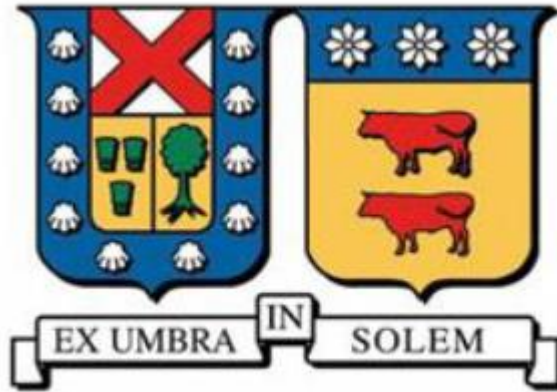


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales



**Estudio del comportamiento de geopolímeros para relleno de
caserones en minería subterránea**

Humberto Ignacio José Eduardo Collado Leal
Profesora Guía: Rodrigo Estay Huidobro
Profesora Co-Guía: María Teresa Zandarín
Miembro de la comisión: Adeline Delonca
Abril 2021

RESUMEN

La minería subterránea ha vuelto a ganar relevancia en los últimos años gracias a que este método de explotación resulta menos invasivo al medioambiente al generar menos depósitos de estéril en comparación a métodos de explotación a rajo abierto. Dentro de los métodos más utilizados se encuentra la explotación por caserones con pilares autosoportados, el cual presenta buenos resultados en lo operacional pero reduce en gran medida las reservas minerales al no poder extraer estos pilares que suelen tener leyes suficientes como para estudiar el beneficio económico que tendría recuperarlos. Debido a esto, surgen métodos de explotación que implican rellenar estas cavidades con un material conglomerado que soporte los esfuerzos generados en el macizo rocoso, donde destaca el uso de cemento con relave o estéril, pero el uso de esta tecnología eleva el costo de minado en demasía.

En el rubro de la construcción se ha investigado sobre un nuevo material que puede reemplazar al cemento denominado “geopolímero”, el cual consiste en un aglomerante formado a través de una fuente de aluminosilicatos y una solución alcalina que activa la fuente y permite la polimerización del material. El uso de relaves como fuente de aluminosilicatos para elaborar un geopolímero resulta atractivo, puesto que la composición mineralógica de los relaves presentados en Chile posee un alto contenido de silicio y aluminio que podría aportar en la polimerización de este material. Estudiar cómo actúan los relaves frente a una solución alcalina (por ejemplo, de hidróxido de sodio) puede aportar información interesante para ampliar el abanico de aplicaciones de los geopolímeros.

La presente memoria de título estudia la formación de geopolímeros en base a relaves como una nueva opción de relleno para caserones. Se aplicarán distintas metodologías de preparación de geopolímeros con la finalidad de observar el fenómeno de la geopolimerización, utilizando como fuente de aluminosilicatos relave de cobre; e hidróxido de sodio como solución alcalina, para lograr la mejor forma de trabajar con los materiales escogidos. El alcance de esta memoria consiste en cumplir el hito 1 del proyecto Corfo adjudicado por el Centro de Investigación de JRI, donde se determinó alcanzar 1 MPa de resistencia a la compresión simple después de 7 días de curado, con la finalidad de tener una tecnología que consiga una alta resistencia mecánica en etapas tempranas para la continuidad operacional en minería subterránea.

A partir de los distintos resultados obtenidos en base a el tiempo de curado en el horno a distintas temperaturas, se puede inferir que una alta temperatura en la etapa posterior al relleno de la probeta es favorable para el endurecimiento de la muestra. Al pasar los días en el horno, las probetas a 90°C demostraron una resistencia destacable, permitiendo realizar ensayos de resistencia a la compresión simple para cuantificar su desempeño. Esto beneficiaría el trabajo con relave, al ser este una fuente que no tuvo un tratamiento térmico previo a temperaturas elevadas ($> 700\text{ }^{\circ}\text{C}$), aunque en primera instancia se volvería complejo replicar estas condiciones a nivel industrial, por lo que se recomienda evaluar la adición de otra fuente de aluminosilicatos que asegure una cantidad suficiente de fases

solubles de aluminosilicatos y/o el uso de una solución alcalina mixta de hidróxido de sodio con silicato de sodio, que asegure la formación de un gel rico en silicio que actúe como semilla para el gel N-A-S-H. Para complementar la factibilidad del uso de esta tecnología, se realizó un ensayo de compresión uniaxial al mejor caso obtenido, donde se obtuvo una resistencia de 1.4 MPa, lo cual cumple el hito 1 propuesto para el proyecto Corfo en términos de resistencia mecánica, pero se debe continuar experimentando para lograr una mezcla que no conlleve un tratamiento térmico inviable a nivel industrial, además de ajustar las cantidades de agua y aditivos necesarias para la aplicación de esta tecnología, además de refinar las condiciones de curado.

ÍNDICE

RESUMEN	I
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVO GENERAL DEL TRABAJO	2
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
ALCANCE	2
DEFINICIONES	3
CAPÍTULO 1: ESTADO DEL ARTE DE LOS GEOPOLÍMEROS	4
1 INTRODUCCIÓN	4
1.1 DEFINICIÓN	4
2 MATERIAS PRIMAS	5
2.1 FUENTES DE ALUMINOSILICATOS	6
2.1.1 Relaves	6
2.1.2 Cenizas volantes	7
2.1.3 Metacaolín	7
2.2 ACTIVADORES ALCALINOS	8
2.2.1 Soluciones de hidróxidos alcalinos	8
2.2.2 Soluciones de silicatos alcalinos	9
3 COMPOSICIÓN Y SÍNTESIS	11
3.1 COMPOSICIÓN	11
3.2 SÍNTESIS	15
3.2.1 1era etapa: destrucción-coagulación	17
3.2.2 2da etapa: coagulación-condensación	17
3.2.3 3era etapa: condensación-cristalización	18
CAPÍTULO 2: MEZCLAS DE GEOPOLÍMEROS-RELAVES	21
4 DISEÑO DE GEOPOLÍMEROS	21
4.1 RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN SIMPLE	21
4.1.1 Ratios molares	21
4.1.2 Temperatura y tiempo de curado	36
4.1.3 Efecto de presencia de calcio y otras impurezas	48
4.1.4 Conclusión de la investigación bibliográfica	57
CAPÍTULO 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL	58
5 METODOLOGÍA	58

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y ANÁLISIS	67
6 CARACTERIZACIÓN	67
7 ANÁLISIS DE MEZCLAS	70
7.1 MÉTODO I	70
7.2 MÉTODO II	73
7.3 MÉTODO III	74
7.4 MÉTODO IV	75
7.5 MÉTODO V	76
7.6 MÉTODO VI	77
7.7 MÉTODO VII.....	79
8 COMPARATIVA GEOPOLIMERO VS RELAVE-CEMENTO.....	85
CONCLUSIONES	88
TRABAJO FUTURO PROPUESTO	90
REFERENCIAS	91

Anexo A: Reportes

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 Esquema del proceso de creación de un geopolímero.	5
Figura 2 Reacción del silicato al entrar en contacto con el agua [25].	12
Figura 3: Reacción de Si(OH)₄ en un ambiente alcalino [25].	12
Figura 4 Oligómeros de polisialatos que se pueden formar [4].	16
Figura 5 Representación de tetraedros completamente unidos a otros tetraedros bajo la anotación de Qn(mAl) [28].	16
Figura 6 Reacción esquemática de la polimerización [32].	17
Figura 7 Primera etapa: "destrucción-coagulación" generado por el OH — presente en la solución [27].	17
Figura 8 Segunda etapa: "coagulación-condensación". Formación de dímeros a partir de ácido silícico [27].	17
Figura 9 Modelo conceptual de la geopolimerización [34].	18
Figura 10 Micrografías SEM de Na-geopolímeros: Ratios de Si/Al de (a) 1.15; (b) 1.40; (c) 1.65; (d) 1.90; (e) 2.15 [26].	32
Figura 11 Micrografías SEM de geopolímeros con Si/Al = (a) 1.45; (b) 1.50; (c) 1.55 y (d) 1.60 [26].	33
Figura 12 Micrografía SEM de un geopolímero a un ratio Si/Al igual a 1 [40].	33
Figura 13 Micrografía SEM de un geopolímero a un ratio Si/Al igual a 2 [40].	34
Figura 14 Micrografía SEM de un geopolímero a un ratio Si/Al igual a 3 [40].	35
Figura 15 Micrografía SEM de un geopolímero a un ratio Si/Al igual a 4 [40].	36
Figura 16 Imágenes SEM del geopolímero basado en relaves de cobre a distintas temperaturas y la distribución de Si y Al a cada temperatura por columna [16].	46
Figura 17 Micrografía SEM de la matriz B1 a los 28 días (según la tabla 6.1) donde A es el gel del geopolímero bajo en calcio y B es el gel C-S-H [56].	50
Figura 18 Micrografía de la matriz C5 a los 28 días (según la tabla 6.1) donde a) es la matriz del geopolímero y b) una ampliación donde se aprecia el cristal de calcio [56].	50
Figura 19 Imagen SEM y EDX para el Si, Al, Na y Ca de un geopolímero en base a relaves y cenizas volantes [57].	52
Figura 20 Metodología para desarrollo del estudio.	58
Figura 21 Relave de Minera San Pedro.	60
Figura 22 Esquema método I.	61
Figura 23 Esquema método II.	61
Figura 24 Esquema método III.	62
Figura 25 Esquema método IV.	63

Figura 26 Esquema método V	64
Figura 27 Esquema método VI	65
Figura 28 Esquema método VII	66
Figura 29 Condición de la mezcla realizada con el método I posterior a las 24 horas a temperatura ambiente.	71
Figura 30 Carbonatación mezcla método I posterior a 7 días en horno a 60 °C	73
Figura 31 Consistencia de la mezcla con el método II	74
Figura 32 Hidróxido de sodio cristalizado de la solución alcalina del método II.	74
Figura 33 Consistencia de la mezcla con el método III.	75
Figura 34 Solución alcalina de hidróxido de sodio de 16 M.	75
Figura 35 Consistencia método IV.	76
Figura 36 Consistencia método V	76
Figura 37 Consistencia método VI.	77
Figura 38 Consistencia método VI con razón agua/sólidos de 20%, 24 horas a 60 °C.	77
Figura 39 Consistencia método VI con razón agua/sólidos de 20%, 7 días a 60 °C.	78
Figura 40 Consistencia método VI con razón agua/sólidos de 20%, 7 días a 90 °C.	79
Figura 41 Mezclas método VII (1 día a 60 °C) post 24 horas a temperatura ambiente.	80
Figura 42 Método VII, horno a 60 °C por 7 días.	81
Figura 43 Fisura en probeta de método VII a 60 °C por 7 días.	82
Figura 44 Método VII de 7 días a 90 °C.	83
Figura 45 Comparativa muestra método VII (izquierda) vs geopolímero de ratio Si/Al igual a 2 (derecha).	84

INDICE DE GRAFICOS

Gráfico 1 Resistencia a la compresión en relación con la concentración de la solución de NaOH [22].	9
Gráfico 2 Viscosidad en función de Na₂O para cada ratio SiO₂/Na₂O [21].	10
Gráfico 3 Porcentaje de las diferentes fases presentes en el geopolímero de cenizas volantes activadas con sílice soluble en el tiempo (α se refiere a la suma del gel y las zeolitas) [24]	11
Gráfico 4 ²⁷ Al NMR de (a) metacaolín común; (b) ceniza volante; (c) polímero en base a metacaolín con ratio Si/Al = 2.15; (d) polímero de cenizas volantes activado con NaOH (8 M) [28].	13
Gráfico 5 Difractogramas XRD para: (A) metacaolín con impurezas de moscovita; (B) geopolímero de NaAlSiO₄ obtenido después de 1 día; y (C) después de 7 días de síntesis, con presencia de zeolita [30].	14

Gráfico 6 Difractograma XRD de un geopolímero de KAlSiO₄ sintetizado a 70, 90 y 120° C [28].	15
Gráfico 7 Análisis de cinética de muestras con distintas concentraciones de NaOH [36].	19
Gráfico 8 Análisis cinético de formación de gel en presencia de cristales de zeolita ("seeded") y sin estos ("unseeded") [36].	20
Gráfico 9 Módulo de Young (▲) y resistencia a la compresión (■) del geopolímero [26]	22
Gráfico 10 Valores de resistencia a la compresión simple (izquierda) y valores de módulo de Young (derecha) para distintos tipos de álcali después de 7 días [39].	23
Gráfico 11 Valores de resistencia a la compresión simple (izquierda) y valores de módulo de Young (derecha) para distintos tipos de álcali después de 28 días [39].	23
Gráfico 12 Cambios en el módulo de Young, presentados como variación porcentual entre los valores de los días 7 y 28 [39].	24
Gráfico 13 Resistencia a la compresión del geopolímero sintetizado a distintos ratios de Si/Al [40].	25
Gráfico 14 Resistencia a la compresión a distintos ratios molares de Si/Al y Na/Al [44].	26
Gráfico 15 Resistencia a la compresión en función de la porosidad aparente [44].	26
Gráfico 16 Resistencia a la compresión a distintos ratios de óxidos de silicio, aluminio y sodio [43].	27
Gráfico 17 Resistencia a la compresión simple en función de ratios de óxidos de silicio y aluminio [46].	27
Gráfico 18 Granulometría del relave y las cenizas volantes utilizadas por Zhang et al. [48] ($D_{50} = 120 \mu\text{m}$).	29
Gráfico 19 Resistencia a la compresión a distintos ratios Si/Al derivados de las proporciones usadas de relaves y cenizas volantes [48].	30
Gráfico 20 Resistencia a la compresión a distintas temperaturas de curado de un geopolímero basado en relave y cenizas volantes [16].	38
Gráfico 21 Resistencia a la compresión simple en base a la temperatura de curado de formación de geopolímeros en condiciones normales y expuestos a temperaturas elevadas, luego de 3 días de envejecimiento a condiciones ambientales [50].	39
Gráfico 22 Resistencia a la compresión a los 7 días en base a distintas temperaturas de curado y tiempos [51].	40
Gráfico 23 Resistencia a la compresión tras 7 días de envejecimiento a distintos tiempos de curado [51].	40
Gráfico 24 Granulometría de relave utilizado por Ahmari et al. [52].	41
Gráfico 25 Resultados de UCS a distintas temperaturas de curado y concentraciones de NaOH [52].	42
Gráfico 26 Evolución de la resistencia durante un año de envejecimiento a condiciones ambientales, para distintas condiciones de curado en la formación de un geopolímero de cenizas volantes [53].	43
Gráfico 27 Evolución de la resistencia durante un año de envejecimiento a condiciones ambientales, para distintas condiciones de curado en la formación de un geopolímero de metacaolín [53].	44
Gráfico 28 Detalle del gráfico 25 para etapa temprana de envejecimiento.	45
Gráfico 29 Difracción de rayos X a geopolímero curado a distintas temperaturas [16].	47

Gráfico 30 Difracción de rayos X de la eflorescencia presente en el geopolímero al ser curado por temperaturas sobre los 100 °C [16].....	48
Gráfico 31 Resultados de resistencia a la compresión al cambiar la composición del activador alcalino en base a NaOH y CaO [57].....	51
Gráfico 32 Resistencia a la compresión simple a distintos tiempos de curado y concentraciones de hidróxido de sodio en presencia de distintas cantidades de Ca(OH)2 [58].....	54
Gráfico 33 Resistencia a la compresión en base al porcentaje en peso de distintos nitratos y sulfatos [59].	55
Gráfico 34 Resistencia a la compresión simple en función del consumo del activador alcalino por los distintos nitratos y sulfatos presentes [59].	56
Gráfico 35 Curva granulométrica de relave a utilizar.	67
Gráfico 36 Carta de plasticidad del relave.	68
Gráfico 37 Diagrama de fusión del sistema NaOH – H ₂ O [21].	72

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Porcentaje en peso de compuestos químicos presentes en distintos depósitos de relaves de la zona central de Chile (basado en datos del catastro de Sernageomin al año 2020).....	6
Tabla 2 Nomenclatura para la composición de mezclas de álcalis en la solución alcalina [35].....	23
Tabla 3 Resultados de resistencia a la compresión simple a distintos ratios de Si/Al y Na/Al [24].....	28
Tabla 4 Composición química del relave de cobre usado en el estudio de Zhang et al. [48].	29
Tabla 5 Resumen de investigación bibliográfica de la influencia de ratios en la resistencia mecánica (RV = relave). 31	
Tabla 6 Composición del relave utilizado por Tian et al [16].....	37
Tabla 7 Composición de las cenizas volantes utilizadas por Tian et al [16].	37
Tabla 8 Composición química del relave utilizado por Ahmari et al. [52].	41
Tabla 9 Concentraciones de Si y Al en el geopolímero a distintas temperaturas de curado y concentraciones de NaOH [48].	42
Tabla 10 Recopilación bibliográfica de condiciones óptimas de curado en base a distintos autores.	45
Tabla 11 Resistencia a la compresión con distintas cantidades de calcio y solución alcalina [52].	49
Tabla 12 Composición del relave utilizado en el trabajo de Pacheco-Torgal & Jalali [58].	53
Tabla 13 Tipos de nitratos y sulfatos agregados al geopolímero en base a escoria rica en hierro [55].....	55
Tabla 14 Resumen sobre impurezas en la formación de geopolímeros.....	56
Tabla 15 Cantidades de relave, agua y NaOH para cada mezcla a realizar.....	59
Tabla 16 Límites de Atterberg del relave de Minera San Pedro.	67

Tabla 17 Concentración de elementos en agua de procesos (Valores obtenidos por el laboratorio Andes Analytical Assay).....	69
Tabla 18 Elementos principales presentes en el relave (Valores obtenidos por el laboratorio Andes Analytical Assay).	70
Tabla 19 Resumen resultados observados.	85
Tabla 20 Resultados de resistencia a la compresión para mezcla realizada con el método VII.	86
Tabla 21 Resultados de resistencia mecánica y costo de mezcla de relave-cemento.	86
Tabla 22 Resultados de resistencia mecánica y costo de mezcla de geopolímero (método VII) (Dato de costo de NaOH corresponde al más alto encontrado en Alibaba).	86

INTRODUCCIÓN

La minería subterránea ha vuelto a ganar relevancia en los últimos años gracias a que este método de explotación resulta menos invasivo al medioambiente al generar menos depósitos de estéril en comparación a métodos de explotación a rajo abierto [1]. Dentro de los métodos más utilizados se encuentra la explotación por caserones con pilares autosoportados, el cual presenta buenos resultados en lo operacional pero reduce en gran medida las reservas minerales al no poder extraer estos pilares que suelen tener leyes suficientes como para estudiar el beneficio económico que tendría recuperarlos.

Para la recuperación de estos pilares, el relleno a través de relaves resulta como una práctica interesante, la cual conlleva reutilizar un desecho minero abundante en el país, lo que traería un impacto positivo significativo para el medioambiente [2]. Sin embargo, la mayoría de las veces es necesario aglutinarlo con el uso de cemento y/o aditivos, lo que implica que los costos de esta tecnología resulten elevados debido a las cantidades que se requieren de cemento [3].

En el rubro de la construcción se ha investigado sobre un nuevo material denominado “geopolímero”, el cual consiste en un aglomerante formado a través de una fuente de aluminosilicatos (la cual suele ser un desecho o subproducto de otras industrias) y una solución alcalina que activa la fuente y permite la polimerización del material [4]. Su principal valor agregado es la reutilización de material desechado de otras industrias y que su producción involucra menos emisión de dióxido de carbono en comparación a otros materiales más tradicionales como el cemento Portland [5].

