \mu\text{m}$ and $350 \pm 60 \text{ mm}$, respectively. All yarns (warp and weft) used in the preparation of woven henequen fabric were composed of two unentangled fibers. Two different types of woven fabric for the reinforcement of henequen-epoxy composites were designed and manually manufactured. The plain woven henequen fabric labeled as "PWHF" was the reference fabric (no-modified) where each warp (0°) yarn passes alternately under and over each weft (90°) yarn, forming an interlacing regular pattern. On the contrary, the modified woven henequen fabric (MWHF) was obtained by tying a single fiber (stitch) at all intersections yarns of the plain woven fabric (PWHF), Figure 1.

To promote adhesion between the fibers and epoxy matrix, all fabrics were treated chemically. In the first stage, the fabrics were

immersed in a NaOH aqueous solution (2% w/v) for an hour at 25°C , then were washed with distilled water until all the sodium hydroxide was eliminated. After drying the fabrics at 60°C for 24 hrs, these were treated with a vinyltriethoxysilane (Sigma-Aldrich) solution. Treatment consisted of immersed the fabrics in the solution under stirring for 1 hr. and then dried at 60°C for 24 h (Valadez et al., 1999). The solution consists of 1% w/w of the silane weight percentage with respect to the fiber, which was dissolved for its hydrolysis in a mixture of ethanol water (90/10 w/w) at 25°C . The pH of the solution was adjusted to 3.5 with acetic acid.

Composite preparation

Henequen-epoxy composites were manufactured using the woven henequen fabric, mentioned above, with different number of layers and an epoxy resin. The resin (matrix) used in this study was a EPOLAM 2015 and a EPOLAM 2014 hardener in the proportions 4:1 (resin: hardener). The wet hand lay-up process was used, which involved brushing the woven henequen fabric with liquid resin and then stacking the fabric/resin layers to the required thickness (Mouritz, 2008). The henequen composites were cured in an oven at 40°C for 24 h.

For M1 and M2 specimens tested under bending loads, the reinforcing fabric was placed at the bottom area, with the purpose of reinforcing the area where maximum tensile stresses were induced (Figure 2a). On the other hand, three fabric layers were distributed along the thickness of specimens M3 to M6 that is one at the top, one at the center and another at the bottom. In groups M7 to M10 the stacking sequence of previous groups were kept, however the fiber content was increased, additionally all the layers were stacked with the same orientation. The stacking sequence and overall fiber content (% vol.) are shown in Table 1.

Mechanical properties

Both, tensile and flexural tests were carried out on a ZWICK/ROELL universal testing machine equipped with a 5000 N load cell. The cross-head speed used for tensile specimens was 5 mm/min and the tests were carried out at standard laboratory atmosphere of $23 \pm 2^\circ\text{C}$ and $50 \pm 5\%$ relative humidity. According to the recommendation of ASTM standard D3039, the specimen dimensions for the tensile tests were 250 mm length and 25 mm width, moreover the distance between the tabs (gage length) was 150 mm.

Flexural tests were performed according to the ASTM D6272 standard, and the specimen dimensions were $127 \times 12.7 \text{ mm}$ with a thickness between 3.2 to 6.0 mm; The required depth dependent on the number of layers of woven henequen fabric. For each stacking sequence, five identical specimens were tested and average result was obtained. A schem of the beam is shown in Figure 2.

In addition, a Philips environmental scanning electron microscope (ESEM) model XL 30 to observe the micro structural characteristics of samples were used.

RESULTS

Tensile properties

The results of tensile strength and modulus of elasticity for the composites are shown in Figure 3 (a) and (b). It

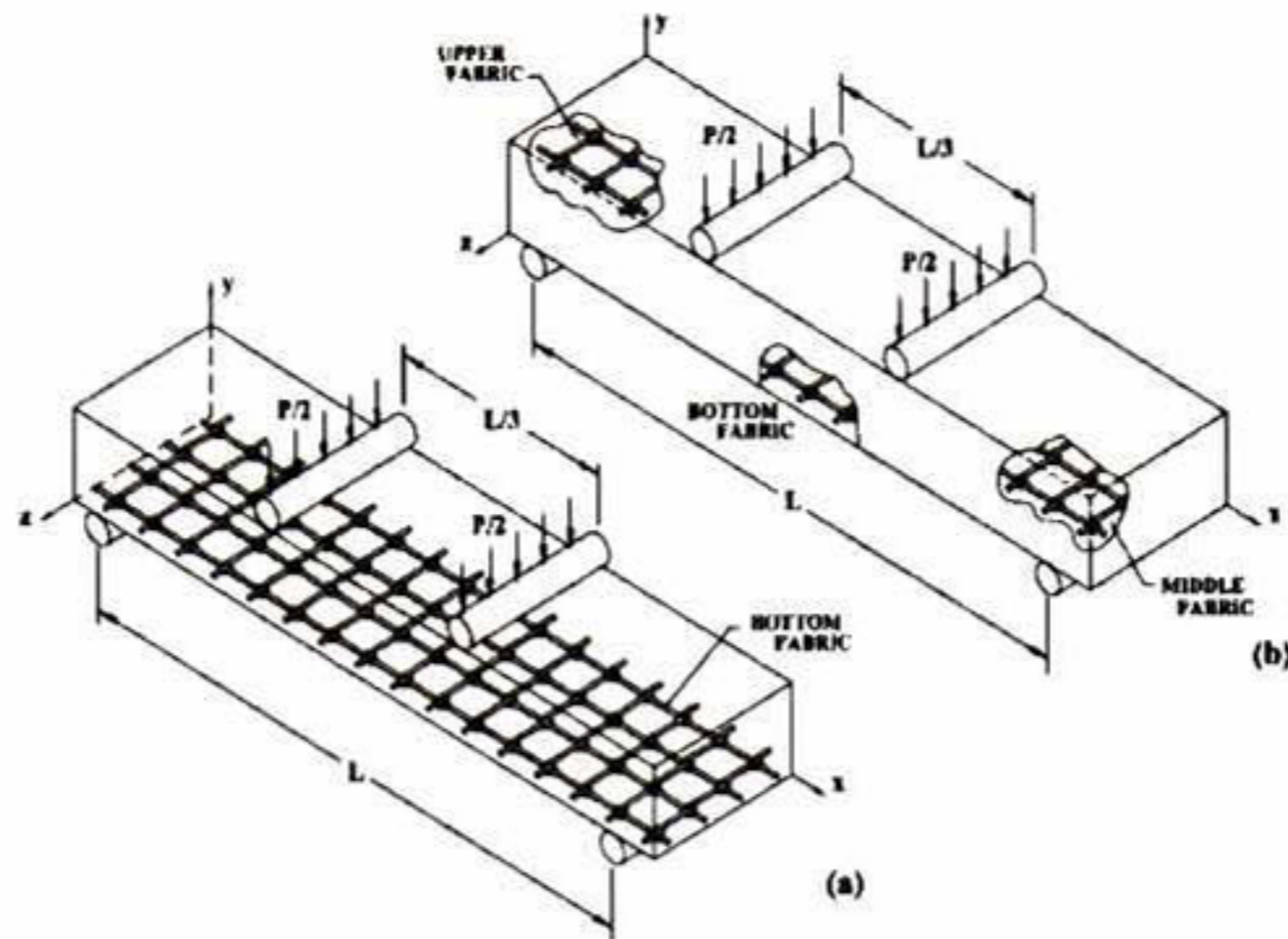


Figure 2. Flexural test for: (a) samples with single woven henequen fabric, (b) samples with three or nine layers of woven henequen fabric.

Table 1. Composite stacking sequence.

Sample series	No. of woven layers	Stacking sequence	Overall fibre content (% volume)
M1	1	h	2
M2	1	m	5
M3	3	hhh	7
M4	3	hmh	10
M5	3	mhm	13
M6	3	mmm	16
M7	9	hhhhhhhhh	18
M8	9	hmhmhmhmh	32
M9	9	mhmhmhmhm	35
M10	9	mmmmmmmmm	47

h (PWHF fabric), m (MWHF fabric).

can be observed that the tensile strength and elastic module of the reinforced specimens with one (M1), three (M3) and nine layers (M7) of PWHF reinforcement fabric, had lower values than the corresponding specimens reinforced with MWHF reinforcement fabric (M2, M6 and M10).

Based on the tensile results, it is clear that these properties are influenced mainly by the woven fabric structure. High values were obtained for groups M4, M5, M6, M8, M9 and M10, while the best were for those groups where only MWHF were employed (M6 and M10). It can be seen that the tensile strength increases, as the number of layers of MWHF fabrics increases, Figure 3 (a) and (b).

Flexural properties

The effect of the MWHF reinforce fabric on the flexural strength of the henequen-epoxy composites analyzed in the present work is evident when comparing the results of the samples M1 and M2. On the other hand, comparing results of M2 and M3, it can be observed that better results were obtained for M2 specimens. Therefore, it is clear that with the layer of MWHF fabric placed at the area of maximum tension stress, good mechanical properties could be obtained. Hence, the fiber content (or fiber volume percent) does not always contribute to improve the flexural strength, instead the reinforcement architecture showed to be more important.

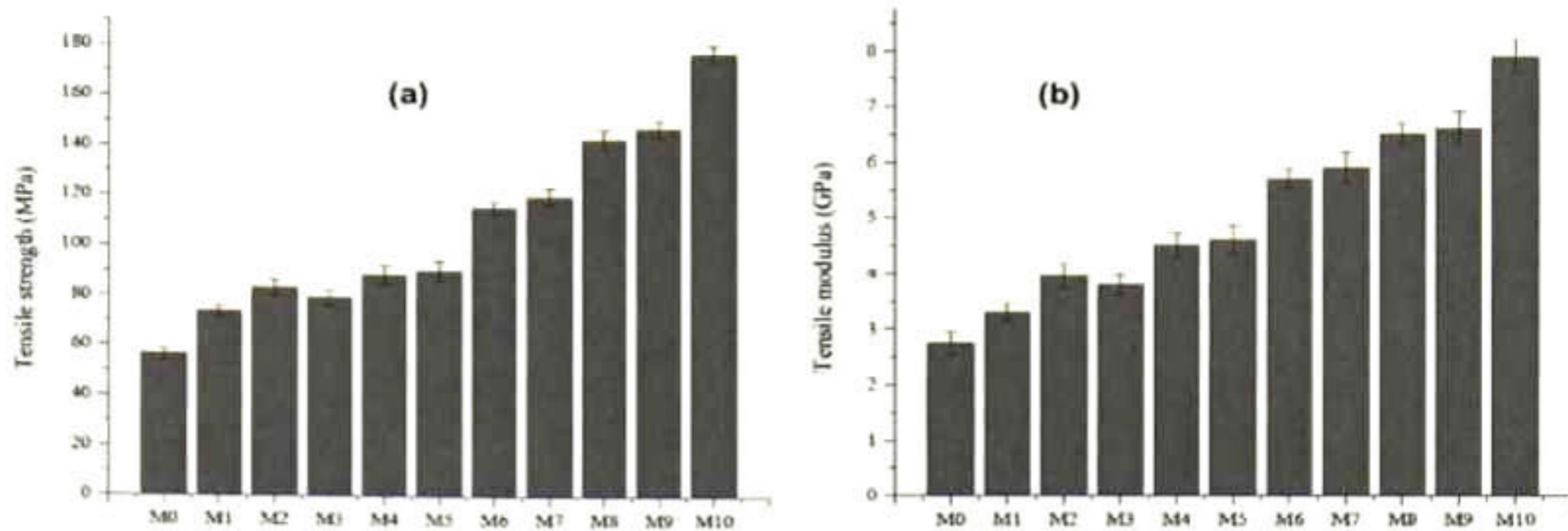


Figure 3. Tensile properties of the composites. (a) Strength, (b) Elastic modulus, M0-unreinforced specimen.

In general, there is an increase in flexural properties with increasing number of layers of MWHF reinforcement fabric (Figure 5). Best results for specimen M5, M6, M9 and M10 were obtained in relation to the corresponding specimen M4, M7, M8. This is because the former have a layer of MWHF reinforcement fabric at top and bottom of the beams specimens. Hence, the type of henequen woven fabric had more influence on the mechanical behavior of the composites proposed in the present work, due to an improvement in the adherence fiber-matrix and absence of fiber slip.

Also, according to the results it can notice that the specimens that were reinforced with both types of fabrics (M4, M5 and M8, M9), the mechanical behavior was improved by both: the increase in the number of layers of MWHF (along the fiber content) and the type of woven fabric.

Figure 6a and b present SEM micrographs of fracture surfaces corresponding to specimens M4. It can be observed that the anchorage induced by the knots reduces the extraction of the fiber (pull-out) transferring the tension loads more appropriately toward the fiber. Figure 7 shows the load-displacement graphic corresponding to test specimens under a four-point loading system applied to a simply supported beam. All the curves showed a no-linear tendency up to failure and they presented a break point without a yield point. It is also observed that an improvement in groups M5 and M9 compared with groups M4 and M8, associated to the presence of the MWHF fabrics at bottom area.