Los geopolímeros además destacan por poseer altas resistencias a la corrosión y a altas temperaturas [5] gracias al tipo de microestructura que posee en base a un gel hidratado de silicio, aluminio y, generalmente, sodio. Los geopolímeros han sido utilizados de diversas formas como herramientas y moldes; compuestos de fibra como componentes resistentes al calor o escudos; compuestos de fibra para fortalecimiento de estructuras de concreto existentes; espuma como material aislante; y solidificación o estabilización de desechos peligrosos [6].

El uso de relaves como fuente de aluminosilicatos para elaborar un geopolímero resulta atractivo, puesto que la composición mineralógica de los relaves presentados en Chile posee un alto contenido de silicio y aluminio que podría aportar en la polimerización de este material. Estudiar cómo actúan los relaves frente a una solución alcalina (por ejemplo, de hidróxido de sodio) puede aportar información relevante para ampliar el abanico de aplicaciones de los geopolímeros.

La presente memoria de título estudia la formación de geopolímeros en base a relaves como una nueva opción de relleno para caserones. Se aplicarán distintas metodologías de preparación de geopolímeros en los laboratorios del Centro de Investigación de JRI con la finalidad de observar el fenómeno de la geopolimerización, utilizando como fuente de aluminosilicatos relave de cobre; e hidróxido de sodio como solución alcalina, con la

finalidad de indicar la mejor forma de trabajar con las variables escogidas. El uso de estos dos componentes debiese entregar un producto de bajo costo, debido a que se reutilizaría un desecho y el hidróxido de sodio posee una disponibilidad alta y de bajo costo.

Objetivo General del Trabajo

Evaluar la factibilidad del uso de un geopolímero en base a relaves y una solución alcalina de hidróxido de sodio para el relleno de caserones, mediante el estudio de la incidencia de distintas metodologías en su formación.

Objetivos Específicos

- Desarrollar distintas metodologías para la formación de geopolímeros en términos de tiempos de fraguado/curado, temperaturas, razón agua/sólidos y concentraciones de la solución alcalina.
- Analizar consistencias obtenidas de los distintos métodos utilizados en base al estado del arte.
- Realizar ensayo de compresión uniaxial a la mezcla con mejor consistencia y comparar con datos previos de mezclas de relave-cemento.

Alcance

Esta memoria se desarrolla bajo el contexto de un proyecto Corfo desarrollado por el Centro de Investigación JRI (CIMS-JRI), el cual busca estudiar las propiedades de los geopolímeros en base a relave con reactivos alcalinos.

La memoria abarcará lo correspondiente a la etapa de experimentación para lograr el primer hito del proyecto, el que consiste en alcanzar una resistencia a la compresión simple de 1 MPa en 7 días de curado, el cual corresponde al valor objetivo propuesto por el CIMS-JRI a Corfo para conseguir una mezcla que cumpla con una resistencia mecánica suficiente para el relleno de caserones. Se buscan resultados de resistencia mecánica temprana (7 días) para verificar que sea una tecnología que permita una continuidad operacional dentro de la mina, permitiendo la operación de relleno y explotación de manera casi simultánea.

Esto se realizará variando la concentración de la solución alcalina y la razón agua/sólidos, además de utilizar distintas metodologías de mezclado que permitan activar de manera correcta las reacciones químicas entre los relaves y aditivos.

Definiciones

- **Concentración alcalina:** Corresponde a la cantidad de soluto (hidróxido de sodio) en moles sobre un litro de solución (hidróxido de sodio + agua). Su unidad de medida es la concentración molar o molaridad (M).
- **Razón agua/sólidos:** Razón presentada como porcentaje de la masa de agua total a utilizar para el geopolímero, sobre la masa de sólidos a utilizar como fuente de aluminosilicatos (relave).
- **Tiempo de fraguado:** Tiempo en que una mezcla se endurece en un ambiente controlado con una humedad relativa superior al 95% y a temperatura ambiente.
- **Tiempo de curado:** Tiempo en que una mezcla se endurece en un ambiente controlado a temperaturas por sobre la ambiente (ej: 40 °C, 60 °C, 90 °C, etc.).
- **Tiempo de envejecimiento:** Tiempo total en que la mezcla se endureció (suma de tiempo de fraguado y curado).

CAPÍTULO 1: ESTADO DEL ARTE DE LOS GEOPOLÍMEROS

1 INTRODUCCIÓN

Los geopolímeros han sido altamente estudiados como materiales de construcción [4]. Es una tecnología desarrollada con la finalidad de encontrar una opción más amigable con el medioambiente a comparación del tradicional cemento Portland para formar hormigones, ladrillos, concreto, etc. Su gran característica es que se pueden generar a través de subproductos de otras industrias. El ejemplo más conocido es la ceniza volante proveniente de las plantas eléctricas a base de carbón.

Los estudios se enfocan en entender el funcionamiento de la activación de las fuentes de aluminosilicatos por medios alcalinos para generar estos geopolímeros. Muchos autores han participado de estas investigaciones, logrando incluso generar textos recopilatorios [7] que permiten actualizar y dar una base para los futuros estudios.

En este capítulo se busca recopilar los estudios realizados sobre los geopolímeros, especialmente sobre su formación, variables más influyentes y las propiedades que estos poseen.

1.1 DEFINICIÓN

El concepto de geopolímero es una composición del prefijo “geo”, que corresponde a “tierra” en griego, haciendo referencia al contenido de aluminio y silicio presente en estos, los cuales tienen una alta presencia en la corteza terrestre [6]. La parte de “polímero” corresponde a su estructura formada por varios monómeros de aluminio y silicio.

Un geopolímero es un polímero sintético inorgánico generado a través de la reacción de materiales aluminosilicatos, donde se genera un aglutinante amorfo semi-cristalino [6]. La reacción puede ocurrir tanto a temperatura ambiente, como a altas temperaturas (ej: 90°C). El material con aluminosilicatos (cenizas volantes, metacaolín, arcilla calcinada, entre otros) reacciona con un activador alcalino que contiene hidróxidos alcalinos, silicatos, aluminatos, carbonatos y/o sulfatos. El producto de esta reacción es la que genera una sustancia amorfa compuesta con fases sólidas de aluminosilicatos armadas en base a conexiones de SiO_4^{4-} y AlO_4^{5-} como tetraedros formando una estructura 3D.

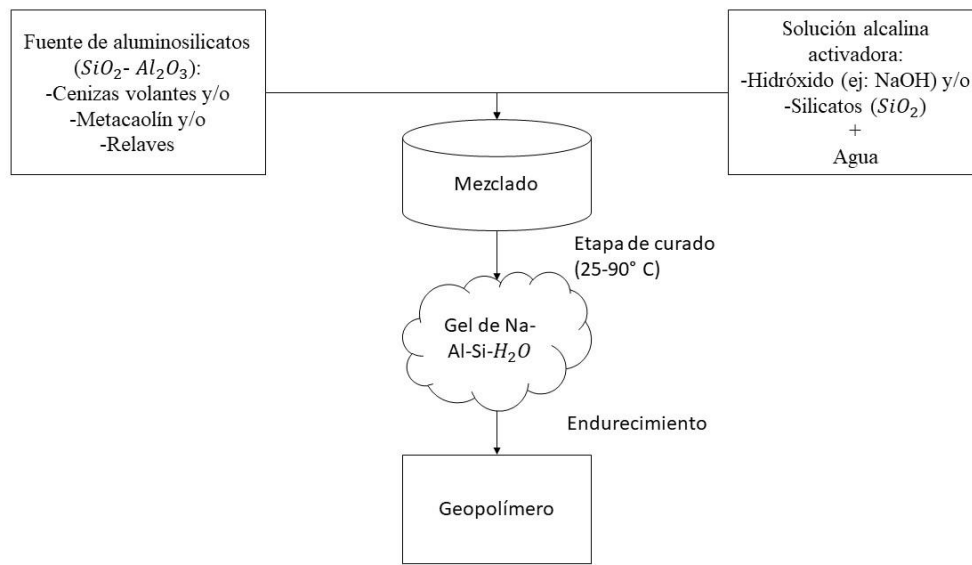


Figura 1 Esquema del proceso de creación de un geopolímero.

Se debe mencionar que los geopolímeros suelen referirse como precursores zeolíticos [8]. Esto es debido a la similitud en la composición química: ambos consisten en una estructura 3D de tetraedros de silicatos y aluminatos. Sin embargo, su estructura es distinta: La zeolita tiene una estructura cristalina ordenada, mientras que los geopolímeros tienen principalmente una estructura amorfa. Las zeolitas son generalmente producidas con ratios de agua/sólidos mucho más altos y son curadas a temperaturas y presiones elevadas (sobre 100° C y alrededor de 200 kPa) para alcanzar la formación de la estructura cristalina. Se ha observado la formación de estructuras cristalinas (o zeolíticas) en el geopolímero [9]. El proceso de reacción de los geopolímeros orientado a la formación de materiales cementosos puede considerarse como una zeolitización donde la etapa de cristalización no se logra [10].

2 MATERIAS PRIMAS

Para obtener un geopolímero con las propiedades deseadas, ya sea alta resistencia, baja contracción, alta resistencia a ambientes ácidos o que sea de bajo costo, se deben controlar las siguientes ratios [5]:

- Si/Al
- Si/M⁺ (M⁺: ion alcalino: Na⁺, K⁺, etc.)
- Agua/Sólidos

2.1 FUENTES DE ALUMINOSILICATOS

Hay una gran variedad de reactivos de aluminosilicatos que se pueden usar para la producción de geopolímeros. Estos se pueden dividir principalmente en:

- Subproductos de otras industrias, como cenizas volantes, escorias con bajo contenido de calcio [11] y desechos mineros [12] (ej: relaves)
- Reactivos naturales: Vidrio volcánico, gel de sílice diagenizado de ambientes ácidos [13] y arcillas sin activar térmicamente [14] [15]
- Aluminosilicatos activados: Arcillas calcinadas o metacaolín.

Estos materiales comparten la característica de poseer grandes cantidades de sílice y aluminio. En los siguientes párrafos se describirán algunos de los materiales que han sido mayormente investigados.

2.1.1 Relaves

Los relaves son el descarte de la flotación realizado para el procesamiento de sulfuros chancados y molidos. En Chile la gran mayoría de relaves proviene de la minería del cobre. Estos son depositados mayoritariamente en tranques, destacándose por el gran área superficial que utilizan debido a las grandes cantidades en toneladas que se manejan. Entre 1949 y 2017 se han generado 2.4 billones de toneladas de relave, destacando que en 2013 China por sí solo generó 319 millones [16].

Los relaves se destacan por poseer una gran variedad de mineralogía y química, destacándose la presencia de óxidos de silicio, fierro y aluminio. En la Tabla 1 se presentan datos promedios de las especies químicas más relevantes en depósitos de relaves ubicados en la zona central de Chile. Se puede ver claramente la alta presencia de sílice, el cual abarca como mínimo la mitad del relave en peso. También se aprecia entre un 10-20% de óxidos de aluminio. Los óxidos de fierro están en promedio bajo el 7%, salvo el caso de Atacama Kozan donde se ve que el fierro corresponde a más del 20% del depósito de relaves.

Tabla 1 Porcentaje en peso de compuestos químicos presentes en distintos depósitos de relaves de la zona central de Chile (basado en datos del catastro de Sernageomin al año 2020).

	Promedio de SiO ₂ (%)	Promedio de Al ₂ O ₃ (%)	Promedio de Fe ₂ O ₃ (%)	Promedio de CaO(%)	Promedio de Na ₂ O(%)	Promedio de K ₂ O(%)	Promedio de SO ₃ (%)	Promedio de Cr(g/t)	Promedio de Pb(g/t)	Promedio de Ni(g/t)
ANDINA	62.15	16.59	6.96	0.85	1.44	4.77	0.80	57.40	238.14	40.30
CANDELARIA	48.22	12.51	18.27	3.63	0.94	5.47	1.20	116.00	51.50	74.00
EL SOLDADO	55.43	15.00	6.99	5.31	3.86	2.39	1.15	51.65	56.65	38.92
KOZAN	49.46	11.23	23.24	3.59	1.34	3.93	-	90.75	73.75	67.00
LAS CENIZAS CABILDO	50.44	14.95	9.66	7.34	2.43	2.31	1.47	55.83	63.58	14.25
LOS BRONCES	60.30	17.04	8.84	0.56	0.70	4.09	-	67.00	140.00	12.00
MINERA SAN PEDRO	49.31	16.18	9.41	4.29	2.89	1.96	-	51.00	46.00	37.50
MINERA VALLE CENTRAL S.A.	52.15	19.67	6.87	2.51	1.37	4.03	-	106.67	342.67	89.33

2.1.2 Cenizas volantes

Las cenizas volantes son un desecho de la combustión de carbón en las plantas eléctricas. La composición de las cenizas volantes depende principalmente de la composición del carbón quemado, precisamente de los contaminantes inorgánicos presentes.

De acuerdo con la norma ASTM C 618 [17], las cenizas volantes se pueden dividir en dos clases: Clase F bajo en calcio, derivada de carbones bituminosos y antracitos, y Clase C alto en calcio, originado de carbones lignitos o sub-bituminosos. Esta norma no se basa necesariamente en la cantidad total de $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ ni en el contenido de CaO.

El sistema europeo de clasificación EN 450 [18] diferencia entre cenizas volantes silicosas y calcáreas. Las silicosas deben tener un contenido de CaO menor que el 10%. Se requiere que la cantidad de SiO_2 sea superior al 25% del total y la suma de este con Al_2O_3 y Fe_2O_3 debiese no ser menor que el 70%.

La clase F y las cenizas volantes silicosas son las relevantes para la producción de geopolímeros.

El proceso de quemado del carbón y la velocidad de enfriamiento del gas de la combustión tienen un rol importante en los tipos de fases que se forman en las cenizas volantes. Las cenizas consisten principalmente en una fase amorfa de vidrios de aluminosilicatos, considerada la fase reactiva. Sin embargo, una parte de los minerales contaminantes derretidos se cristalizan o se separan durante el enfriamiento, formando fases como mullita y pequeñas cantidades de cuarzo, además de fases ricas en hierro y calcio. Los silicatos y aluminatos presentes en estas fases generalmente son considerados inertes [19].

Las cenizas volantes son un material muy heterogéneo. Primero, una partícula de ceniza puede contener distintas fases. Segundo, la composición de las cenizas varía de partícula en partícula, así como la composición de las partículas del carbón molido. Tercero, la composición de las cenizas no solo varían de planta en planta, sino que en la producción de una sola planta varía la composición producto de la poca homogeneidad del carbón natural. Debido a esta complejidad en su composición, es difícil de usar para un diseño específico de geopolímero, sin embargo, se busca utilizar igualmente debido al impacto positivo ambiental y económico que trae el reutilizar estos desechos.

2.1.3 Metacaolín

Los caolines son rocas formadas fundamentalmente por minerales del grupo del caolín como son la caolinita, dickita, nacrita y halloysita, acompañados de impurezas de cuarzo, mica anatasa, rutilo, ilmenita y pequeñas cantidades de turmalina, zircón y otros minerales pesados.

La caolinita [$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$], corresponde estructuralmente a un mineral de la arcilla del tipo 1:1, es decir, formado por una capa de tetraedros de silicio combinada con otra

capa de octaedros de alúmina a través de grupos hidroxilo que están compartidos entre las dos láminas [20].

El metacaolín ($2SiO_2Al_2O_3$) es el producto de una transformación estructural de la caolinita al ser sometida a un tratamiento térmico. Es un aluminosilicato amorfo y de alta reactividad, que al ser mezclado con cemento en morteros o concretos proporciona una mejor resistencia a la compresión y durabilidad en comparación a usar cemento por sí solo [20].

2.2 ACTIVADORES ALCALINOS

Adicionalmente al reactivo de aluminosilicato se necesita un activador alcalino para producir el geopolímero [21]. Los más comunes son las soluciones de hidróxidos y silicatos alcalinos. Hay estudios que analizan el rendimiento del hidróxido de calcio como activador, pero para este estudio no se profundizarán debido a que se buscan geopolímeros bajos en calcio debido a su mayor resistencia térmica y química (resistencia ante ácidos y/o sulfatos).

2.2.1 Soluciones de hidróxidos alcalinos

Debido a su alta disponibilidad los hidróxidos alcalinos más usados son los hidróxidos de sodio (NaOH) y potasio (KOH). Otros hidróxidos raramente usados son el hidróxido de litio (LiOH), hidróxido de rubidio (RbOH) e hidróxido de cesio (CsOH).

El NaOH es más económico que el KOH pero tiene ciertas desventajas como su pérdida de solubilidad a bajas temperaturas (30 wt% a 0°C y 50 wt% a 25°C). Por otra parte, las soluciones en base a hidróxido de sodio son más viscosas que las de hidróxido de potasio en concentraciones similares, lo que afecta a las propiedades reológicas de la mezcla [5]. La cantidad de hidróxidos se mencionan respecto a su concentración molar (M) lo que corresponde a la cantidad de moles de solutos (en este caso hidróxidos) presente en un litro de solución.

Se ha demostrado que un aumento en la concentración del activador conlleva a un aumento de resistencia a la compresión [22].

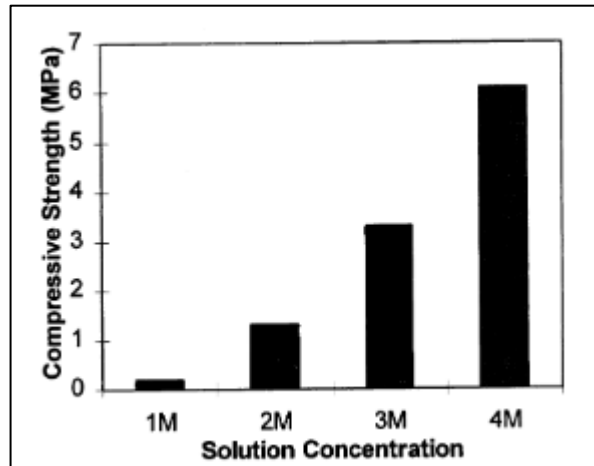


Gráfico 1 Resistencia a la compresión en relación con la concentración de la solución de NaOH [22].

Ambos activadores permiten la formación de estructuras zeolíticas cristalinas, apareciendo más rápido con el hidróxido de sodio, las que se suelen asociar con pérdidas de resistencia [21].

Se debe destacar que la activación mediante hidróxidos alcalinos tiene riesgos al momento de su uso debido a su naturaleza corrosiva y los aumentos de temperatura asociada a la disolución de estos cuando se van a concentrar (10 M NaOH calienta la solución hasta los 90°C [21]), por lo que se prefiere el uso de silicatos alcalinos. Otras desventajas son el aumento de viscosidad al aumentar la concentración [21], además que pueden llevar a provocar eflorescencia cuando el álcali en exceso reacciona con el CO_2 en la atmósfera, generando precipitación de sales en la superficie del geopolímero [21]. Esta carbonatación se puede controlar si se mantiene en observación la humedad relativa durante el curado, evitándose al trabajar con una humedad del 90% [23].

2.2.2 Soluciones de silicatos alcalinos

Otro activador alcalino que se puede considerar son las soluciones de silicatos alcalinos (también referidas como vidrios solubles para las que están basadas en sodio), las cuales consisten en una mezcla de Na_2O o K_2O , Si_2O y agua. En estas soluciones, la sílice polimeriza en distintas especies, pero es complicado distinguirlas. La técnica más común para distinguirlas es la ^{29}Si NMR.