DISCUSSIONS

Relation between woven fabric structure and tensile strength

The increment of the tensile properties of samples with

MWHF fabrics could be attributed to the fact that the knots of the MWHF increase the mechanical anchorage and the adherence. The increase in these mechanical characteristics is associated with several facts. Firstly, it can be due to the non-linear geometry of individual yarns induced by the fabric structure, there are better anchorages and the reinforcement increases the load capacity. These knots also help to neutralize the adverse effect of areas of stress concentrators induced by the fibers in the weft direction, as it has been reported elsewhere (Peled et al., 2008). The stress gradient in these areas could be attributed to the difference between the mechanical properties of the fiber and epoxy matrix.

Secondly, to the knots which allow the matrix penetration (Figures 4a and b). The matrix penetrability provides mechanical anchoring of the knot within the epoxy matrix, creating a strong bond (Munikenche et al., 1999) and, in consequence, a minimization of fiber straightening, cross fiber shortening, fiber slip or the transverse displacement of cross fibers. In addition, the anchorage increases the ability of the yarns to carry load.

Relation between woven fabric structure and flexural strength

The mechanical properties of the beam specimens under four-point loading system (pure flexion) were also enhanced by the effect of the mechanical anchorage induced by the knot of the MWHF. It is thought that this effect is similar to the anchorage induced by the corrugate bars in the reinforced concrete. The mechanical adherence induced by the knots counteracts the pull-out and debonding process, getting a ductile failure in the specimens, even after matrix cracking by tension stress.

For the composite obtained in the present work, the fiber content (or fiber volume percent) does not always

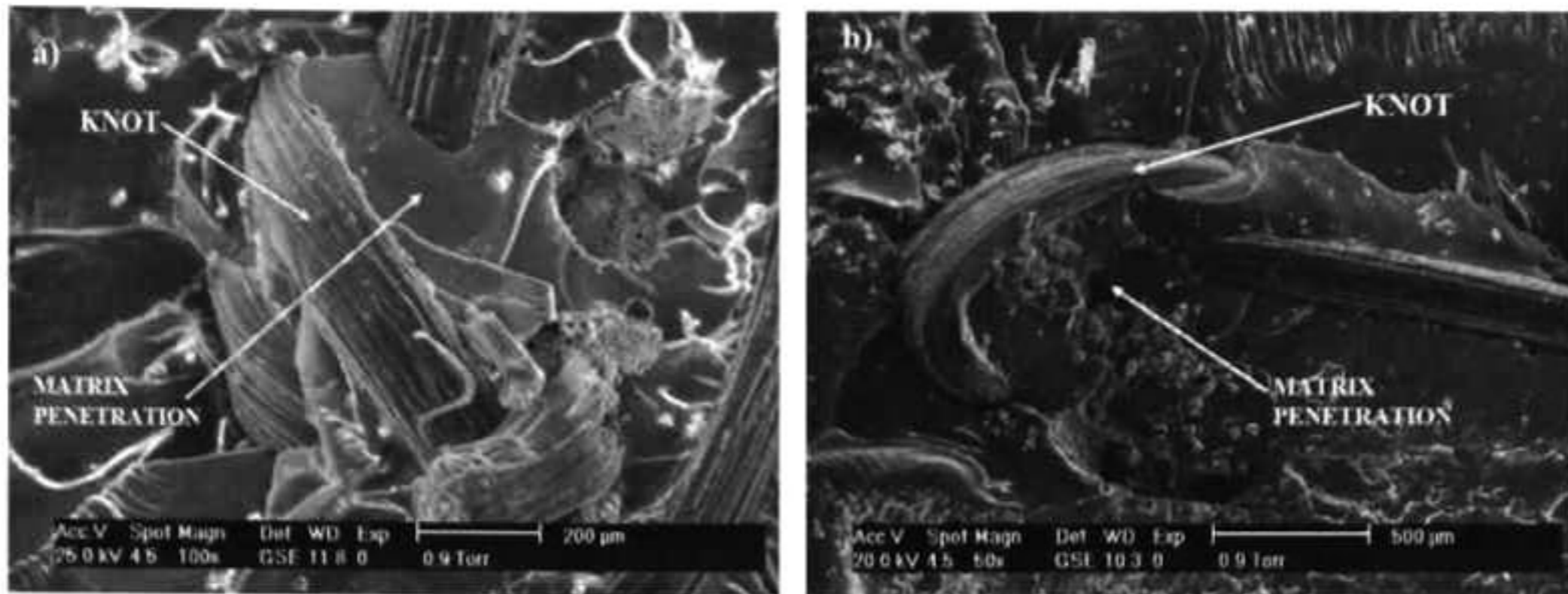


Figure 4. Matrix penetration inside knots in MWHF. (a) Tension test specimen, (b) Flexural test specimen.