La viscosidad de estas soluciones aumenta exponencialmente al aumentar el ratio Si/Na. Al igual que con los hidróxidos, la variante de potasio muestra menos viscosidad que el vidrio soluble [21].

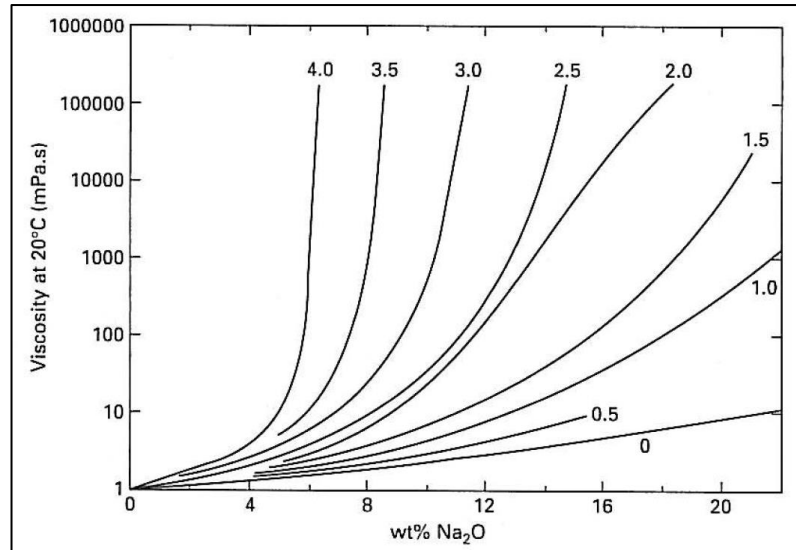


Gráfico 2 Viscosidad en función de Na_2O para cada ratio SiO_2/Na_2O [21].

Según Criado et al. [24] la formación de fases zeolíticas tiende a decrecer cuando aumenta el ratio Si/M^+ del activador. El Gráfico 3 muestra las fases presentes en un geopolímero con distintos ratios SiO_2/Na_2O ($N = 0$; $W15 = 0.19$; $W50 = 0.69$; $W84 = 1.17$). Se observa que la fase vítrea va reduciendo, lo cual es coherente ya que corresponde a la ceniza volante siendo disuelta y entregando silicatos y aluminatos para la formación del geopolímero. En las mezclas con mayor contenido de sílice soluble se ve que la disolución es más lenta debido a la saturación de especies de sílices en la mezcla [24].

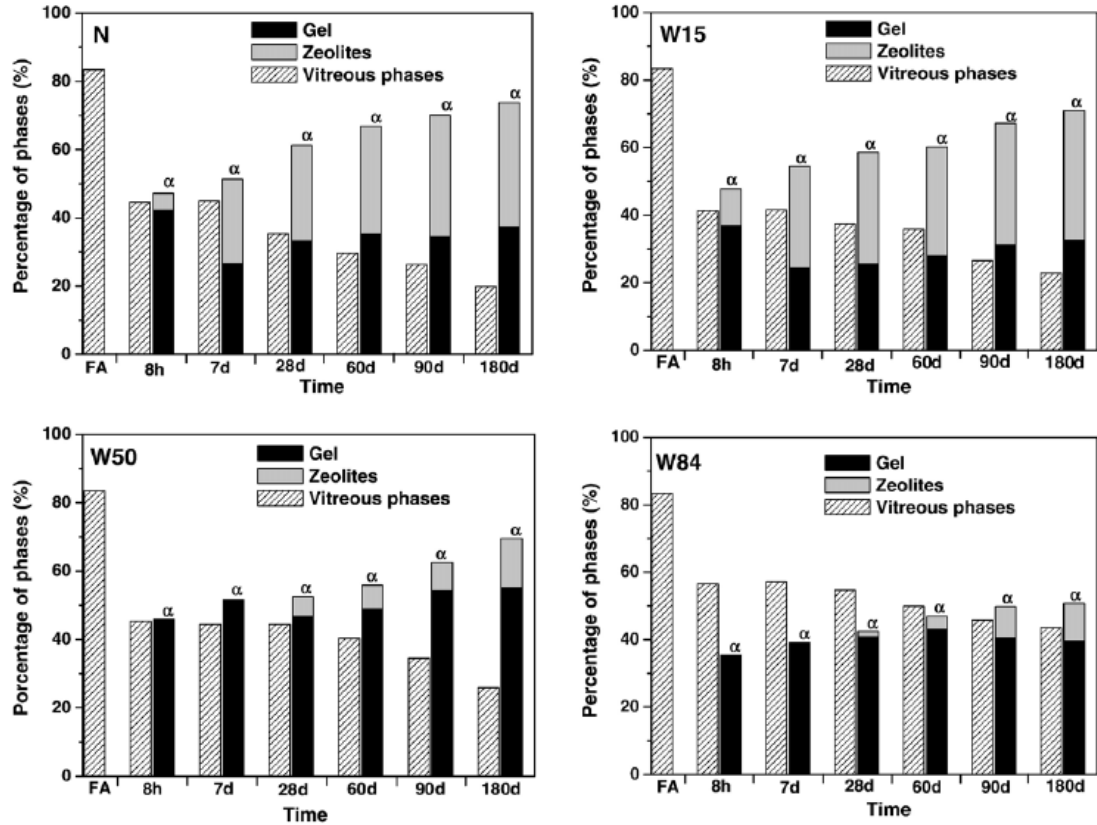


Gráfico 3 Porcentaje de las diferentes fases presentes en el geopolímero de cenizas volantes activadas con sílice soluble en el tiempo (α se refiere a la suma del gel y las zeolitas) [24]

3 COMPOSICIÓN Y SÍNTESIS

3.1 COMPOSICIÓN

Un geopolímero es creado a partir de tetraedros de AlO_4^- y SiO_4^- , cada uno de los cuales está unido en sus 4 (o menos) esquinas a otro tetraedro por enlazamiento de átomos de oxígeno, formando una estructura 3D. La estructura del geopolímero es principalmente amorfa, pero puede contener algunos rastros de fases zeolíticas cristalinas. El componente amorfo del geopolímero también se denomina gel N-A-S-H, debido a la composición final que posee el producto de la fuente de aluminosilicatos y el activador ($Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$)

La presencia de aluminio es esencial para la solidificación del geopolímero. Soluciones con altas concentraciones de silicatos alcalinos son generalmente metaestable, esto debido a que los tetraedros de sílice son atacados por el agua, lo que genera una par adyacente de silanol (Si-OH) (Figura 2), hasta alcanzar un equilibrio y formar $Si(OH)_4$, pero al estar en un ambiente alcalino, se produce la reacción presentada en la Figura 3, lo que genera que los enlaces de oxígeno restante se debiliten y sigan siendo atacados por el agua hasta

disolver por completo el silicato [25]. Por lo tanto, la sílice soluble por sí sola no es suficiente para producir un material endurecido químicamente.

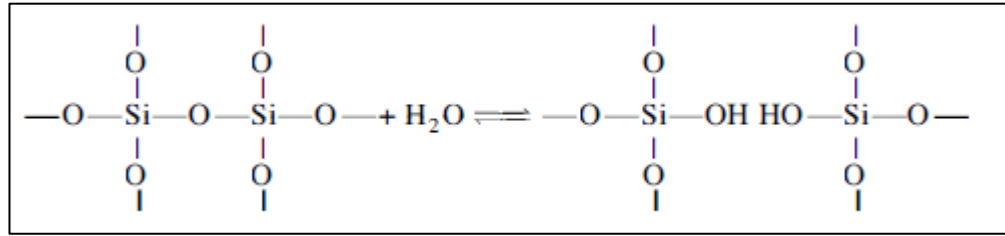


Figura 2 Reacción del silicato al entrar en contacto con el agua [25].

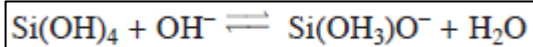


Figura 3: Reacción de Si(OH)_4 en un ambiente alcalino [25].

La distribución de tetraedros de silicato y aluminato resulta en enlaces Si-O-Si y Si-O-Al, mientras que los enlaces Al-O-Al no son formados ya que no son favorecidos energéticamente, lo que implica que el ratio Si/Al puede alcanzar un valor mínimo de 1. Sin embargo, tiene que haber suficiente aluminio para tener una red estable de aluminosilicatos, sino se produce la disolución de la sílice sobrante como se mencionó anteriormente [25]. Si la idea fuese que cada tetraedro de silicato necesitase a lo menos un vecino de tetraedro de aluminato, el ratio máximo de Si/Al sería 4.

Los iones de la disolución alcalina contribuyen a la disolución de alúmina y sílice de la fuente de aluminosilicatos al incrementar el pH de la solución y generando una alta concentración de OH^- . Adicionalmente tienen un rol importante en la estructura del geopolímero. El tetraedro de alúmina puede sustituir el tetraedro de silicato en la estructura, sin embargo, cuando esta enlazado a cuatro tetraedros vecinos, el tetraedro de aluminato posee una carga negativa. Esta carga negativa es contrarrestada por la carga positiva de las bases, así estas desde la solución activante se vuelven parte de la red [26].

Con respecto a los elementos presente en el gel N-A-S-H, Fernández-Jiménez y Palomo [27] entregan la siguiente información al respecto (el estudio se enfoca en las cenizas volantes):

- El silicio participa fundamentalmente en el gel en base a los núcleos zeolíticos. Tiene un rol fundamental en el control y cinética de formación de este gel en las etapas tempranas, en especial si el activador alcalino a usar es vidrio soluble (silicato de sodio), puesto que sufre una disolución en los primeros compases de la polimerización, por lo que entrega los primeros monómeros para formar el gel rico en sílice. Si este silicato presenta muchos dímeros en su composición, la formación de gel será más rápida, pero implicará que sea más metaestable, por lo que el ratio Si/Al no se puede aumentar indefinidamente.

- El aluminio posee un rol activo en el comienzo de las reacciones químicas, si la fuente posee una gran cantidad de alúmina, grandes cantidades de aluminio son liberados en la solución lo que eleva la reactividad de la fuente, en el caso contrario, el contenido de aluminio que se libere será consumido rápidamente y reducirá la reactividad de la fuente. Se especula que el contenido de aluminio en la fuente debiese corresponder alrededor de un 20% de este como mínimo. Un exceso de aluminio puede llevar a la reacción de productos cristalinos. El aluminio disuelto ingresa en la estructura del gel rico en silicio, lo que da mejor estabilidad a este.
- El sodio cumple un rol de balanceador de cargas, ya sea para balancear los monómeros de aluminio presentes dentro del gel, lo que termina dando una mayor estabilidad al gel, o al aluminio presente en la solución a bajos ratios de Si/Al, rellenando los poros de las mezclas con productos zeolíticos. La coordinación de Na^+ tiene a ser la misma en todos los sistemas y se enlaza a moléculas de oxígeno y agua.

Al momento de activar las fuentes de aluminosilicatos, las especies de aluminio sufren transformaciones (Gráfico 4), siendo la mayoría transformadas a Al(IV) (o $Al(OH)_4^-$), por lo que se si sigue habiendo presencia de Al (VI) (o $Al(OH)_6^{3-}$), se puede tener una noción de la cantidad de aluminosilicato que no reaccionó [28].

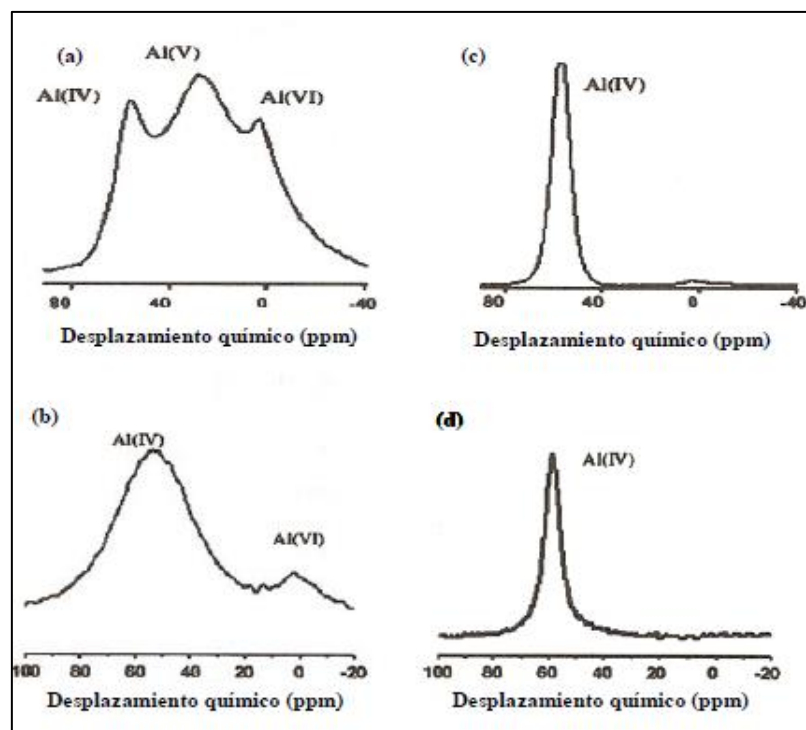


Gráfico 4 ^{27}Al NMR de (a) metacaolín común; (b) ceniza volante; (c) polímero en base a metacaolín con ratio Si/Al = 2.15; (d) polímero de cenizas volantes activado con NaOH (8 M) [28].

Diversos autores han observado la formación de fases descritas como semicristalinas o policristalinas ([4], [29]). Estas fases cristalinas son generalmente zeolitas y su contenido aumenta cuando la síntesis se lleva a cabo bajo condiciones hidrotermales en medios alcalinos con no muy elevados contenidos de sílice soluble [30]. La reacción hidrotermal en medios alcalinos de caolín, metacaolín, cenizas volantes y otras fuentes de aluminosilicatos conduce a la formación de zeolitas con distintas estructuras dependiendo de las condiciones de reacción (temperatura, naturaleza de los cationes alcalinos, relación Si/Al, etc.)

Un alto contenido de agua permite que las especies en la mezcla estén totalmente hidratadas, existiendo pequeñas interacciones entre los pares iónicos. Aunque las especies de silicato y aluminato dependen de la concentración y de la relación Si/Al de la mezcla, esta dilución del medio mejora el transporte de estas especies y su posterior reorganización en el gel. Bajo estas condiciones el crecimiento de los precipitados de gel tiene lugar sin impedimento.

El difractograma de la Gráfico 5 es un gel con composición $NaAlSiO_4$, sintetizado a 40° C a partir de metacaolín. Aunque el material aparezca inicialmente amorfo, se observa después de siete días la formación de zeolitas cristalinas, lo que indica que la formación de estas es favorecida por el tiempo de reacción.

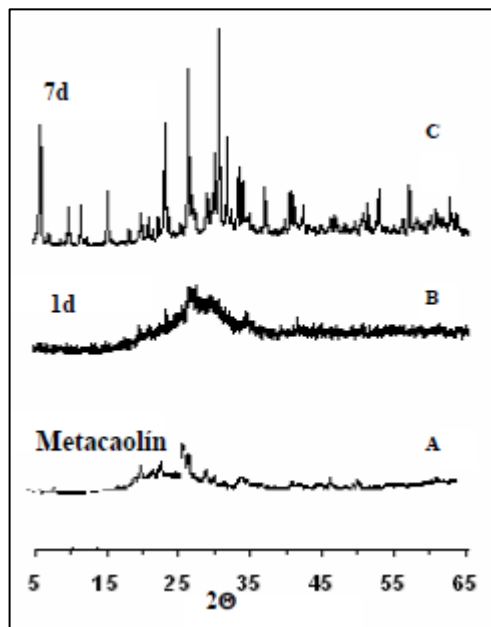


Gráfico 5 Difractogramas XRD para: (A) metacaolín con impurezas de moscovita; (B) geopolímero de $NaAlSiO_4$ obtenido después de 1 día; y (C) después de 7 días de síntesis, con presencia de zeolita [30].

La Gráfico 6 muestra el difractograma de XRD de un polímero derivado del metacaolín con composición nominal $KAlSiO_4$, que ha sido curado a temperaturas de 70, 90 y 120° C durante 24 horas. Una nueva fase cristalina se puede observar a la temperatura de 120°

C, demostrando que incluso aumentos suaves en la temperatura de síntesis dan lugar a aumentos visibles de la cristalinidad.

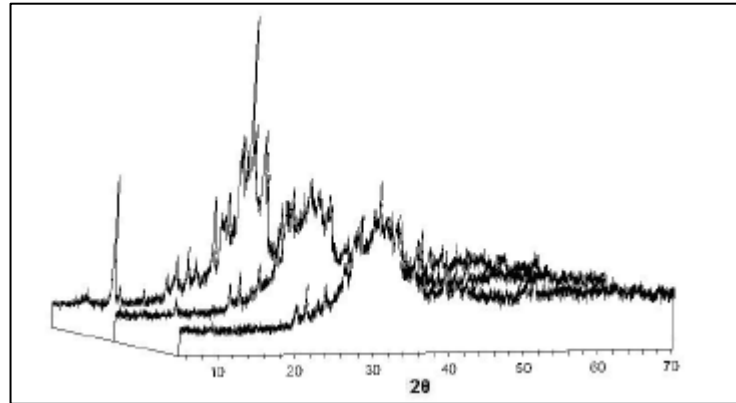


Gráfico 6 Difractograma XRD de un geopolímero de $KAlSiO_4$ sintetizado a 70, 90 y 120° C [28].

3.2 SÍNTESIS

Los mecanismos de síntesis que ocurren desde el mezclado de ingredientes hasta el geopolímero endurecido son muy complejos y siguen sin comprenderse del todo.

Murayama et al. [31] describe la zeolitización partiendo por una disolución de monómeros de Si y Al proveniente del aluminosilicato reactante, seguido de una condensación de iones de silicato y aluminato donde el gel de aluminosilicato precipita y finaliza con la cristalización de zeolita. El proceso de geopolimerización es similar al de zeolitización excepto de que el primero no finaliza la etapa de cristalización [8]. En los geopolímeros, la cristalización es retrasada debido al relativamente bajo ratio de agua/sólido y la alta concentración de OH^- .

Davidovits [4] propuso una nomenclatura para describir las conexiones de la estructura a través de polisialatos, basado en la siguiente fórmula empírica: $M_p\{(SiO_2)_zAlO_2\}_p wH_2O$, donde p es el grado de policondensación; z está entre los valores 1, 2 y 3; w el agua contenida; y M corresponde al ion alcalino. Los oligómeros que pueden describirse son los siguientes:

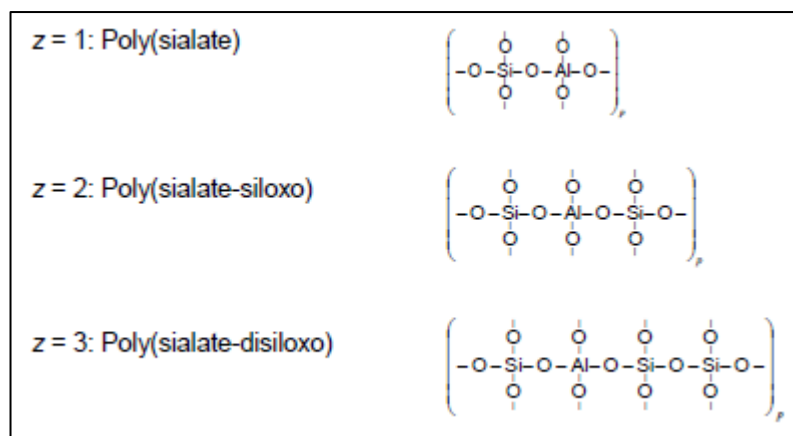


Figura 4 Oligómeros de polisialatos que se pueden formar [4].

A pesar de dar claridad en cómo se forman las estructuras del geopolímero en base a los monómeros provenientes de la fuente de aluminosilicatos, asume que la construcción es 2-dimensional siendo que la estructura del geopolímero es tridimensional.

Posteriormente surgió una anotación más adecuada para caracterizar la estructura tridimensional de los sistemas de aluminosilicatos, incluyendo vidrios, geles, zeolitas y minerales [28]. Las especies tetraédricas se denotan Q^n , donde n son los enlaces a otros tetraedros. Para el caso de los aluminosilicatos se agrega un componente para indicar cuantos de los enlaces están unidos a tetraedros de aluminio ($Q^n(mAl)$) [21].

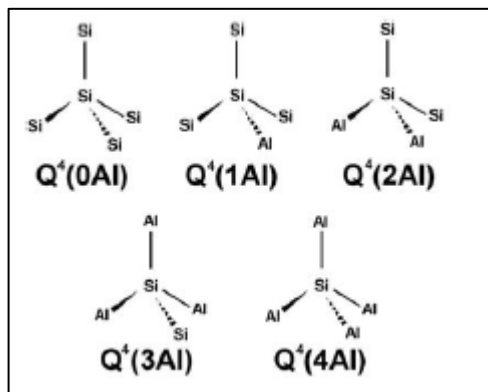


Figura 5 Representación de tetraedros completamente unidos a otros tetraedros bajo la anotación de $Q^n(mAl)$ [28].

La polimerización se puede representar esquemáticamente de la siguiente forma:

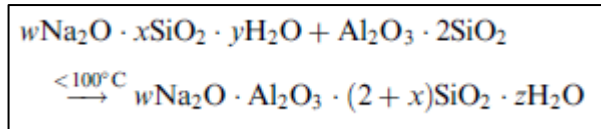


Figura 6 Reacción esquemática de la polimerización [32].

Glukhovsky [33] propuso un modelo de polimerización que consiste en tres etapas: 1) destrucción-coagulación; 2) coagulación-condensación; 3) condensación-cristalización.

3.2.1 1era etapa: destrucción-coagulación

Durante el proceso de disolución, la alta concentración de OH^- en el sistema es la responsable de las roturas de los enlaces Si-O-Si, Si-O-Al y Al-O-Al de las fases vítreas del aluminosilicato, formando grupos de Si-OH y Al-OH [27]. La aparición de los enlaces $\equiv\text{Si}-\text{O}^- - \text{Na}^+$ impide que se vuelvan a reformar los enlaces Si-O-Si. Los enlaces de silicatos alcalinos mencionados anteriormente pueden aportar en el intercambio de iones y tipos de complejos como $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Ca}-\text{OH}$. Con los enlaces Al-O-Si sucede el mismo tipo de reacción y termina generando complejos predominantemente del tipo $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Los complejos $-\text{Si}-\text{O}-\text{Na}^+$ son estables en un medio alcalino, por lo que cumplen un rol de transporte y permiten desarrollar una estructura coagulada en base a las unidades mencionadas anteriormente.

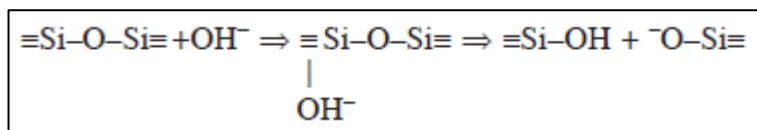


Figura 7 Primera etapa: "destrucción-coagulación" generado por el OH^- presente en la solución [27].

3.2.2 2da etapa: coagulación-condensación

En la etapa de coagulación-condensación, debido al pH alto, los enlaces Si-O-Si forman un complejo hidroxilatado, $\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}^-$, el cual se condensa para formar un nuevo enlace Si-O-Si y generar el siguiente dímero:

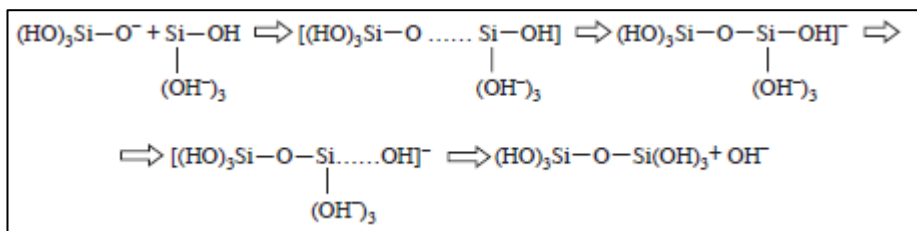


Figura 8 Segunda etapa: "coagulación-condensación". Formación de dímeros a partir de ácido silícico [27].

Estas partículas deberían crecer en muchas direcciones, generando partículas coloidales.

3.2.3 3era etapa: condensación-cristalización

Ya para la etapa de condensación-cristalización, además de las micropartículas formadas a partir de la condensación, las partículas de las fases sólidas provenientes de la fuente indican la precipitación de productos dependientes de la mineralogía y química de la fase inicial, al igual que la naturaleza del componente alcalino y las condiciones de endurecimiento.

Duxson et al. [34] realizó un modelo donde considera la formación zeolita: 1) la etapa de formación de los precursores de la zeolita (las primeras dos etapas de Glukhovsky); 2) una etapa donde los núcleos de zeolita alcanzan un tamaño crítico y comienzan a cristalizar.

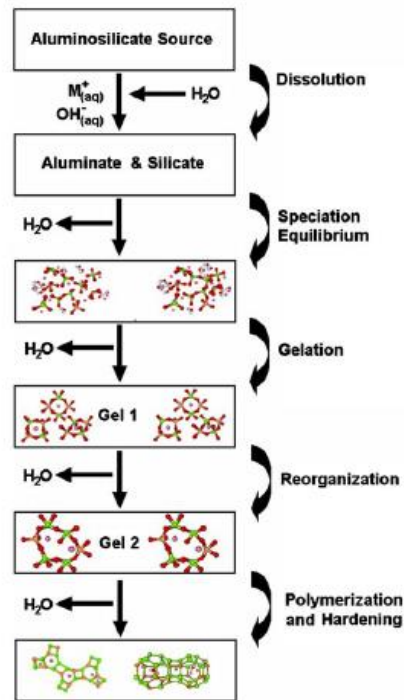


Figura 9 Modelo conceptual de la geopolimerización [34].

El proceso a pesar de que se presente lineal ocurre de forma simultánea. El contacto inicial entre los sólidos y la solución alcalina provoca la disolución de los componentes amorfos, liberando silicatos y aluminatos generalmente como monómeros. Los monómeros interactúan para formar dímeros, los cuales interactúan con otros monómeros para crear trímeros, luego tetrámeros y así en adelante (debe entenderse monómeros como compuestos de bajo peso molecular que pueden unirse a otros compuestos, por lo que un dímero serían dos monómeros unidos y así en adelante con los otros casos). Al saturarse la solución, se forma el primer gel rico en aluminio debido a la alta concentración de este

en la solución en las primeras 4-5 horas [30] (los enlaces Al-O son más débiles que los de Si-O en el polvo de aluminosilicato reactante [35]). A medida que la reacción continua, más Si-O va a la solución, aumentando la concentración de silicio en esta y en la fase de gel del precursor de zeolita. El sistema continúa reorganizándose y la conectividad de la red de gel aumenta. El resultado es la formación de una red 3D de aluminosilicatos. La etapa final de polimerización y endurecimiento determina la microestructura y la distribución de poros del geopolímero endurecido, que es crucial para las propiedades físicas de la mezcla resultante [27].

Provis y Rees [36] realizaron un estudio sobre la cinética de la síntesis de geopolímeros en base al uso de cenizas volantes y soda cáustica, donde se observó que a concentraciones bajas del activador (3M de NaOH) no se logró superar en el experimento el tiempo de inducción (periodo en que los reactivos entran en contacto pero aún no se forma gel), luego al aumentar la concentración se logró reducir el tiempo de inducción hasta los 9M, después el tiempo vuelve a aumentar debido al exceso de hidróxido de sodio que puede llevar a precipitación. Luego de superado este tiempo todas las concentraciones presentan un ratio de formación de gel similar.

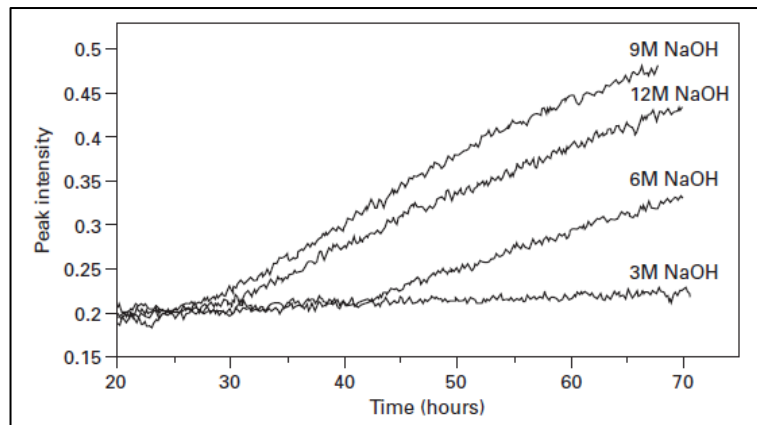


Gráfico 7 Análisis de cinética de muestras con distintas concentraciones de NaOH [36].

Adicionalmente, se planteó que la presencia de cristales de zeolita como núcleos permiten eliminar el tiempo de inducción. La Gráfico 8 muestra que esta hipótesis es correcta, donde la formación de gel en presencia de cristales es inmediata, para luego de un tiempo mantener un ratio de formación similar para ambos casos.

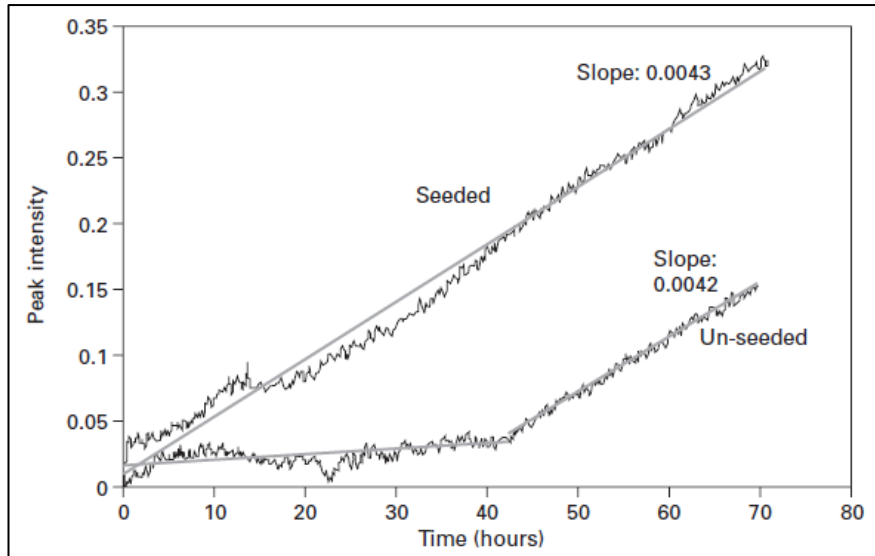


Gráfico 8 Análisis cinético de formación de gel en presencia de cristales de zeolita ("seeded") y sin estos ("unseeded") [36].

Posteriormente se probó que la presencia de aluminio también elimina este tiempo de inducción para los casos en donde no se presentan cristales [37].

CAPÍTULO 2: MEZCLAS DE GEOPOLÍMEROS-RELAVES

4 DISEÑO DE GEOPOLÍMEROS

El diseño de un geopolímero se encuentra controlado principalmente por el ratio molar Si/Al, el ratio Na/Al, el ratio Na/H_2O y el ratio Agua/Sólidos. La presencia de impurezas también condiciona el diseño del geopolímero, limitando su resistencia a la compresión simple, su permeabilidad, reología y posibles usos industriales.

El diseño de un geopolímero variará dependiendo de cuales variables serán controladas cómo también el fin para el cual será destinado. En el caso concreto de este proyecto, se busca utilizar los geopolímeros como una nueva tecnología de relleno de caserones para minería subterránea, por lo que el diseño se enfocará principalmente a obtener una alta resistencia a la compresión simple.

Según Belem & Benzaazoua, esta resistencia debería variar entre 0.2 y 5 MPa, dependiendo del UCS que posea el macizo rocoso [3]. Mitchell et al. [38] propuso una forma empírica de calcular la resistencia necesaria de un relleno a través de analizar la falla que puede sufrir el relleno por su propio peso, obteniendo la siguiente ecuación al considerar un factor de seguridad igual a 1:

$$UCS = \gamma H / (1 + H/L)$$

Donde:

γ : peso específico del geopolímero

H: altura del caserón

L: largo del caserón.

Por ejemplo, si un caserón tiene 30 metros de altura, 10 metros de largo y una densidad del geopolímero de 1.7 t/m³, la resistencia necesaria a alcanzar para el relleno sería de 125 kPa. Bajo el contexto del proyecto Corfo se busca alcanzar una resistencia a la compresión simple mínima de 1 MPa en 7 días de curado, con la finalidad de alcanzar una resistencia alta temprana (necesaria para la continuidad operacional en minería) y para posibles aplicaciones secundarias en que se reemplace a una tecnología tradicional (ej: shotcrete).

4.1 RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN SIMPLE

4.1.1 Ratios molares

El estudio realizado por Duxson et al. [26] obtuvo una resistencia a la compresión simple de 75 MPa con un ratio de Si/Al = 1.90 utilizando como solución alcalina silicato de sodio e hidróxido de sodio con un ratio de Na/Al = 1 y una cantidad de agua dada por el ratio

$H_2O/Na_2O = 11$. El Gráfico 9 muestra que los ratios de Si/Al por sobre 1.9 entregan una resistencia a la compresión simple menor. Esta reducción puede estar relacionada a los efectos de los materiales presentes sin reaccionar, los cuales actúan como inhibidores en el aglutinante de acuerdo con lo expuesto en la Sección 3.2. Se aprecia que la elasticidad del material está correlacionada con la resistencia, aunque el aumento de módulo de Young es menor que el aumento que sufre la resistencia a la compresión simple.

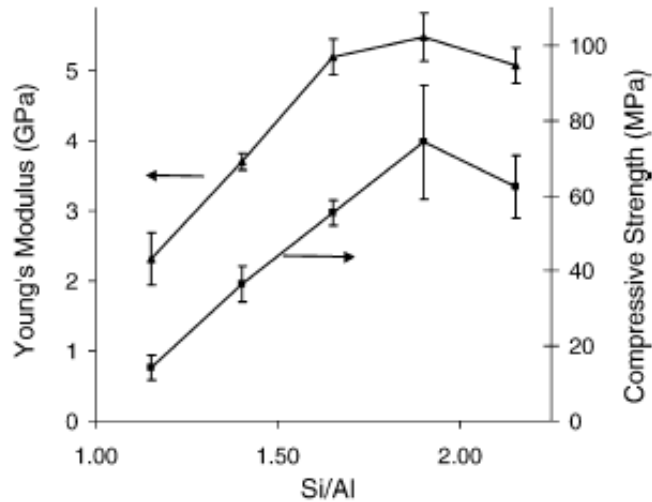


Gráfico 9 Módulo de Young (▲) y resistencia a la compresión (■) del geopolímero [26]

Posterior al estudio mencionado, Duxson et al. [39] realizó pruebas variando el tipo de álcali usado (sodio y potasio), cada uno en forma pura o como mezclas (Tabla 2), además del ratio molar Si/Al después de 7 y 28 días de fraguado a condiciones ambientales para observar el desarrollo de la resistencia a la compresión simple y el módulo de Young con el tiempo. La comparación entre tipos de álcalis usados mostró que no hay una gran variación en las propiedades mecánicas después de los 7 días (Gráfico 10). Sin embargo, después de los 28 días, la resistencia a la compresión simple de la muestra con mezcla de los dos tipos de álcali (donde el potasio representa a lo menos la mitad de la solución alcalina) mostró un aumento pasado el ratio molar de Si/Al = 1.90 en comparación a los casos en que utilizan los álcalis puros los que demuestran una decrecimiento en la resistencia. Esto demuestra que un uso mixto de álcalis permitiría ratios molares Si/Al mayores (Gráfico 11). Se destaca que a un ratio de 2.15, el geopolímero generado con una solución alcalina Na50 consiguió una resistencia a la compresión simple de 90 MPa, siendo el valor más alto en comparación a los resultados obtenidos con soluciones alcalinas puras de Na y K (60 y 50 MPa respectivamente). No se encontraron más antecedentes respecto al uso de mezclas de álcalis en la solución alcalina para la mejora de la resistencia a la compresión simple.

Con respecto al módulo de Young, bajo Si/Al = 1.40 la muestra con mezcla álcali muestra valores reducidos que las muestras con álcalis puros, en cambio sobre Si/Al = 1.65 la mezcla de álcali alcanza valores mayores (Gráfico 10 y Gráfico 11).

Tabla 2 Nomenclatura para la composición de mezclas de álcalis en la solución alcalina [35].

	% Na	% K
Na25	25	75
Na50	50	50
Na75	75	25

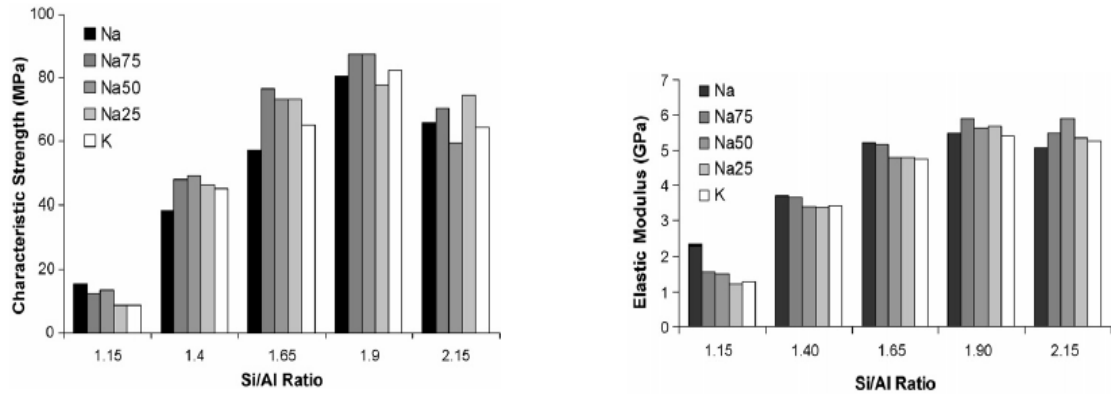


Gráfico 10 Valores de resistencia a la compresión simple (izquierda) y valores de módulo de Young (derecha) para distintos tipos de álcali después de 7 días [39].