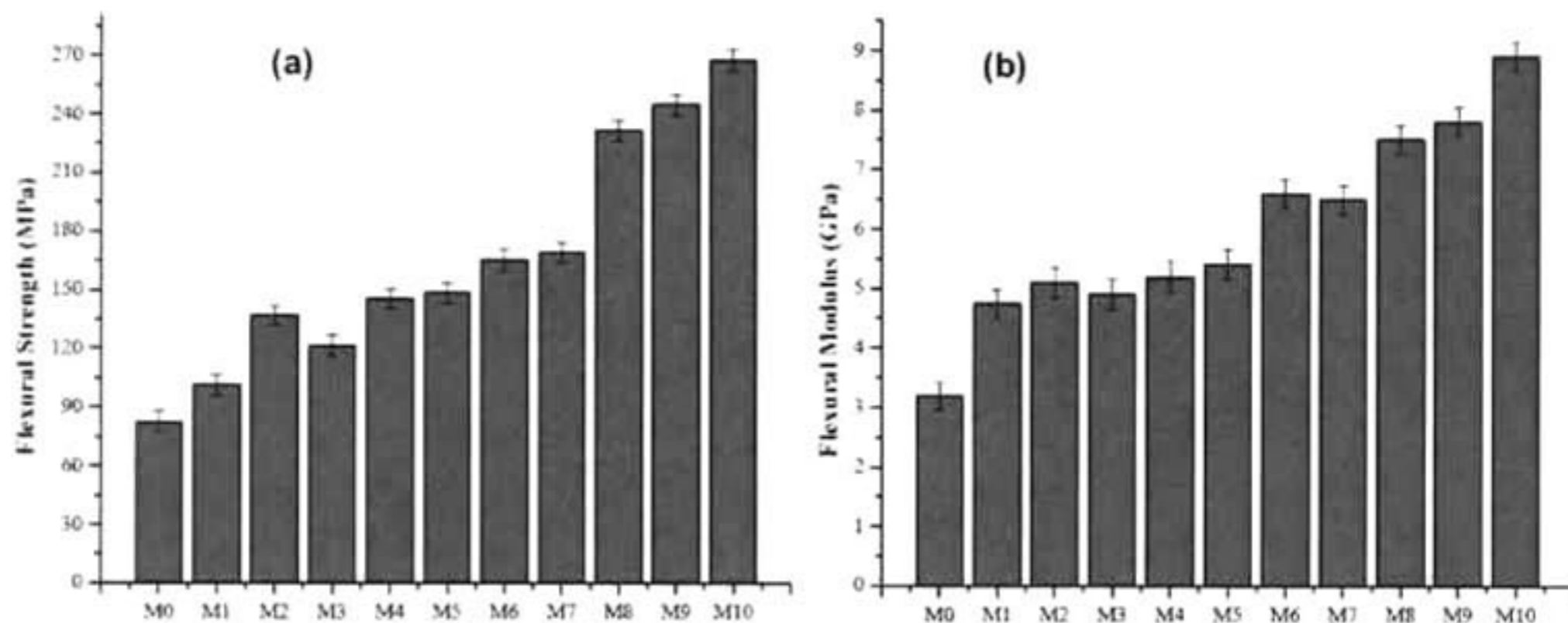


Figure 5. Flexural properties of the composites. (a) Strength, (b) elastic modulus, M0-unreinforced specimen.

contribute to improve the flexural strength, instead the reinforcement architecture showed to be more important. Flexural strength and stiffness of a laminate composite are controlled by layers of reinforcement placed at the top and bottom of the specimen beam. Due to the reinforcement in such surfaces usually contributing to support the compressive or tension stress maximum.

Therefore, woven fabric structure is the main fact governing the flexural and tensile strength in the composites with MWHF reinforcement fabric.

Conclusions

The properties of the composite are influenced by the geometry of the fabric and the bond developed between

the fabric and the epoxy matrix and less by fabric strength. In addition, layering sequence (altering the position of the MWHF) significantly affects the flexural strength.

Overall comparison between the properties of all the laminates revealed that the MWHF enhances the mechanical properties due to an improvement in the adherence fiber-matrix ascribed to the anchorage induced by the knot which prevents fiber slip and pull-out. It is considered that the present results allow the use of this new woven fabric geometry in composites with hybrid reinforcement (natural and synthetic fibers) to design reinforced composites with higher properties and/or lower cost.

In this case, the chemical treatment used to modify the fiber surface was very important in two aspects: a)

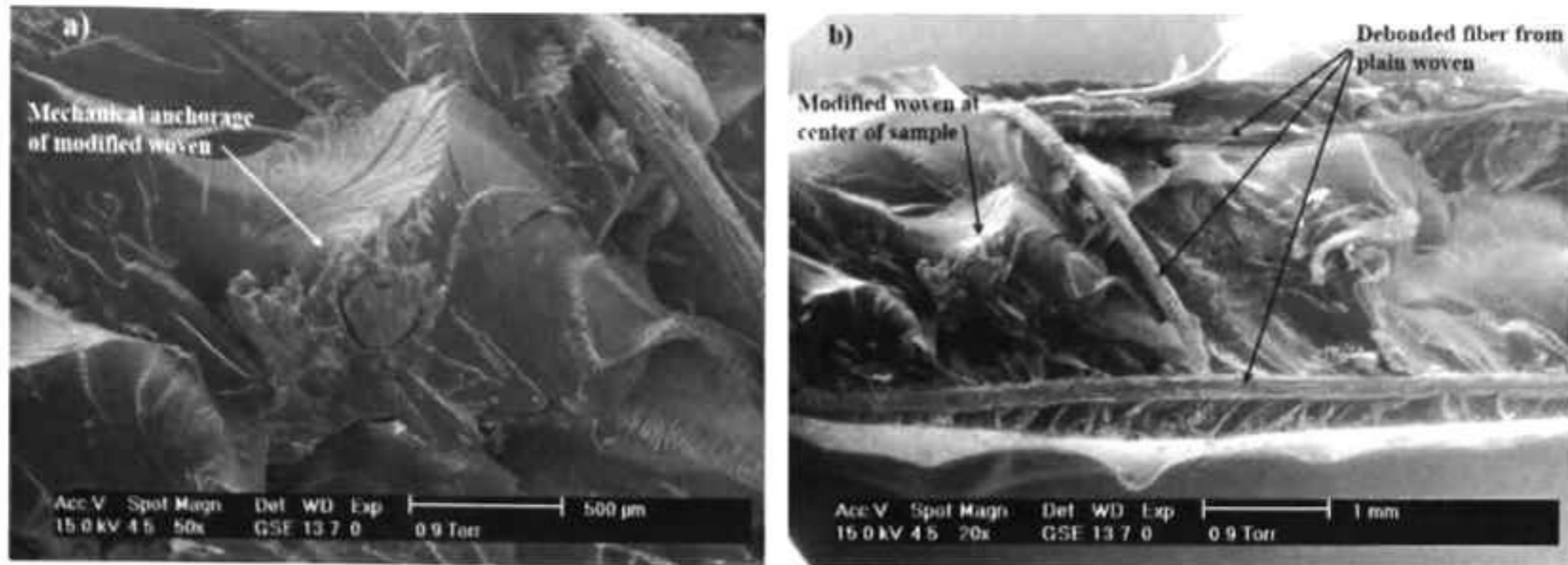


Figure 6. Mechanical anchorage a) Magnification of a knot b), Test specimen of group M4 with modified (MWHF) and (PWHF) plain henequen woven fabric.

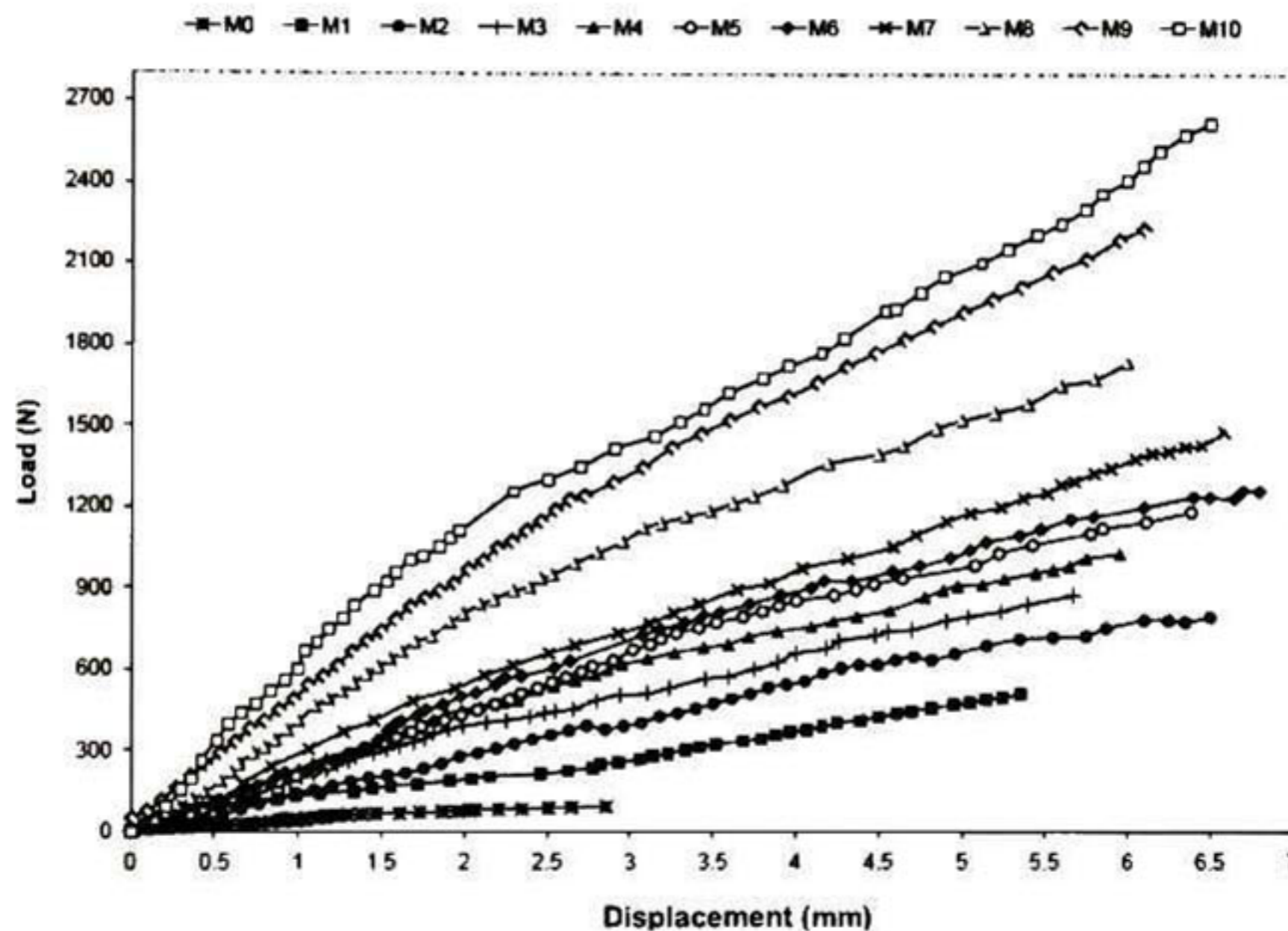


Figure 7. Flexural load-displacement graphic, M0-unreinforced specimen.

Protect against degradation at the fiber-matrix interface region, which can be induced by the moisture absorbed by the polymer matrix, b) Improve the adhesion between henequen fiber and epoxy matrix. However, when comparing the mechanical properties of specimens with both types of fabrics it was observed that the knots of MWHF reinforcement fabric contributed greatly in increasing the mechanical adherences.

Further investigation is needed to quantify the

contribution of the MWHF reinforcement fabric proposed in this study on impact strength of henequen-epoxy composites. However, in the broader context, assessing the impact resistance of a composite material is always difficult since the damage manifests itself in different forms such as delamination at the interface, fibre breakage, matrix cracking and fibre pulls out (Mitrevski et al., 2006). Industries such as the aerospace, auto, and maritime where in addition to carrying static and cyclic

loads, structural components are expected to perform well under impact.

ACKNOWLEDGMENTS

Silvia Sampieri wants to thank CONACYT for scholarship, and Eleazar Urbina, Martin Adelaido Landaverde, Luz Ma. Aviles at CINVESTAV Qro. as well as Quim. C. Vázquez-Ramos and Ing. G. Fonseca-Hernández at FATA, UNAM for their technical assistance in the experimental and characterization work.

REFERENCES

- Ahmed SK, Vijayarangan S, Naidu AC (2007). Elastic properties, notched strength and fracture criterion in untreated woven jute-glass fabric reinforced polyester hybrid composites. *Mater. Design.*, 28: 2287-2294.
- Alpyildiz T, Murat Icten B, Karakuzu R, Kurbak A (2009). The effect of tuck stitches on the mechanical performance of knitted fabric reinforced composites. *Compos. Struct.*, 89: 391-398.
- ASTM standards D3039/3039M-00 (2000). Standard Test Methods for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials.
- ASTM standards D6272-03 (2003). Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials by Four-Point Bending.
- Aziz SH, Ansel MP (2004). The effect of alkalization and fibre alignment on the mechanical and thermal properties of Kenaf and hemp bast fiber composites. *Compos. Sci. Technol.*, 64: 1219-1230.
- Bismarck A, Jimenez A, Sarkakis K (2006). Green composites as Panacea Socio-economic aspects of green materials. *Environ., Dev. Sustainab.*, 8: 445-463.
- Daniel IM, Luo JJ, Schubel PM (2008). Three-dimensional characterization of textile composites. *Compos. Part B.*, 39: 13-19.
- Hearle JWS, Du GW (1990). Forming rigid fibre assemblies: the interaction of textile technology and composite engineering. *J. Text. Inst.*, 81: 360-383.
- Herrera-Franco PJ, Valadez-Gonzalez A (2004). Mechanical properties of continuous natural fiber-reinforced polymer composites. *Compos. Part A.*, 35: 339-345.
- Huang Gu, Liu Liyan (2008). Research on properties of thermoplastic composites reinforced by flax fabrics. *Mater. Design.*, 29: 1075-1079.
- Kim JP, Yoon TH, Mun SP, Rhee JM, Lee JS (2006). Wood-polyethylene composites using ethylene-vinyl alcohol copolymer as adhesion promoter. *Bioresour. Technol.*, 97: 494-499.
- Kim KY, Curiskis JI, Ye L, Fu SY (2005). Mode-I interlaminar fracture behaviour of weft-knitted fabric reinforced composites. *Compos. Part A.*, 36: 954-964.
- Liu Q, Hughes M (2008). The fracture behaviour and toughness of woven flax fibre reinforced epoxy composites. *Compos. Part A.*, 39: 1644-1652.
- Maya JJ, Bejoy F, Varughese KT, Sabu T (2008). Effect of Chemical modification on properties of hybrid fiber biocomposite. *Compos. Part A.*, 39: 352-363.
- Mitrevski T, Marshall IH, Thomson R (2006). The influence of impactor shape on the damage to composites laminates. *Compos Struct.*, 76: 116-22.
- Mouritz AP (2008). Tensile fatigue properties of 3D composites with through-thickness reinforcement. *Compos. Sci. Technol.*, 68: 2503-10.
- Munikenche Gowda T, Naidu ACB, Chhaya Rajput (1999). Some mechanical properties of untreated jute fabric-reinforced polyester composites. *Compos. Part A.*, 30: 277-284.
- Peled A, Cohen Z, Pasder Y, Roye A, Gries T (2008). Influences of textile characteristics on the tensile properties of warp knitted cement based composites. *Cem. Concrete Compos.*, 30: 174-183.
- Pothan LA, Thomas S (2003). Polarity parameters and dynamic mechanical behaviour of chemically modified banana fibre polyester composites. *Compos. Sci. Technol.*, 63: 1231-1240.
- Sreekala MS, Sabu T, Neelakantan NR (1997). Utilization of short oil palm empty fruit bunch as reinforcement in phenol formaldehyde resin. *J. Polym. Eng.*, 16: 265-293.
- Valadez-Gonzalez A, Cervantes-Uc JM, Olayo R, Herrera-Franco PJ (1999). Effect of fiber surface treatment on the fiber-matrix bond strength of natural fiber reinforced composites. *Compos. Part B.*, 30: 309-320.
- Velmurugan R, Manikandan V (2007). Mechanical properties of palmyra/glass fiber hybrid composites. *Compos. Part A.*, 38: 2216-2226.