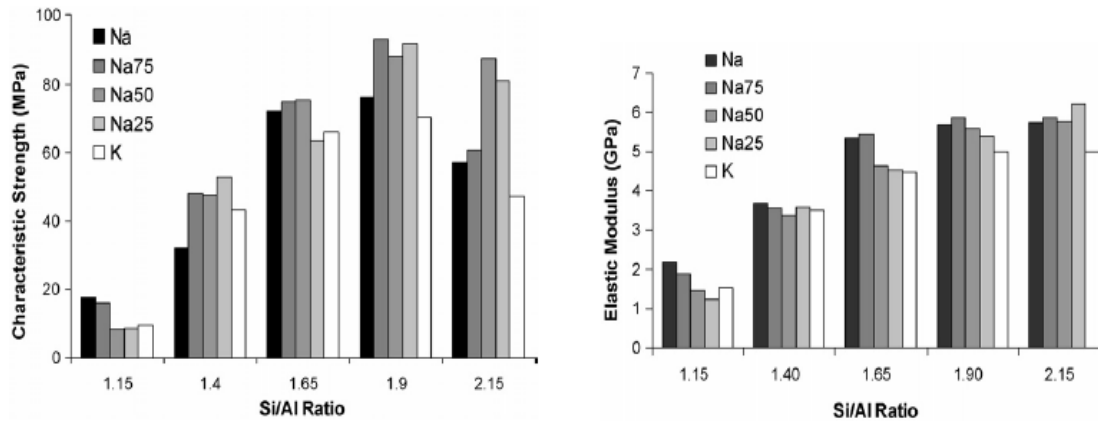


Gráfico 11 Valores de resistencia a la compresión simple (izquierda) y valores de módulo de Young (derecha) para distintos tipos de álcali después de 28 días [39].

El desarrollo del módulo de Young entre los 7 y 28 días muestra una dependencia en los tipos de álcali (Gráfico 12), donde decrece a valores bajos de Si/Al para las especies de Na, pero aumentando al crecer el ratio Si/Al, y las muestras con K presentan el caso inverso, lo que da a entender que las muestras en base a Na mantienen sus propiedades elásticas de mejor manera a ratios molares altos después del envejecimiento (>1.65) y las muestras en base a K realizan lo mismo pero a ratios bajos (<1.65). Bajo el mismo contexto mencionado anteriormente, las muestras con mezclas de álcali no muestran ser afectadas significativamente por el ratio molar Si/Al (Gráfico 12).

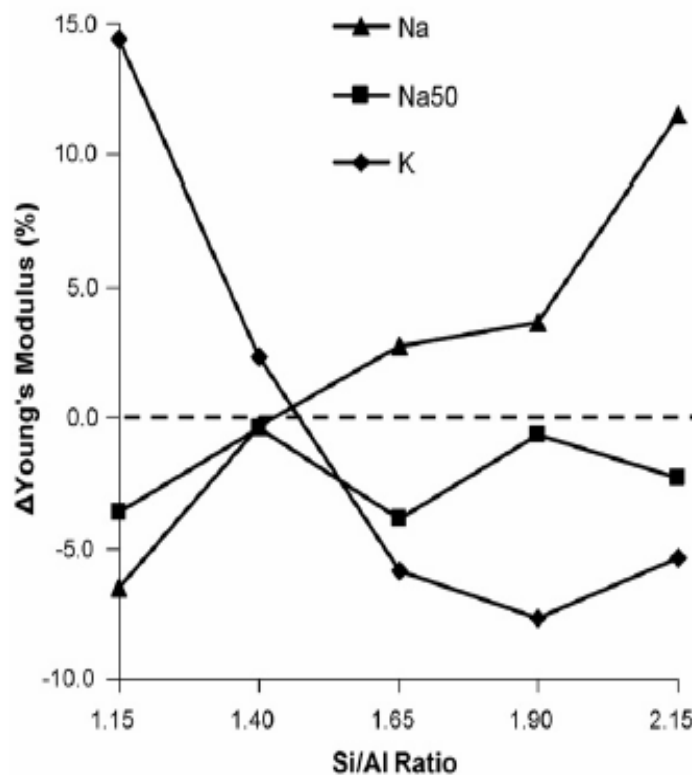


Gráfico 12 Cambios en el módulo de Young, presentados como variación porcentual entre los valores de los días 7 y 28 [39].

Wan et al. [40] realizó un estudio de geopolímeros basados en metacaolín en un rango variado de ratios molares Si/Al. De los resultados que obtuvo presentados en el Gráfico 13, se observa que alcanzó su resistencia máxima a un ratio Si/Al = 2 con una resistencia a la compresión simple de 36.8 MPa. Los ratios de Na/Al y H_2O/Na_2O son similares a los utilizados por Duxson et al. ([26], [39]) (1 y 12 respectivamente), demostrando que un aumento continuo del ratio Si/Al implica un decrecimiento constante en la resistencia a la compresión simple, donde a los ratios Si/Al de 3, 4 y 5 se obtuvo una resistencia a la compresión simple aproximada de 15, 11 y 5 MPa respectivamente.

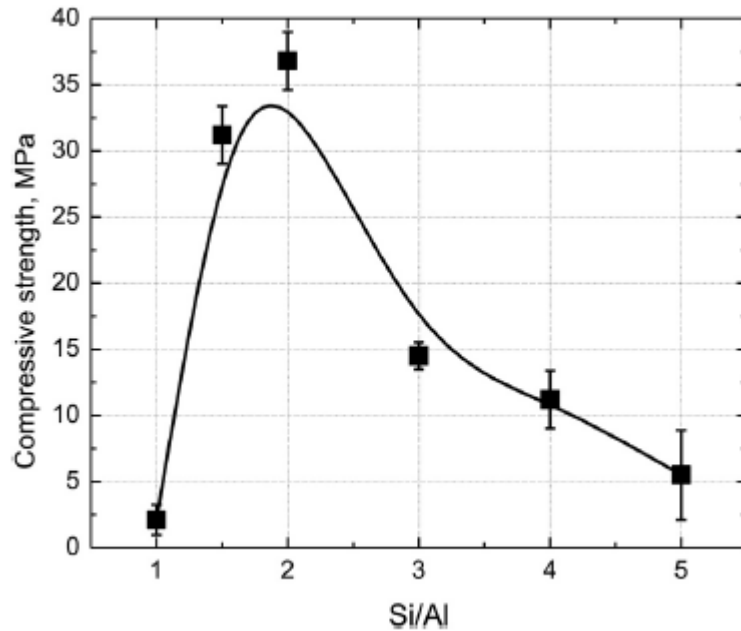


Gráfico 13 Resistencia a la compresión del geopolímero sintetizado a distintos ratios de Si/Al [40].

Junto a los autores previamente mencionados, trabajos como los de Perera et al. [41] y Steveson & Sagoe-Crentsil [42] también consiguieron sus resultados más alto de resistencia a la compresión simple alrededor de un ratio molar Si/Al = 2 con 61 y 48 MPa respectivamente. Sin embargo, en el caso de Steveson, se alcanza el mismo valor de resistencia con dos ratios distintos (1.75 y 1.90), esta diferencia de ratio se debe a que el ratio de 1.90 se logró al agregar más silicio líquido a la solución en comparación al geopolímero que se diseñó con un ratio de 1.75. Esto da a entender que aumentar el contenido de silicio en la mezcla mediante el uso de silicio líquido no influye en la resistencia a la compresión simple.

Hay autores que logran su máxima resistencia a la compresión simple con valores de Si/Al más bajos que los mencionados anteriormente. Rodríguez et al. [43] y Subaer [44] obtuvieron su máxima resistencia a un ratio Si/Al de 1.5. En el Gráfico 14 se presenta los datos de resistencia por parte de Subaer, donde obtuvo que la resistencia más alta se logra al utilizar un ratio de Na/Al bajo. Estos resultados se contraponen a lo revisado en la Sección 3, puesto que se debería necesitar un átomo de Na^+ por cada monómero de Al para poder estabilizar la carga negativa de estos últimos en el gel N-A-S-H para mejorar su estabilidad (quien finalmente controla la resistencia a la compresión simple del geopolímero) y en este trabajo se vio que se obtuvo la mejor resistencia a la compresión simple con una deficiencia de Na.

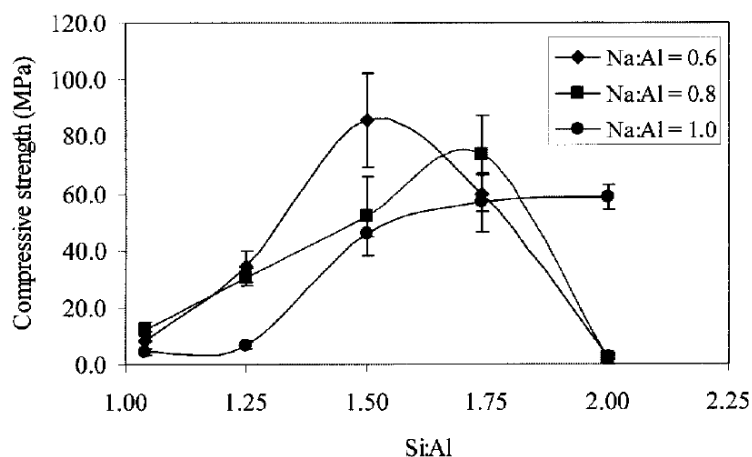


Gráfico 14 Resistencia a la compresión a distintos ratios molares de Si/Al y Na/Al [44].

Junto con los resultados de resistencia a la compresión simple, Subaer estudió el efecto de los ratios en la porosidad aparente del geopolímero y comparó los resultados con los de resistencia a la compresión (Gráfico 15). Se puede ver que hay una relación inversamente proporcional entre ambos resultados, esto implica que la porosidad controla en cierta medida la resistencia, ya que a mayor porosidad peores resistencias a la compresión simple. Hay que destacar que la permeabilidad de los materiales está controlada en gran medida por la porosidad [45], estos resultados indican que las condiciones que reducen la resistencia a la compresión simple son los que elevan la permeabilidad del geopolímero.

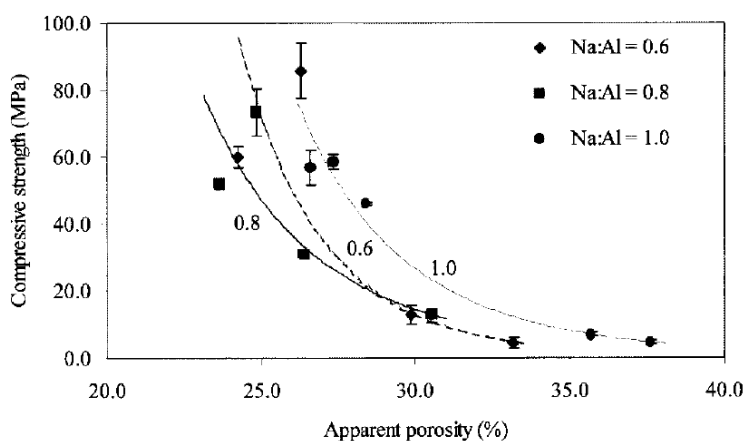


Gráfico 15 Resistencia a la compresión en función de la porosidad aparente [44].

Rodríguez et al. [43] presentó un fenómeno similar en sus resultados con respecto a Subaer [44], su mayor resistencia se obtuvo a un ratio molar de Si/Al = 1.5 y de ahí en adelante sus valores de resistencia a la compresión simple disminuyeron (Gráfico 16) (Los datos presentados en el gráfico son respecto al ratio del óxidos, lo que explica los valores altos de ratios). En estos resultados se puede ver con mayor claridad que el aumento en la

cantidad de Na provocó un decrecimiento en la resistencia a la compresión simple del geopolímero.

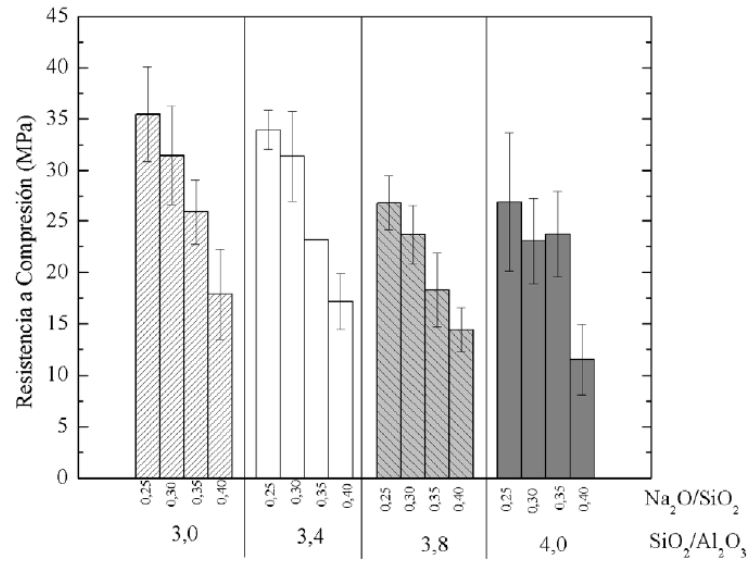


Gráfico 16 Resistencia a la compresión a distintos ratios de óxidos de silicio, aluminio y sodio [43].

Riahi et al. [46] consiguió su máxima resistencia a la compresión a un ratio molar Si/Al alrededor de 1.63 y un ratio Na/Al de 1, mostrando un efecto campana como la mayoría de los casos investigados ([26], [39], [40], [44]) (Gráfico 17).

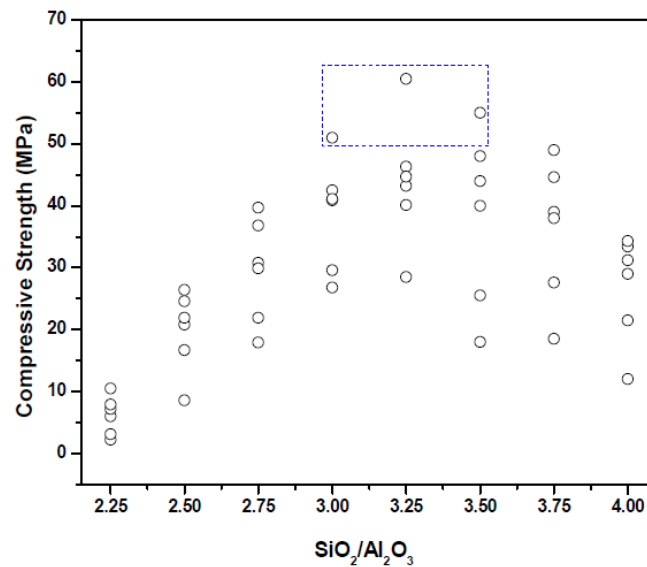


Gráfico 17 Resistencia a la compresión simple en función de ratios de óxidos de silicio y aluminio [46].

Yunsheng et al. [47] consiguió una resistencia a la compresión simple de 34.9 MPa con un ratio Si/Al de 2.75, un ratio Na/Al de 1 y un ratio H_2O/Na_2O de 7. Rowles & O'Connor ([29] [32]) consiguieron en dos trabajos resultados similares (Tabla 3) obteniendo una resistencia a la compresión de 64 MPa con un ratio Si/Al de 2.5 y un ratio Na/Al de 1.29.

Tabla 3 Resultados de resistencia a la compresión simple a distintos ratios de Si/Al y Na/Al [24].

Si/Al	Resistencia a la compresión simple Mpa					
	Na/Al					
	0.51	0.72	1	1.29	1.53	2
1.08	0.4	2.2	4.4	-	-	-
1.5	-	6.2	23.4	-	19.8	-
2	-	-	51.3	53.1	-	11.8
2.5	-	-	-	64	49	-
3	-	-	-	-	2.6	19.9

Zhang et al. [48] realizó un estudio en base a cenizas volantes y relaves de cobre provenientes de una mina de E.E.U.U.(su composición química y granulometría se presenta en la Tabla 4 y el Gráfico 18, respectivamente), donde trabajó con distintas proporciones de estas dos fuentes. El trabajo de Zhang et al. evidencio que al aumentar la cantidad de relave la resistencia a la compresión simple fue disminuyendo, por lo que el mejor resultado fue con un 25% de relave y 75% de cenizas, lo que entregó un ratio Si/Al de 2.38. Hay que destacar que al valor más alto de Si/Al (7.78 según lo mencionado por el autor) se obtuvo una resistencia a la compresión simple entre 1 y 3 MPa al variar la concentración molar. También observó que, a una mayor concentración de hidróxido de sodio, mayor resistencia a la compresión simple (Gráfico 19). La reducción constante de la resistencia a la compresión simple al aumentar el contenido de relave en la formación del geopolímero es porque este por sí solo posee un ratio Si/Al muy alto, por lo que aumentar la proporción de relave respecto a las cenizas volantes, implicará en un aumento del ratio Si/Al que termina entregando valores bajos de resistencia a la compresión simple. Además la cantidad de silicio y aluminio soluble que puede aportar el relave a la formación del geopolímero es baja debido a que los relaves están compuestos mayormente de fases cristalinas, ya que no se someten a un proceso de temperatura elevado en su formación, como es el caso del metacaolín, por lo que sus compuestos no poseen suficiente fases metaestables que sean solubles.

Tabla 4 Composición química del relave de cobre usado en el estudio de Zhang et al. [48].

Compuesto Químico	Porcentaje en peso en el relave
SiO ₂	64.81
Al ₂ O ₃	7.08
Fe ₂ O ₃	4.33
CaO	7.52
Na ₂ O	0.90
K ₂ O	3.26
SO ₃	1.66
MgO	4.06

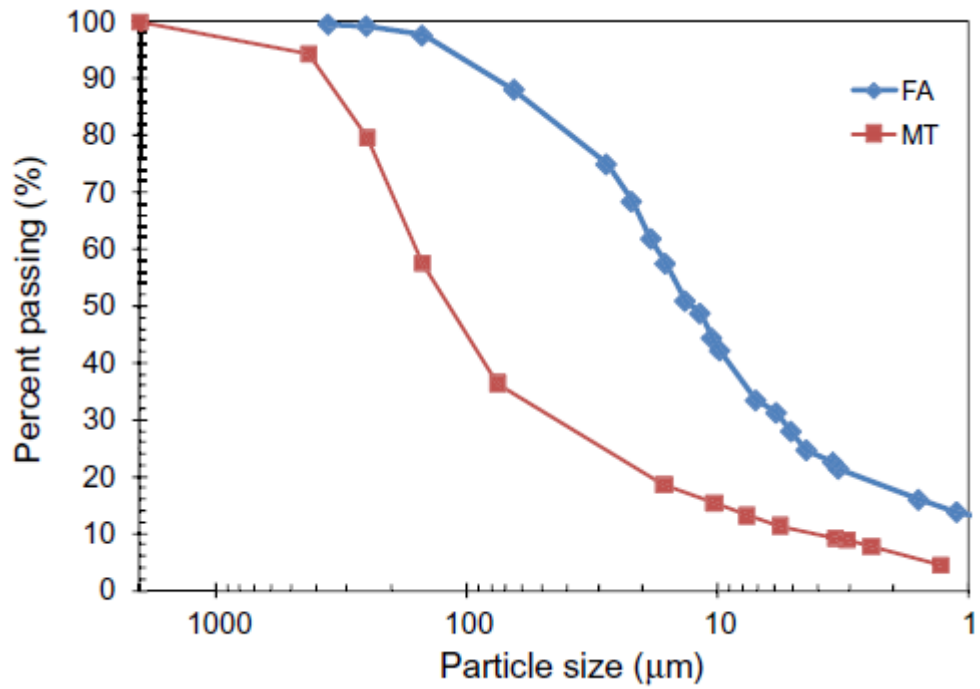


Gráfico 18 Granulometría del relave y las cenizas volantes utilizadas por Zhang et al. [48] ($D_{50} = 120 \mu\text{m}$).