Bibliografía.

1. *High NO₂ levels: Ongoing need for action on diesel emissions.* **Lahl, Uwe and Lambrecht, Udo.** Ludwigsburg, Germany : s.n., April 2008. VDA- Technical Congress.
2. **Wallace, Lance A.** *The total exposure assessment methodology (TEAM) study: Summary and Analysis: Volume I.* EPA. Chicago, IL : U.S. Environmental Protection Agency, 1987. EPA/600/6-87/002a.
3. *Brief review of development of geopolymer concrete.* **Hardjito, B., et al.** Las Vegas, USA : American Concrete Institute, May 2004. George Hoff Symposium.
4. *Properties of geopolymer cements.* **Davidovits, Joseph.** 131-149, Kiev, Ukraine : Alkaline Cements and Concretes, 1994, Vol. First International Conference.
5. *Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials.* **Davidovits, J.** 1991, Journal of Thermal Analysis, pp. Vol. 37, pp. 1633-1656.
6. *Geopolymer technology: the current state of the art.* **Duxson, P, et al.** 2007. J Mater Sci, pp. Vol 4, p.p. 2917-2933.
7. **Davidovits, J.** 4.472.199 US, 1984.
8. *The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer.* **Muñiz-Villarreal, M.S., et al.** 2011, Materials Letters, pp. 995-998.
9. *Fire protection of flammable materials utilizing geopolymer.* **Giancaspro, J., Balaguru, P. and Lyon, R.** 5, 2004, SAMPE Journal, Vol. 40, pp. 42-49.

10. *Geopolymers for immobilization of Cr⁶⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺*. **Zhang, JG, et al.** 2-3: 587-598, s.l. : Journal of hazardous materials, 2008, Vol. 157.
11. *Waste stabilization/solidification of an electric arc furnace dust using fly ash-based geopolymers*. **Pereira, C. F., et al.** 7, 2009, Fuel, Vol. 88, pp. 1185–93.
12. *Immobilization of Cr⁶⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ and Pb²⁺ in alkali-activated slag binders*. **Deja, J.** 12, 2002, Cement and Concrete Research, pp. 1971-1979.
13. *Effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers*. **Van Jaarsveld, J.G.S. and Van Deventer, J.S.J.** 8, 1999, Cement and Concrete Research, Vol. 29, pp. 1189-1200
14. *Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes Part II. Stabilisation of chromium and lead*. **Palomo, A. and Palacios, M.** 2, 2003, Cement and Concrete Research, Vol. 33, pp. 289-295
15. *Water retention properties of porous geopolymers for use in cooling applications*. **Okada, Kiyoshi, et al.** 2009, Journal of the European Ceramic Society, pp. 1917-1923.
16. *Inorganic polymers (geopolymers) containing acid–base indicators as possible colour-change humidity indicators*. **McKenzie, K.J.D and O'Leary, B.** 230-232, 2009, Materials Letters, Vol. 63.
17. **Ollis, D.F., Pelizzetti, E and Serpone, N.** Photocatalysis: Fundamentals and Applications. [book auth.] N Serpone and E Pelizzetti. *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*. New York : Wiley-Interscience, 1989, pp. 603-637.
18. *Air purifying pavement: development of photocatalytic concrete blocks*. **Murata, Y, et al.** 1999, Journal of Advanced Oxidation Technologies 4, pp. 227-230.

19. *NO removal efficiency of photocatalytic paving blocks prepared with recycled materials.* **Poon, C.S. and Cheung, E.** 2007, *Construction and Building Materials*, pp. 1746-1753.
20. *Photocatalysis of 4-chlorophenol mediated by TiO₂ fixed to concrete surfaces.* **Watts, Michael J. and Cooper, Adrienne T.** 2008, *Solar Energy* 82, pp. 206-211.
21. *TiO₂-containing cement pastes and mortars: Measurements of the photocatalytic efficiency using a rhodamine B-based colourimetric test.* **Ruot, Bertrand, et al.** 2009, *Solar Energy* 83, pp. 1794-1801.
22. *Photocatalytic activity of titanium dioxide modified concrete materials influence of utilizing recycled glass cullets as aggregates.* **Chen, Jun and Poon, Chi-Sun.** 2009, *Journal of Environmental Management* 90, pp. 3436-3442.
23. *Titanium dioxide coated cementitious materials for air purifying purposes: preparation, characterization and toluene removal potential.* **Ramirez, AM, et al.** 2009, *Building and Environment*.
24. *Experimental study of photocatalytic concrete products for air purification.* **Hüsken, G., Hunger, M. and Brouwers, H. J. H.** 2009, *Building and Environment* 44, pp. 2463-2474.
25. *Synthesis and characterisation of novel titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst.* **Chong, Meng Nan, et al.** 2009, *Microporous and Mesoporous Materials* 117, pp. 233-242.
26. *Pumice Stone supported titanium dioxide for removal of pathogen in drinking water and recalcitrant in wastewater.* **Subrahmanyam, M., et al.** 2008, *Solar Energy* 82, pp. 1099-1106.

27. *Immobilization of TiO₂ on pumice stone for the photocatalytic degradation of dyes and dye industry pollutants.* **Rao, K. Venkata Subba, et al.** 2003, *Applied Catalysis B: Environmental* 46, pp. 77-85.
28. *High performance nano-titania photocatalytic paper composite. Part II: Preparation and characterization of natural zeolite-based nano-titania composite sheets and study of their photocatalytic activity.* **Ko, Seonghyuk, et al.** 2009, *Materials Science and Engineering B*, p. doi: 10.1016/j.mseb.2009.08.010.
29. *Capturing of bisphenol A photodecomposition intermediates by composite TiO₂-zeolite sheets.* **Fukahori, Shuji, et al.** 2003, *Applied Catalysis B: Environmental* 46, pp. 453-462.
30. *Photoinduced reactivity of titanium dioxide.* **Carp, O., Huisman, C. L. and Reller, A.** 1-2, 2004, *Progress in Solid State Chemistry*, Vol. 32, pp. 33-177
31. *Synthesis and characterization of TiO₂ nanoparticles.* **Viana, M. M., Soares, V. F. and Mohallem, N. D.S.** 7, s.l. : Elsevier, 2010, *Ceramics International*, Vol. 36, pp. 2047-2053.
32. *SYNTHESIS AND APPLICATIONS OF TiO₂ NANOPARTICLES.* **Ahamad, A., Awan, G. H. and Aziz, S.** Pakistan : Pakistan Engineering Congress, 70th Annual Session Proceedings. Paper no. 676.
33. *Mott-Schottky analysis of nanometer-scale thin-film anatase TiO₂.* **Van De Krol, R., Goossens, A. and Schoonman, J.** 5, 1997, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 144, pp. 1723-1727.
34. *The surface science of titanium dioxide.* **Diebold, U.** 5-8, 2003, *Surface Science Reports*, Vol. 48, pp. 53-229.

35. *Brookite titania photocatalytic nanomaterials: Synthesis, properties, and applications.* **Xie, J., et al.** 12, 2009, Pure and Applied Chemistry, Vol. 8, pp. 2407-2415.
36. *C-V characteristics of metal-titanium dioxide-silicon capacitors.* **Brown, W. D. and Grannemann, W. W.** 6, 1978, Solid State Electronics, Vol. 21, pp. 837-846.
37. *TiO_{2-x} films prepared by ion beam assisted deposition.* **Li, C., et al.** 1-4, 2000, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol. 169, pp. 21-25 .
38. *Obtention of TiO₂ rutile at room temperature through direct oxidation of TiCl₃.* **Pedraza, F. and Vazquez, A.** 4, 1999, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol. 60, pp. 445-448 .
39. *Characterization and photocatalysis of Eu³⁺-TiO₂ sol in the hydrosol reaction system.* **Xie, Y. and Yuan, C.** 4-5, 2004, Materials Research Bulletin, Vol. 39, pp. 533-543.
40. *Synthesis and photocatalytic properties of fibrous titania by solvothermal reactions.* **Yin, S., et al.** 1-3 SPEC, 2003, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 137, pp. 45-48 .
41. *Synthesis of Fe/TiO₂ photocatalyst with nanometer size by solvothermal method and the effect of H₂O addition on structural stability and photodecomposition of methanol.* **Kang, M.** 1-2, 2003, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 197, pp. 173-183
42. *Synthesis of nanocrystalline TiO₂ in toluene by a solvothermal route.* **Kim, C. S., et al.** 3-4, 2003, Journal of Crystal Growth, Vol. 254, pp. 405-410

43. *The effect of preparation method on the photoactivity of crystalline titanium dioxide particles.* **Watson, S. S., et al.** 1, 2003, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 95, pp. 213-220
44. *3 Sol-gel chemistry of transition metal oxides.* **Livage, J., Henry, M. and Sanchez, C.** 4, 1988, *Progress in Solid State Chemistry*, Vol. 18, pp. 259-341.
45. *Synthesis of TiO₂ Nanoparticles Utilizing Hydrated Reverse Micelles in CO₂.* **Lim, K.T., et al.** 6, 2004, *Langmuir*, Vol. 20, pp. 2466-2471 .
46. *Preparation of nanoparticles of silver halides, superconductors and magnetic materials using water-in-oil microemulsions as nano-reactors.* **Pillai, V., et al.** C, 1995, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 55, pp. 241-269
47. *Synthesis and structure of nanocrystalline TiO₂ with lower band gap showing high photocatalytic activity.* **Nagaveni, K., et al.** 7, 2004, *Langmuir*, Vol. 20, pp. 2900-2907.
48. *Solar photocatalytic degradation of dyes: High activity of combustion synthesized nano TiO₂.* **Nagaveni, K., et al.** 2, 2004, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 48, pp. 83-93.
49. *Cathodic electrosynthesis of titanium and ruthenium oxides.* **Zhitomirsky, I.** 5-6, 1998, *Materials Letters*, Vol. 33, pp. 305-310
50. *Some recent developments in the chemical vapour deposition of electroceramic oxides.* **Jones, A. C. and Chalker, P. R.** 6, 2003, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 36, pp. R80-R95.
51. *Chemical vapour deposition of coatings.* **Choy, K. L.** 2, 2003, *Progress in Materials Science*, Vol. 48, pp. 57-170

52. **Kish, Horst.** What is Photocatalysis? [book auth.] Nick Serpone and Ezio Pelizzetti. [ed.] Nick Serpone and Ezio Pelizzetti. *Photocatalysis. Fundamentals and applications.* s.l. : John Wiley & Sons, Inc., 1989, pp. 1-8.
53. **Kaneko, Masao and Okura, Ichiro.** *Photocatalysis. Science and technology.* s.l. : Springer, 2002. pp. 29-49. 4062106159.
54. **Helfferich, Friedrich.** *Ion exchange.* New York : McGraw-Hill, 1962. 0486687848.
55. *Eliminación de metales alcalinos de polioles mediante intercambio iónico.* **Rodríguez Romero, Juan Francisco and Universidad de Castilla-La Mancha (Ciudad Real, Es.** Número 16 de Colección Tesis doctorales, España : Univ de Castilla La Mancha, 1995, Vol. Volumen 16 de Tesis doctorales. 848825573X, 9788488255730.
56. **Shriner, Ralph L., et al.** *The Systematic Identification of Organic Compounds.* s.l. : John Wiley & Sons, 2004. 0471215031.
57. *Kinetic study of ketones photocatalytic oxidation in gas phase using TiO₂-containing paper: Effect of water vapor.* **Raillard, C., et al.** 3, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol. 163, pp. 425-431.
58. **Environmental Protection Agency.** *Indoor Air Facts No. 4. Sick Building Syndrome.* United States Environmental Protection Agency;. 1991.
59. *Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide.* **Alberici, Rosana M. and Jardim, Wilson F.** 1-2, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 14, pp. 55-68.
60. *Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review.* **Zhao, Juan and Yang, Xudong.** 5, 2033, Building and Environment, Vol. 38, pp. 645-654.