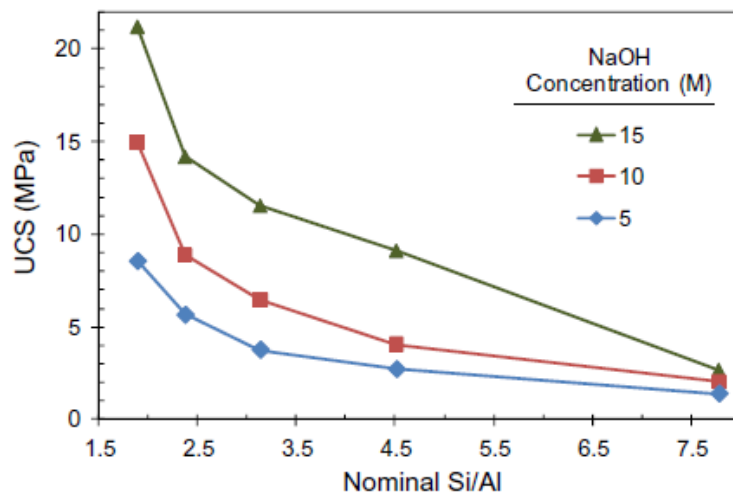


Gráfico 19 Resistencia a la compresión a distintos ratios Si/Al derivados de las proporciones usadas de relaves y cenizas volantes [48].

La Tabla 5 muestra los ratios obtenidos para los distintos autores para conseguir la resistencia a la compresión simple utilizando geopolímeros. Se debe considerar que además de la influencia de los parámetros indicados en la tabla, influyen también otros aspectos los cuales no todos los autores estudian en su conjunto, tales como la cantidad de aluminosilicatos que son solubles o cristalinos, o bien, la edad de envejecimiento del geopolímero correspondiente a la resistencia reportada (7 días, 14 días, 21 días, etc.).

Tabla 5 Resumen de investigación bibliográfica de la influencia de ratios en la resistencia mecánica (RV = relave).

Fuente		Ratio Si/Al óptimo	Ratio Na/Al	Ratio H ₂ O/Na ₂ O	Condiciones de mezclado y fraguado	Resistencia UCS [Mpa]	Referencia
1	Metacaolín	1.9	1	NaOH + Silicato de sodio: 11 (H ₂ O/Na ₂ O)	15 minutos de mezclado mecánico. 15 minutos de vibración para remoción de aire. Curado de 40° C por 20 horas.	75	Duxson et al. (2005)
2	Metacaolín	1.9	0.75 (K/Al=0.25)	NaOH + Silicato de sodio: 11 (H ₂ O/Na ₂ O)	15 minutos de mezclado mecánico. 15 minutos de vibración para remoción de aire. Curado de 40° C por 20 horas. 28 días de reposo a condiciones ambientales	~95	Duxson et al. (2007)
3	Metacaolín	2	1	NaOH + Silicato de sodio: 12 (H ₂ O/Na ₂ O):1.12 g/mL (ratio sólido/líquido)	5 minutos de mezclado mecánico. 3 minutos de vibración para remoción de aire. Primer curado a 60° C por 6 horas y luego a temperatura ambiente por 7 días	36.8	Wan et al. (2017)
4	Metacaolín	2	1	NaOH + Silicato de sodio: 7.2 (H ₂ O/Na ₂ O)	Mezclado por 5 minutos. Vibración por 5 minutos. Curado a temperatura ambiente por 24 horas, luego curado a 40° C por 24 horas	61	Perera et al. (2007)
5	Metacaolín	1.75-1.9	1.2	NaOH + Silicato de sodio: 12 (H ₂ O/Na ₂ O)	Curado a 85° C por 2 horas.	48	Stevenson et al. (2005)
6	Metacaolín	1.5	0.6	NaOH + Silicato de sodio: 10 (H ₂ O/Na ₂ O)	Mezclado entre 5-10 minutos. Vibración por 2 minutos. Curado a 70° C por 2 horas.	86	Subaer (2004)
7	Metacaolín	1.5	0.75	NaOH + Silicato de sodio: 12 (H ₂ O/Na ₂ O)	Mezclado por 12 minutos. Vibración por 5 minutos. Reposo en recipiente hermético por 7 días con humedad relativa de 90%	35	Rodríguez et al. (2009)
8	Metacaolín	1.63	0.9	NaOH + Silicato de sodio: 11.25 (H ₂ O/Na ₂ O)	Mezclado por 10 minutos. Vibración por 2 minutos. Curado a 50° C y humedad relativa de 90% por 24 horas.	~60	Riahi et al. (2019)
9	Metacaolín	2.75	1	NaOH + Silicato de sodio: 7 (H ₂ O/Na ₂ O)	Mezclado por 3 minutos. Vibración por 2 minutos. Curado a 20° C y humedad relativa de 95% por 28 días.	34.9	Yunsheng et al. (2010)
10	Metacaolín	2.5	1.3	NaOH + Silicato de sodio: 15 moles de agua por 1 de metacaolín	Curado a 75° C por 24 horas	64	Rowles et al. (2003)
11	Metacaolín	2.5	1.25	NaOH + Silicato de sodio: 111g de H ₂ O por 100 g de metacaolín	Curado a 75° C por 24 horas	65	Rowles et al. (2009)
12	Relave y cenizas volantes	2.38(25% RV)	0.94 (25% RV)	NaOH (15 M): 27% (agua/sólido)	Mezclado por 10 minutos. Vibración por 2 minutos. 7 días de curado a 60° C.	14(25% RV)	Zhang et al. (2011)

Duxson et al. [26] y Wan et al. [40] estudiaron la microestructura en sus estudios para averiguar cómo influían el ratio Si/Al logrando concluir que el gel N-A-S-H del geopolímero es quien controla la resistencia a la compresión simple del geopolímero. Se observó que, a ratios bajos de Si/Al, el material se presentaría más poroso ya que no habría suficiente formación de gel NASH que entregue homogeneidad al geopolímero (Figura 10 (a, b) y Figura 12), tal como se explicó en la Sección 3. A medida que se aumenta el ratio de Si/Al (como se muestra en las Figura 10 (c, d) y Figura 13), se observa una mayor homogeneidad de la mezcla y por tanto una reducción de los poros. Esto muestra que las mismas variables que mejoran la resistencia del geopolímero, son las mismas que permiten que el material sea menos poroso y, por lo tanto, menos permeable.

En la Figura 11, Duxson et al. muestra que hay un cambio abrupto en la microestructura cuando el ratio Si/Al se incrementa de 1.45 a 1.60, evidenciando de forma cualitativa que

la porosidad se va reduciendo de forma notoria para dar cabida a un material más homogéneo.

En la Figura 12 se observa que a ratios Si/Al de 1:1 se forma un pequeño gel N-A-S-H y cierta cantidad de núcleos zeolíticos, donde la mayoría de estos no están dispersos en el aglutinante, provocando la formación de macroporos. A ratios Si/Al de 2:1 (Figura 13) un geopolímero homogéneo se forma gracias a la gran formación de gel N-A-S-H disperso en la matriz. A ratios Si/Al de 3:1 (Figura 14), derivaciones de silicatos solubles (ej: ácido silícico) se observan en el geopolímero, permitiendo que el gel N-A-S-H pierda su predominancia. A ratios 4:1 (Figura 15), no se observa el gel N-A-S-H, y se forman muchos microporos, generando una gran red de poros interconectados.

Se observa de las Figura 10 y Figura 15 que a ratios molares de Si/Al altos (>2) vuelven a aparecer poros interconectados entre si los cuales harían aumentar la permeabilidad del geopolímero.

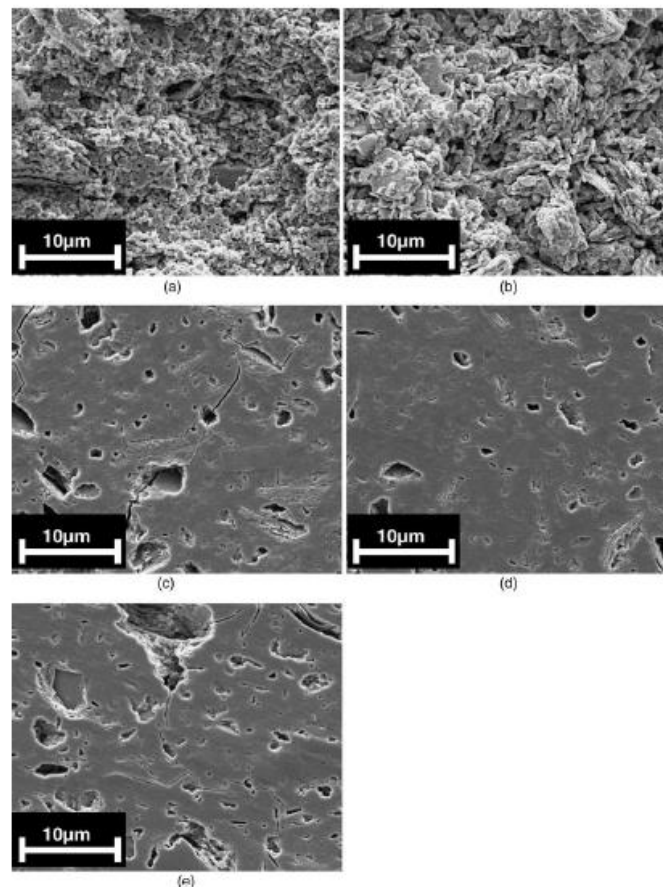


Figura 10 Micrografías SEM de Na-geopolímeros: Ratios de Si/Al de (a) 1.15; (b) 1.40; (c) 1.65; (d) 1.90; (e) 2.15 [26].

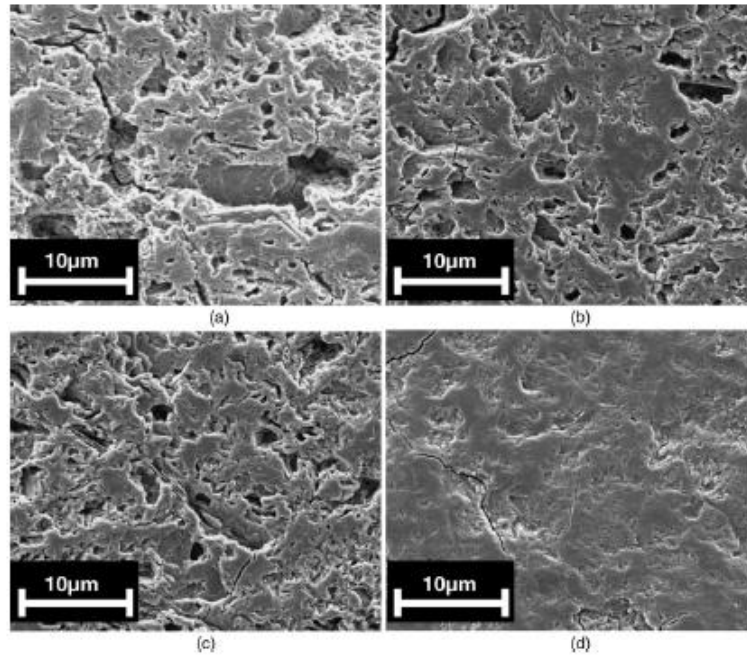


Figura 11 Micrografías SEM de geopolímeros con Si/Al = (a) 1.45; (b) 1.50; (c) 1.55 y (d) 1.60 [26].

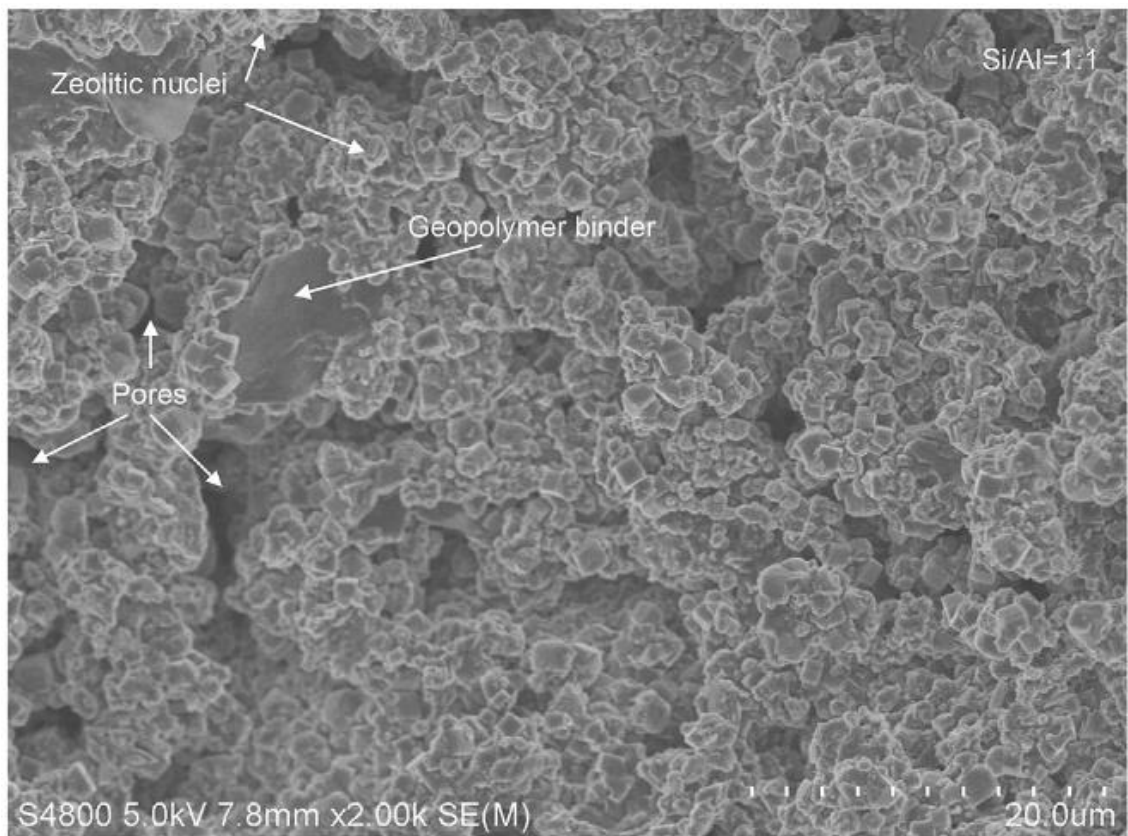


Figura 12 Micrografía SEM de un geopolímero a un ratio Si/Al igual a 1 [40].

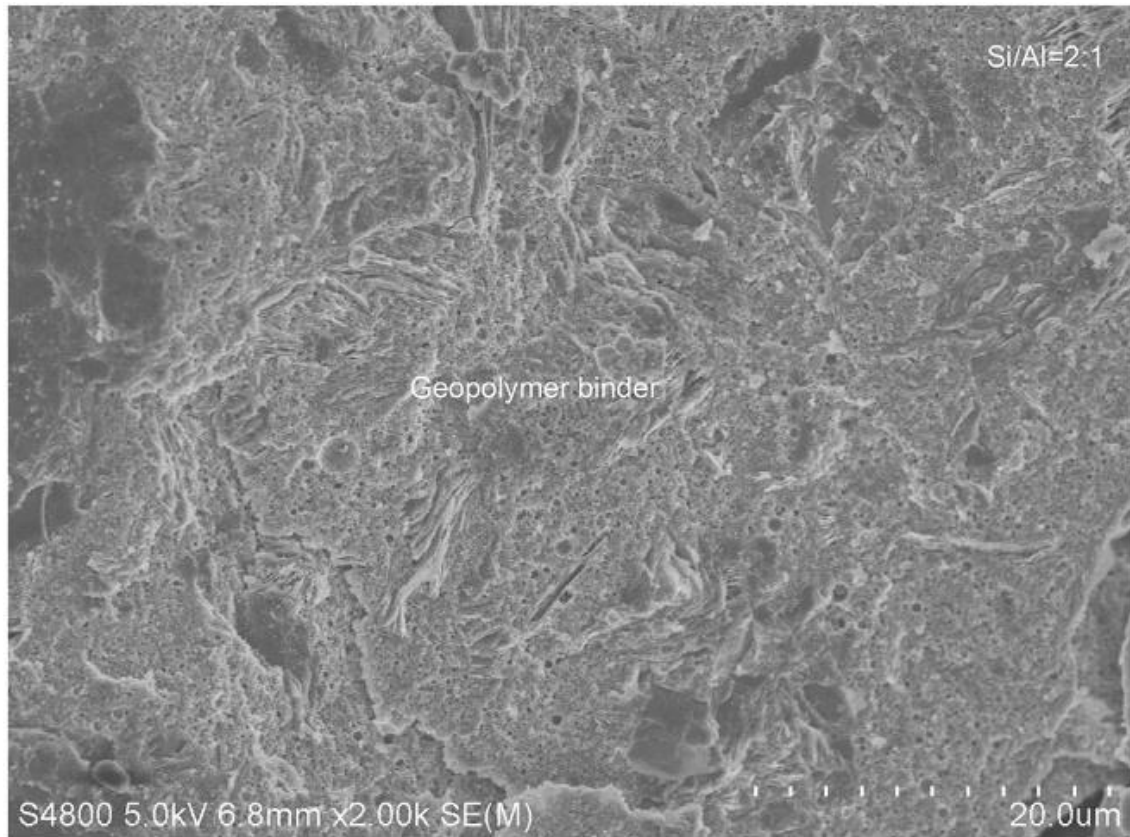


Figura 13 Micrografía SEM de un geopolímero a un ratio Si/Al igual a 2 [40].

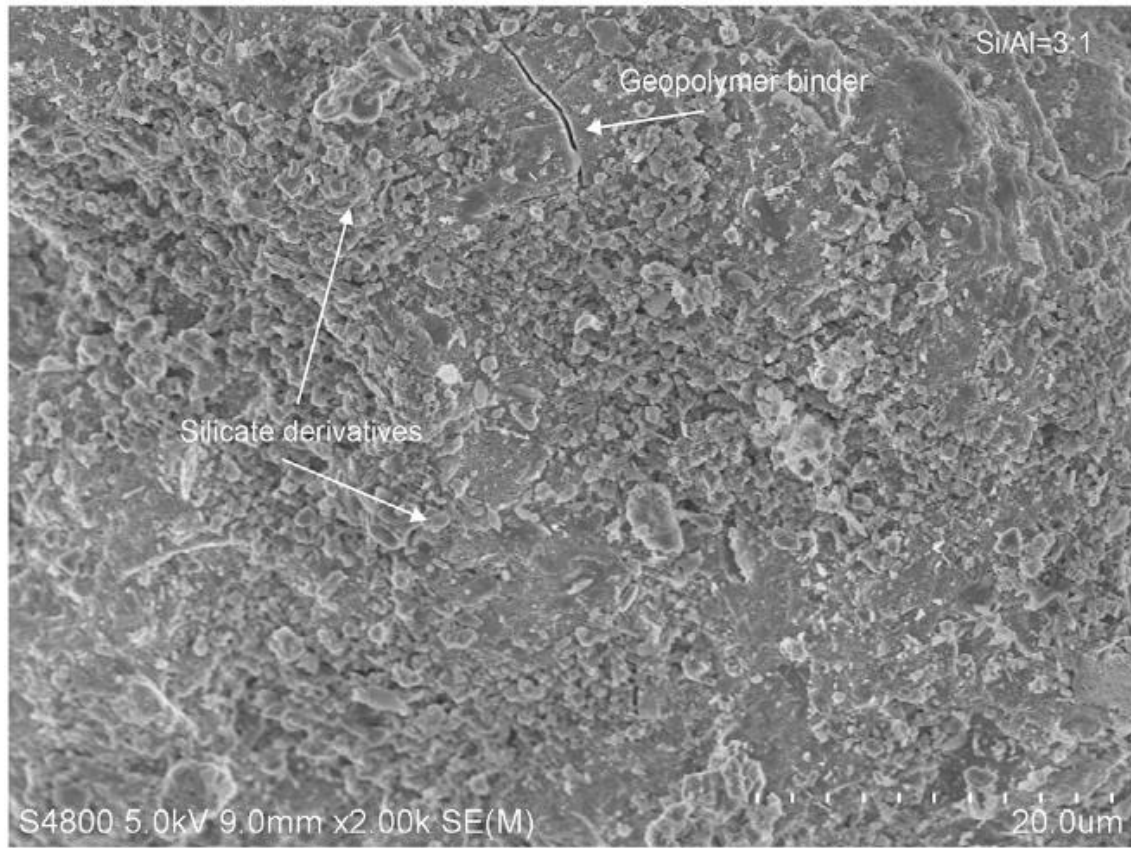


Figura 14 Micrografía SEM de un geopolímero a un ratio Si/Al igual a 3 [40].

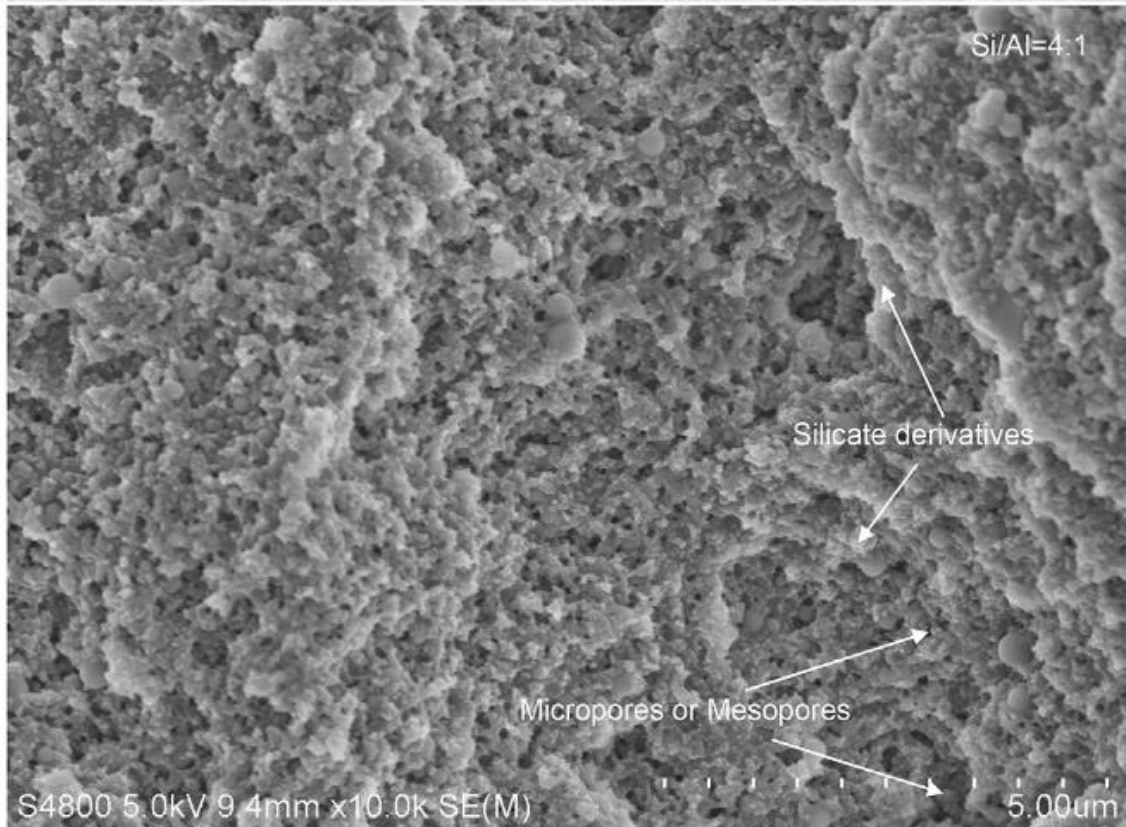


Figura 15 Micrografía SEM de un geopolímero a un ratio Si/Al igual a 4 [40].

4.1.2 Temperatura y tiempo de curado

Las condiciones de curado, en gran medida, controlan la formación de los geopolímeros debido a que las reacciones a temperaturas elevadas elevan la velocidad de reacción química aumentando la interacción entre la fuente de aluminosilicatos y la solución alcalina al momento de la síntesis del geopolímero (Sección 3). Las temperaturas húmedas (humedad > 85%) en interior mina no debiesen superar los 30° C con una ventilación eficiente bajo las indicaciones entregadas por el Sernageomin [49], por lo que las condiciones de fraguado del geopolímero en caserones en la práctica estarían bajo condiciones por sobre las condiciones ambientales.

El estudio realizado por Tian et al. [16] muestra el efecto de la temperatura de curado por 48 horas en la microestructura de un geopolímero, en base a relaves de cobre provenientes de China y cenizas volantes, con una composición presentada en la Tabla 6 y Tabla 7. El relave posee un D_{50} y D_{80} de 8.7 y 30.2 μm , respectivamente.

El estudio entregó los siguientes resultados respecto a la resistencia a la compresión simple tras 3, 7 y 28 días de fraguado a condiciones ambientales (Gráfico 20), donde el máximo valor alcanzado de resistencia a la compresión simple se logra a los 80° C. La resistencia a la compresión simple a distintos tiempos de curado muestra que no hay una

gran diferencia, lo que demuestra la rápida reacción de geopolimerización. De 25° C a 80° C hay un cambio en la resistencia a la compresión simple de alrededor de 25 MPa y al pasar de 80° C a 120° C la resistencia a la compresión simple decrece alrededor de unos 12 MPa.

Tabla 6 Composición del relave utilizado por Tian et al [16].

Compuesto Químico	Porcentaje en peso en el relave
SiO ₂	20.22
Al ₂ O ₃	5.94
Fe ₂ O ₃	18.02
CaO	26.16
Na ₂ O	0.27
K ₂ O	0.79
MgO	2.85

Tabla 7 Composición de las cenizas volantes utilizadas por Tian et al [16].

Compuesto Químico	Porcentaje en peso en las cenizas volantes
SiO ₂	44.91
Al ₂ O ₃	38.06
Fe ₂ O ₃	3.91
CaO	4.56
Na ₂ O	0.2
K ₂ O	0.61
MgO	0.38

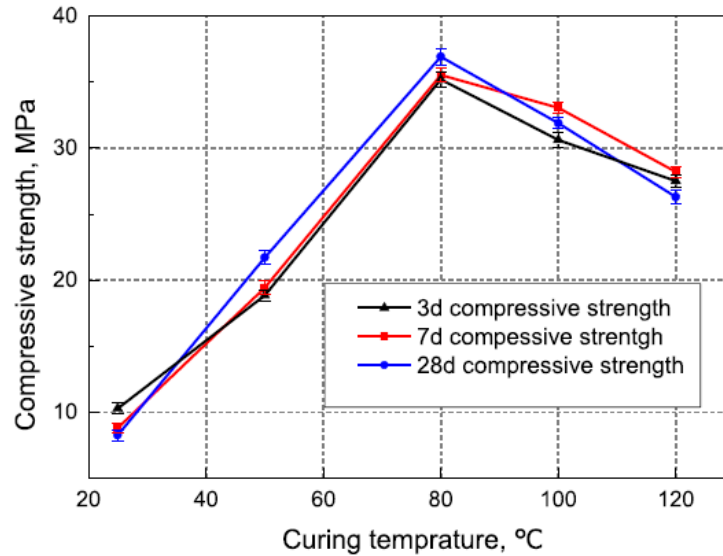


Gráfico 20 Resistencia a la compresión a distintas temperaturas de curado de un geopolímero basado en relave y cenizas volantes [16].

Kong et al. [50] realizó una investigación para ver el comportamiento de los geopolímeros al estar sometidos a un ambiente en temperaturas elevadas luego de su formación (650-800° C) y comparar su comportamiento con geopolímeros sin exponer a altas temperaturas luego de su formación. Dentro de los factores a considerar, estudió la influencia de la temperatura de curado con la que se formó el geopolímero. Los resultados de resistencia a la compresión simple por temperatura de curado utilizada en su formación (al tercer día de envejecimiento a condiciones ambientales) de las mezclas que se sometieron a las temperaturas elevadas (650-800° C) y las muestras sin exponer se encuentran en el Gráfico 21. Para la mezcla sin exponer a temperaturas elevadas se ve un comportamiento similar al de Tian et al. [16] donde la temperatura óptima de curado para lograr una alta resistencia a la compresión simple fue a los 80° C por un periodo de 24 horas para luego decrecer el valor de resistencia a la compresión simple al aumentar la temperatura de curado. El autor relaciona este fenómeno con la evaporación del agua en los poros del geopolímero a temperaturas altas. En las mezclas expuestas a altas temperaturas no se aprecia este efecto, puesto que la humedad en el sistema se disipa totalmente al estar en temperaturas por sobre los 650° C, por lo que se pierde el efecto de inhibición de la resistencia por evaporación de agua.

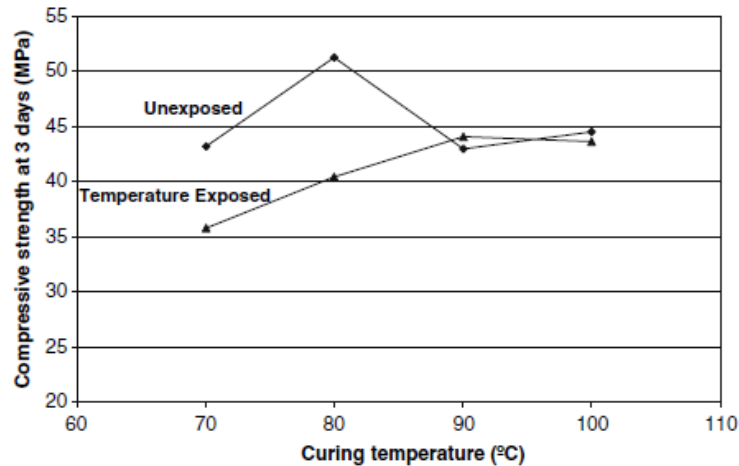


Gráfico 21 Resistencia a la compresión simple en base a la temperatura de curado de formación de geopolímeros en condiciones normales y expuestos a temperaturas elevadas, luego de 3 días de envejecimiento a condiciones ambientales [50].

Hardjito & Rangan [51] estudiaron el comportamiento de geopolímeros en base a cenizas volantes, donde observaron la influencia de utilizar distintas temperaturas de curado y el tiempo de curado. En el Gráfico 22 se observa el comportamiento de dos mezclas que se distinguen por su concentración de NaOH (“Mezcla 2”: 8 M y “Mezcla 4”: 14 M), ambas mezclas se sometieron a distintas temperaturas de curado la primera por 24 horas y la segunda por 6 horas. Se observa que los tres experimentos consiguieron su punto óptimo en los 90° C (cercano a lo presentado por Tian et al. [16] y Kong et al. [50]), teniendo mejor desempeño la mezcla con 14 M de NaOH. Al comparar los resultados de la “Mezcla 2” a distintos tiempos se concluye que elevar el tiempo de curado de 6 horas a 24 horas para una misma concentración de NaOH logra un aumento de alrededor de 25 MPa. Se debe considerar que no hay evidencia de análisis similares que se hayan realizado con soluciones alcalinas mixtas (Duxson et al. [39]) y la variación de sus temperaturas de curado.

En el Gráfico 23 se ve la influencia del tiempo de curado en la resistencia a la compresión simple de la muestra a una temperatura de curado de 60° C. Se ve que la resistencia aumenta con el tiempo de curado, aumentando de forma drástica dentro de las primeras 24 horas, para luego aumentar a una velocidad más reducida, lo que puede indicar que la disolución de gran parte de la fuente de aluminosilicatos ocurre en las primeras horas de curado, correspondiente al proceso de geopolymerización descrito en la Sección 3.

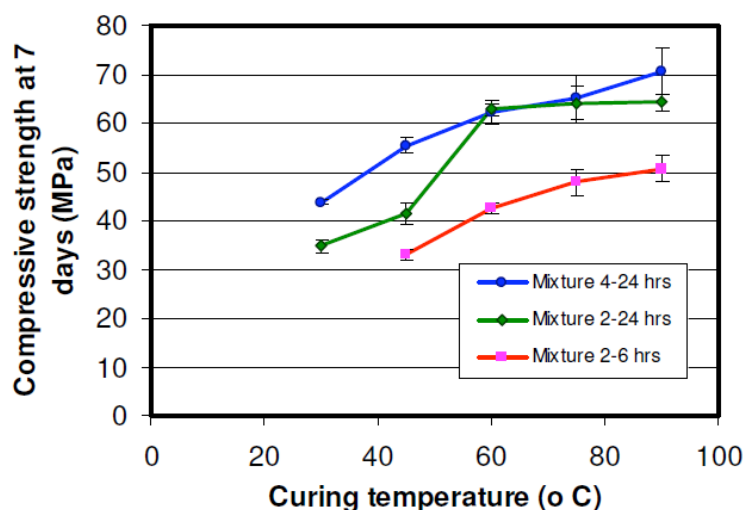


Gráfico 22 Resistencia a la compresión a los 7 días en base a distintas temperaturas de curado y tiempos [51].

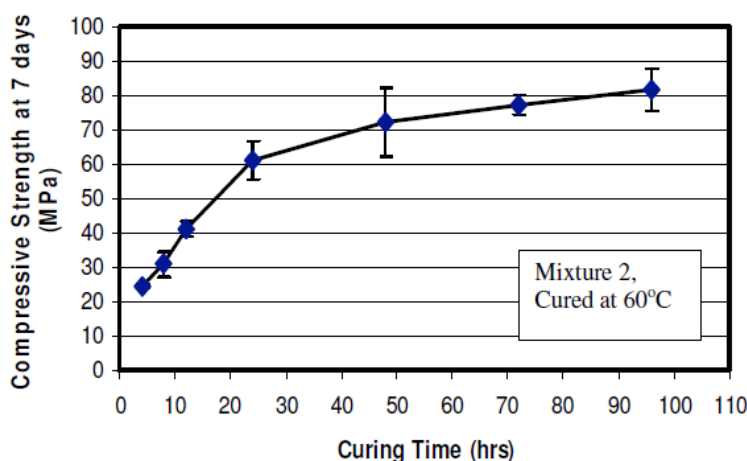


Gráfico 23 Resistencia a la compresión tras 7 días de envejecimiento a distintos tiempos de curado [51].

Ahmari et al. [52] estudió la relación entre la temperatura de curado y la alcalinidad de un geopolímero en base a relaves basándose en la concentración de NaOH utilizado (Composición y granulometría en Tabla 8 y Gráfico 24, respectivamente). En el Gráfico 25 se observan los resultados de resistencia a la compresión simple para distintas temperaturas de curado (60-120° C) y a concentraciones de NaOH (5-15 M). Se aprecia que a baja alcalinidad (5-10 M de NaOH) la influencia de la temperatura de curado no es tan significativa, en cambio a una concentración de 15 M de NaOH se observa un incremento drástico de la resistencia a una temperatura de 90° C. Los resultados presentados por Hardjito en el Gráfico 22 presentan un fenómeno similar, donde la mezcla con 15 M de NaOH presentó mejores resultados y a una temperatura de curado similar, por lo que se podría comentar que en un sistema con alta alcalinidad la temperatura de

curado es más influyente y es óptima a una temperatura entre 80-90° C tal como lo han presentado los autores Tian et al. [16], Kong et al. [50] y Hardjito & Rangan [51]. Adicionalmente, Ahmari et al. observó la concentración de Si y Al en el geopolímero a distintas temperaturas y concentraciones de NaOH (Tabla 9) donde se observa que un aumento en la temperatura de curado y mayor alcalinidad permiten una mayor disolución de Si y Al de la fuente de aluminosilicatos, ya que hay un aumento de la presencia de estos elementos en el geopolímero al aumentar concentración de NaOH y la temperatura de curado, lo que se puede traducir en un mayor aporte de estas especies a la formación del gel N-A-S-H (ver Sección 3).

Tabla 8 Composición química del relave utilizado por Ahmari et al. [52].

Compuesto Químico	Porcentaje en peso en el relave
SiO ₂	64.8
Al ₂ O ₃	7.08
Fe ₂ O ₃	4.33
CaO	7.52
Na ₂ O	0.9
K ₂ O	3.26
SO ₃	1.66
MgO	4.06

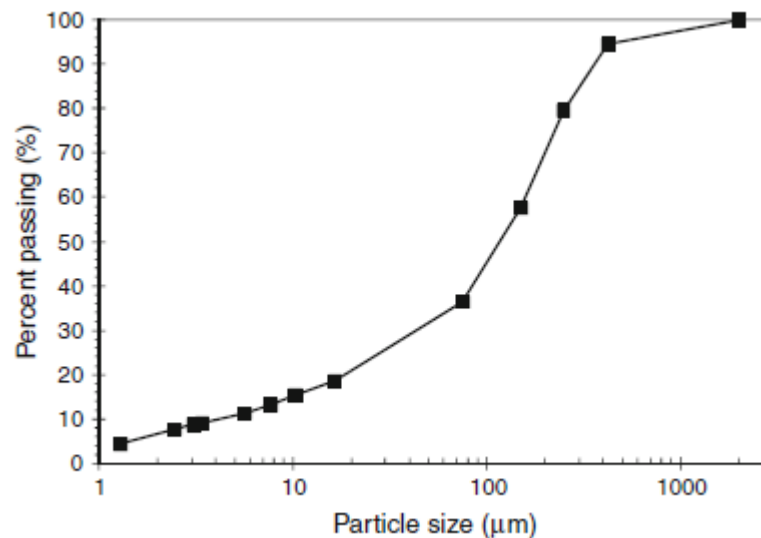


Gráfico 24 Granulometría de relave utilizado por Ahmari et al. [52].

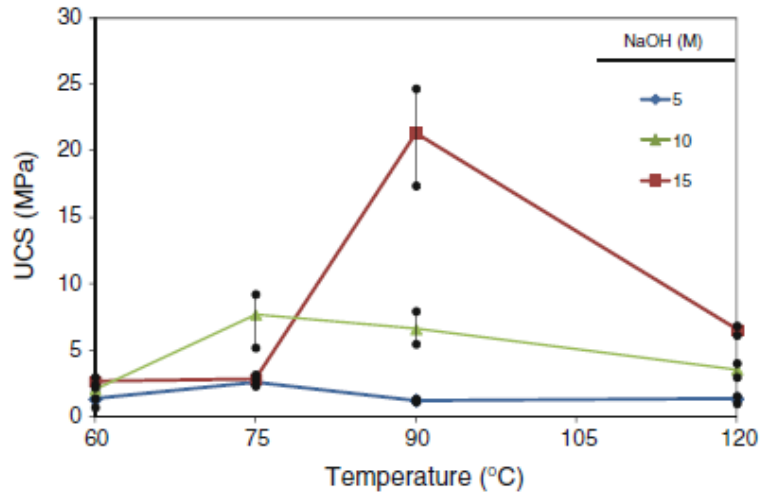


Gráfico 25 Resultados de UCS a distintas temperaturas de curado y concentraciones de NaOH [52].

Tabla 9 Concentraciones de Si y Al en el geopolímero a distintas temperaturas de curado y concentraciones de NaOH [52].