61. **Sax, N. Irving and Lewis, Richard J.** *Diccionario De Quimica: Y De Productos Quimicos.* s.l. : I B D, 1994. 8428208913.
62. **Berthéléme, Servane.** Centre of Documentation, Research and Experimentation on Accidental Water Pollution. [Online] September 2009. [Cited: Abril 23, 2012.] <http://www.cedre.fr/en/publication/chemical/mek.pdf>.
63. *Remediation of olfactory pollution by photocatalytic degradation process: Study of methyl ethyl ketone (MEK).* **Vincent, G., et al.** 1, 2007, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol. 191, pp. 42-50.
64. *30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs.* **Davidovits, J.** Melbourne, Australia : s.n., October 28-29, 2002. Geopolymer 2002 Conference.
65. **Dahm, Donald J. and Dahm, Kevin D.** *Interpreting Diffuse Reflectance: A theoretical Introduction to Absorption Spectroscopy of Scatterigng Materials.* Chichester, U.K. : NIR Publications, 2007 9781901019056.
66. **Roque-Malherbe, Rolando M.A.** *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials.* Boca Raton, FL. : CRC Press, 2007. 978-1-4200-4675-5.
67. *Ammonium dioxalato-oxotitanate(IV): A new standard compound.* **Zátka, V. and Hoffmann, O.** 1970, The Analyst, pp. 200-203. 00032654.
68. *Bifunctional N-doped mesoporous TiO₂ photocatalysts.* **Fang, J., et al.** 46, 2008, Journal of Physical Chemistry C , Vol. 112, pp. 18150-18156.
69. *Synthesis of rutile from ATO and stearic acid.* **Patil, M. M., et al.** 21, 2005, Materials Letters, Vol. 59, pp. 2673-2675.
70. *Apparatus for preparation of very dilute gas mixtures.* **McKelvey, J. M. and Hoelscher, H. E.** 1, 1957, Analytical Chemistry, Vol. 29, p. 123.

71. **McNaught, A. D. and Wilkinson, A.** IUPAC. Compendium of Chemical Terminology. *Gold book*. [Online] 1997. [Cited: 05 22, 2012.] <http://goldbook.iupac.org/M03853.html>. 0-9678550-9-8.
72. **Ohsaka, T, Izumi, F. and Fujiki, Y.** 321, s.l. : J. Raman Spec., 1978, Vol. 7.
73. **Yamashita, H., et al.** [book auth.] M. Anpo. *Photofunctional Zeolites: Synthesis, Characterization, Photocatalytic reactions and Light Harvesting*. New York : Nova Science Publishers Inc., 2000, pp. 134-143.
74. **Yamashita, Hiromi, et al.** Design of efficient photocatalysts incorporated within zeolite cavities and frameworks: Titanium, Vanadium, Chromium oxides. [book auth.] Masakazu Anpo. *Photofunctional Zeolites: synthesis, characterization, photocatalytic reactions, light harvesting*. Huntington, New York : Nova Science Publishers, Inc., 2000, pp. 129-168.
75. *The influence of heat treatment on the optical properties of titanium oxide thin films.* **Mardare, D. and Rusu, G. I.** 3, 2002, Materials Letters, Vol. 56, pp. 210-214.
76. *Thickness dependence of the optical properties of sputter deposited Ti oxide films.* **Rodríguez, J., et al.** 1, 2000, Thin Solid Films, Vol. 365, pp. 119-125.
77. *Metal ions as probes for characterization of geopolymer materials.* **Bortnovsky, O., et al.** 9, 2008, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 91, pp. 3052-3057
78. *Synthesis and characterization of a concrete based on metakaolin geopolymer.* **Marín-López, C., et al.** 12, 2009, Inorganic Materials, Vol. 45, pp. 1429-1432.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DOCTORAL DEL C. JOSÉ RAMÓN GASCA TIRADO TITULADA: "DISEÑO Y ELABORACIÓN DE CERÁMICOS VERDES, POLIFÁSICOS Y FUNCIONALIZADOS", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., AL SEIS DE DICIEMBRE DEL DOS MIL DOCE.



DR. ALEJANDRO MANZANO RAMÍREZ



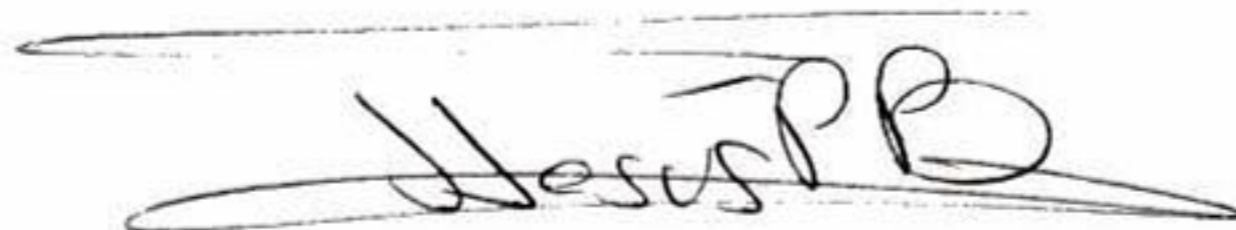
DRA. REBECA CASTANEDO PÉREZ.



DR. GERARDO TORRES DELGADO.



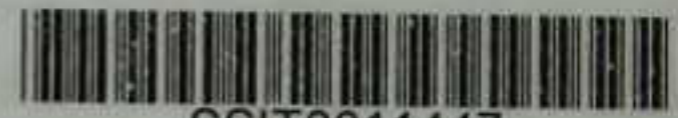
DR. YURII VOROBIOV.



DR. JOSÉ DE JESÚS PÉREZ BUENO.



CINESTAV - IPN
Biblioteca Central



SSIT0011447