Temperatura °C	60			90		
NaOH (M)	5	10	15	5	10	15
Si (ppm)	71	171	233	1846	3970	4570
Al(ppm)	28	76	121	299	319	550
Si/Al	2.44	2.16	1.85	5.93	11.9	7.98

Sun y Vollpracht [53] investigó el comportamiento de geopolímeros basados en cenizas volantes y metacaolín por un periodo de un año, destacando entre las variables que estudió la temperatura, el tiempo de curado con la que se formó el geopolímero (indicado dentro del gráfico junto con la temperatura en los Gráficos Gráfico 26 y Gráfico 27) y el tiempo de envejecimiento en condiciones ambientales (indicado como “curing time in d” en el eje X de los Gráficos Gráfico 26 y Gráfico 27). En el Gráfico 26 se observa la evolución en el tiempo de un geopolímero de cenizas volantes a distintas temperaturas y tiempo de curado, donde hay un aumento importante durante los primeros 100 días de envejecimiento del geopolímero para todas las condiciones, teniendo mejores resultados los geopolímeros con temperaturas de curado más altas (60° C) y con mayor tiempo de curado (24 horas). Posterior a los 100 días de envejecimiento a condiciones ambientales, el geopolímero no presenta cambios drásticos en su resistencia, salvo para el caso en que se tuvo al geopolímero en condiciones ambientales para su curado, donde terminó consiguiendo mejores resultados que los geopolímeros que se sometieron a un curado en temperaturas más altas y sellados. Se observa que la resistencia a la compresión simple no sufre un decrecimiento a lo largo del envejecimiento del geopolímero para ninguno de los casos.

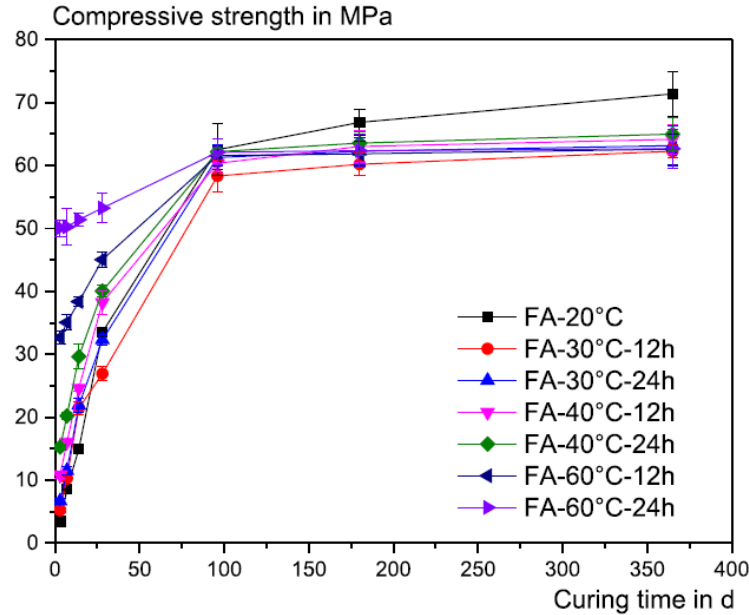


Gráfico 26 Evolución de la resistencia durante un año de envejecimiento a condiciones ambientales, para distintas condiciones de curado en la formación de un geopolímero de cenizas volantes [53].

El Gráfico 27 presenta el caso del geopolímero en base a metacaolín estudiado por Sun y Vollpracht [53]. En este caso se ve que el aumento drástico en la resistencia a la compresión simple se da alrededor de los 30 días de envejecimiento a condiciones ambientales, lo que indica que los geopolímeros en base a metacaolín presentan mejores resistencias tempranas que los basados en cenizas volantes. Con respecto a cuáles son las condiciones óptimas para obtener la mejor resistencia a la compresión simple, se observa que el geopolímero que se mantuvo en condiciones ambientales para su curado, al final de los 350 días, consiguió una resistencia a la compresión simple levemente mayor que el resto de los casos, al igual como ocurrió con las cenizas volantes. Destacar los buenos resultados de resistencia a etapas tempranas (Gráfico 28), donde inclusive el caso de metacaolín sin tratamiento de curado alcanza valores de 57 MPa aproximadamente a los 7 días de envejecimiento.

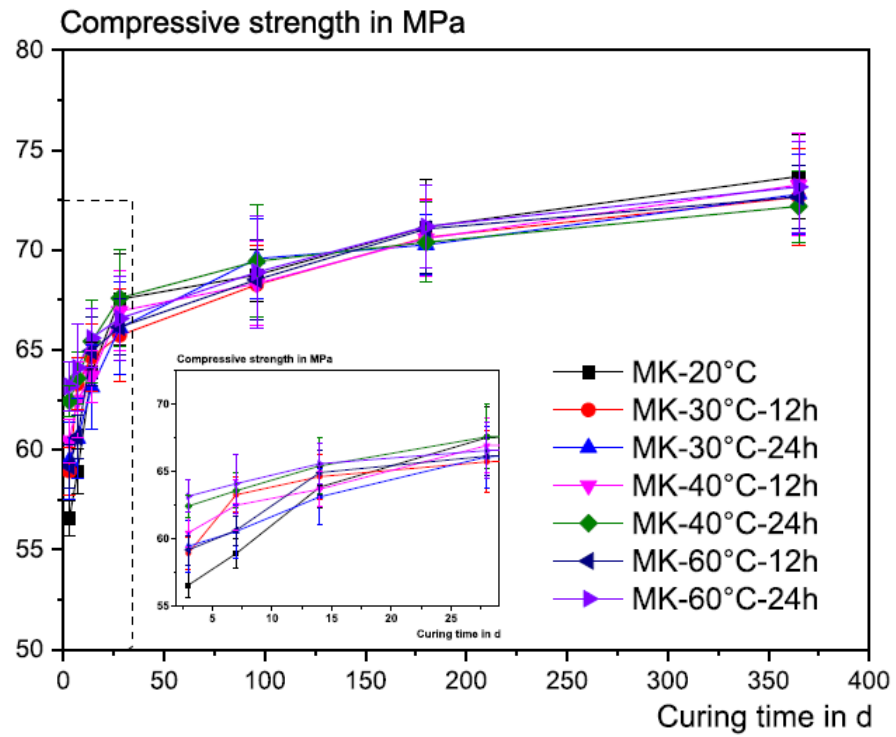


Gráfico 27 Evolución de la resistencia durante un año de envejecimiento a condiciones ambientales, para distintas condiciones de curado en la formación de un geopolímero de metacaolín [53].

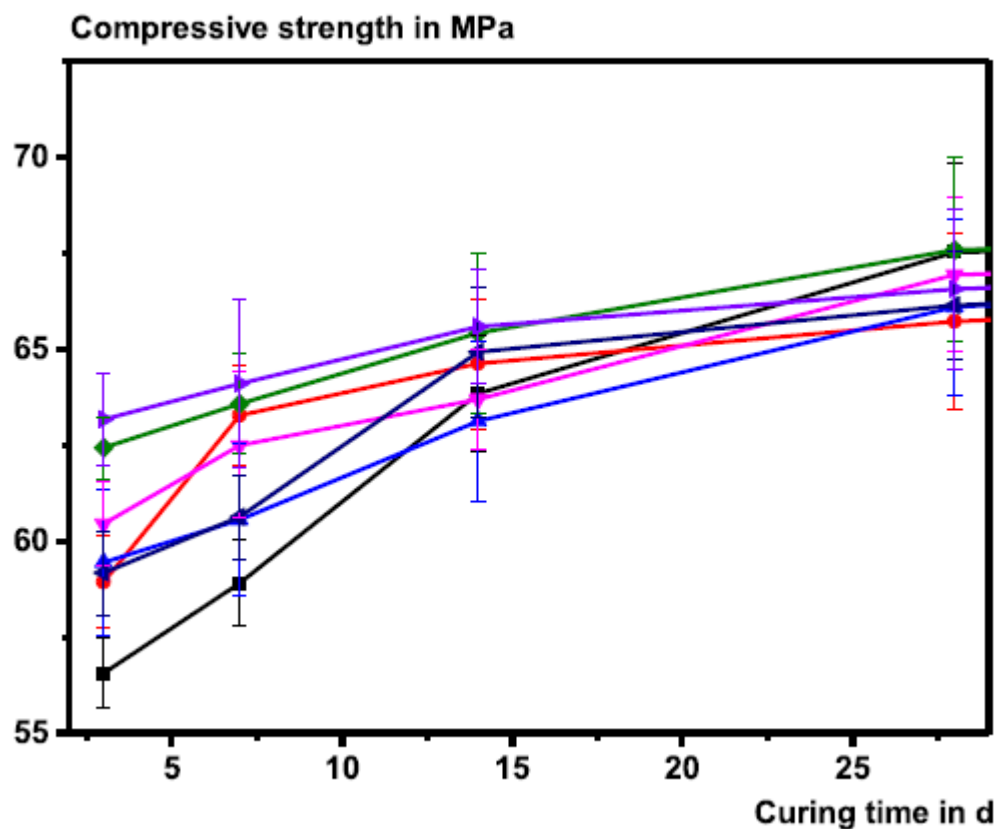


Gráfico 28 Detalle del gráfico 25 para etapa temprana de envejecimiento.

A modo de recopilación, en la Tabla 10 se presentan las condiciones óptimas respecto a temperatura y tiempo de curado, junto con el envejecimiento de los geopolímeros previo a los ensayos para alcanzar la mejor resistencia a la compresión por parte diversos autores.

Tabla 10 Recopilación bibliográfica de condiciones óptimas de curado en base a distintos autores.

Fuente		T° C (curado)	Tiempo de curado (1)	Tiempo de envejecimiento (condiciones ambientales) (2)	Tiempo de fraguado (total) (1)+(2)	UCS [Mpa]	Si/Al	Referencia
1	Relave y cenizas volantes	80	48 horas	28 días	30 días	36	2.84	Tian et al. (2020)
2	Metacaolín	80	24 horas	3 días	4 días	~52	1.54	Kong et al. (2008)
3	Cenizas volantes	90	24 horas	7 días	8 días	70	~1.71	Hardjito & Rangan (2005)
4	Relave	90	7 días	6 horas	174 horas	~23	7.78	Ahmari et al. (2012)
5	Cenizas volantes/Meta caolín	20	-	350 días	350 días	70/~73	2.93/1.81	Sun & Vullpracht (2019)

Los cambios de resistencia a la compresión afectados por las condiciones de curado también tienen relación sobre la microestructura del geopolímero. Tian et al. [16] incluyó en sus resultados, las distintas maneras en que se veía afectada la microestructura:

- A temperaturas de 20 °C se observaron grietas en el geopolímero, además de la aparición de silicio y aluminio sin dispersarse en la matriz (Figura 16), esto es probablemente debido a una disolución pobre de los aluminosilicatos lo que no permite una formación de gel N-A-S-H según lo descrito en la Sección 3. A temperaturas de 80 °C se observó homogeneidad en la estructura del geopolímero, mostrando que el silicio y el aluminio se encuentran dispersos en la matriz según las imágenes correspondiente a los 80° C en la Figura 16. A temperaturas de 120 °C se siguió observando la distribución de silicio y aluminio, pero reapareciendo grietas, producto probablemente de un decrecimiento en la formación del gel N-A-S-H (Sección 3) (Figura 16). Hay que destacar que los casos a 20° C y 120° C se asemejan a la matriz formada en la Figura 14 donde hay grietas y cierta porosidad en el geopolímero.

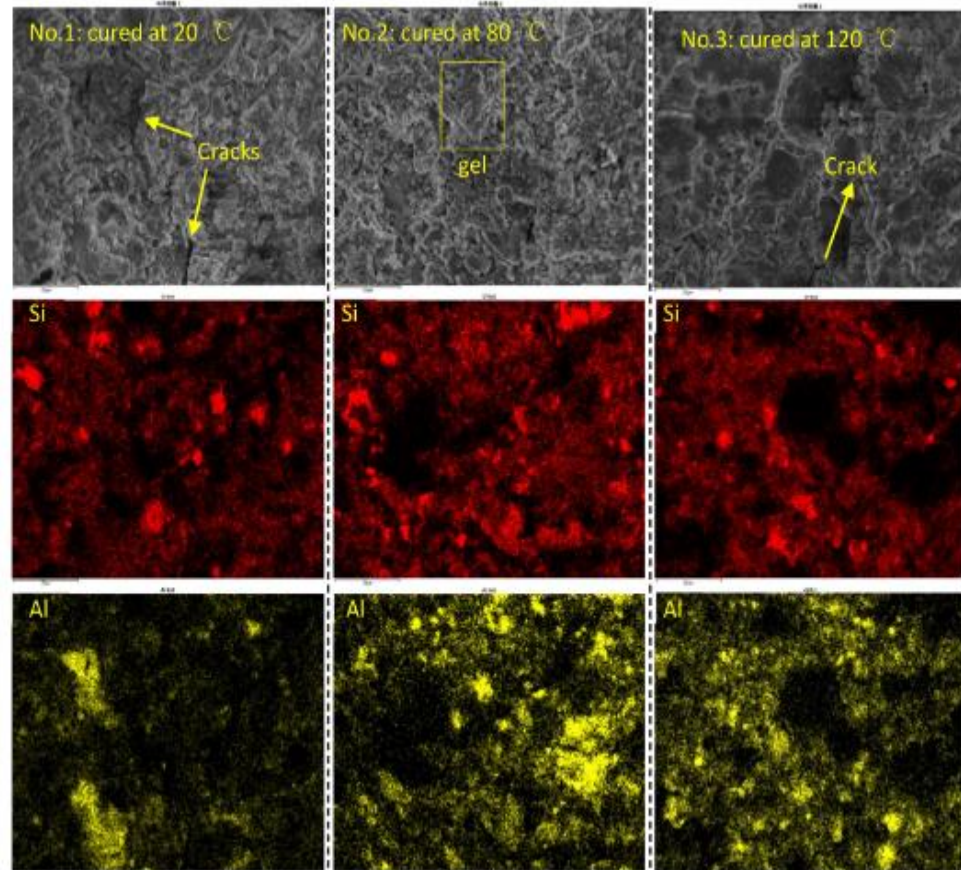


Figura 16 Imágenes SEM del geopolímero basado en relaves de cobre a distintas temperaturas y la distribución de Si y Al a cada temperatura por columna [16].

- A través de la difracción de rayos X (Gráfico 29) se observa que hay una disolución de las fases cristalinas hasta los 80 °C, y vuelve a aumentar al superar los 100 °C, lo que indica que a temperaturas moderadamente elevadas se puede aportar silicio y alúmina para promover la formación de geles. Esto se puede deber a los materiales usados como fuente de aluminosilicatos, las condiciones alcalinas y el tiempo de curado.

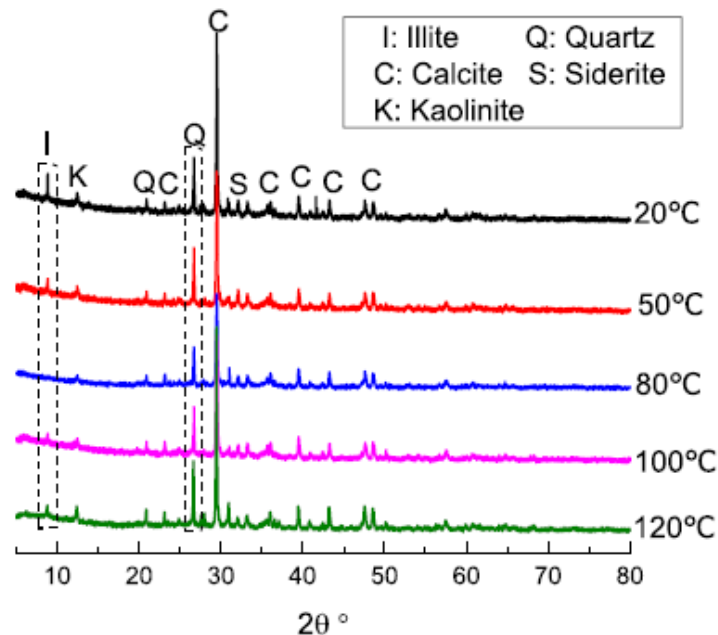


Gráfico 29 Difracción de rayos X a geopolímero curado a distintas temperaturas [16].

- A temperaturas sobre 100 °C se observa eflorescencia, donde se ve que su mayor fase es $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$ (Gráfico 30). El autor indica que esto se puede deber a que el activador alcalino (NaOH) no tuvo tiempo para reaccionar por completo y estuvo expuesto al agua evaporada al estar sobre los 100 °C (considerar que para la formación del geopolímero, se mezcló durante 13 minutos, luego 6 horas de curado a 100° C y posteriormente se dejó envejecer a condiciones ambientales por distintos periodos (3, 7 o 28 días) previo a las pruebas realizadas en el geopolímero). La humedad y el dióxido de carbono del ambiente es absorbido y forma $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$, que decrece la alcalinidad del medio, perjudicando la solubilidad de los aluminosilicatos.

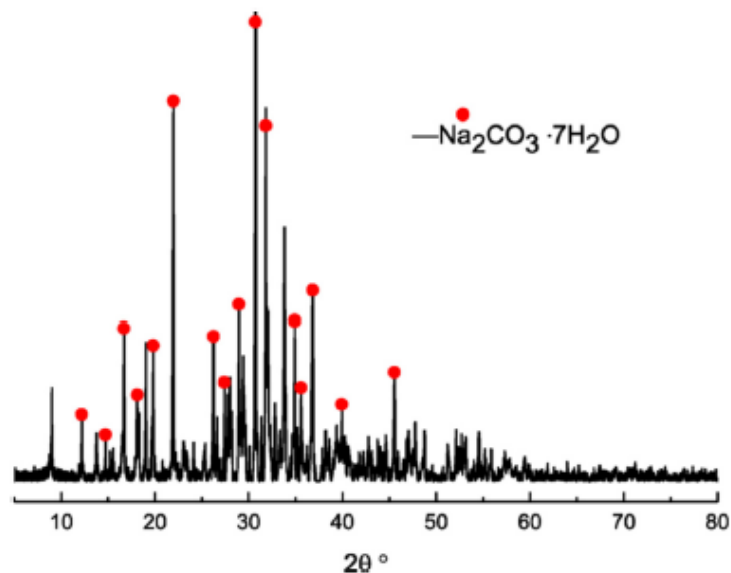


Gráfico 30 Difracción de rayos X de la eflorescencia presente en el geopolímero al ser curado por temperaturas sobre los 100 °C [16].

4.1.3 Efecto de presencia de calcio y otras impurezas

Las impurezas en las mezclas geopoliméricas pueden presentar diversos componentes químicos pudiendo reaccionar junto con la fuente de aluminosilicatos y la solución alcalina. Además, se debe considerar la posible utilización de aguas de procesos mineros para la formación del geopolímero, las cuales poseen otros elementos presentes que no se considerarían al utilizar agua fresca. Debido al uso de cal en los procesos mineros y la dilución que los minerales pueden sufrir a lo largo del proceso de conminución y flotación, las aguas recirculadas de procesos contienen sulfatos de calcio (CaSO_4) en concentraciones que pueden llegar alrededor de 1800 mg/L [54] y en interior mina, por lo general, las aguas tienen unos valores de pH entre 2 a 9, conteniendo cationes y aniones en disolución (de <1 a 100.000 mg/L), predominando elevadas concentraciones de SO_4 , Fe, Mn y Al, y en menor proporción Ca, Na, K, Mg y otros elementos [55], por lo que es importante considerar la presencia de iones de calcio y sulfato al momento de formar un geopolímero.

Yip et al. realizó un trabajo observando la influencia de fuentes de calcio al momento de la geopolimerización [56]. Utilizó 7 fuentes, 2 correspondientes a fuentes procesadas (escoria de alto horno (GGBFS) y cemento (CEM)) y el resto son fuentes cristalinas de calcio naturales. Estas fueron mezcladas con metacaolín en distintas proporciones (indicadas como MK/MK+CS, siendo MK: metacaolín y CS: fuente de calcio) y silicato de sodio, este último a distintos ratios ajustados con NaOH ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ (presentado como R en el estudio) = 2.0, 1.5 y 1.2). De estas mezclas se obtuvo los resultados de la Tabla 11, donde cada mezcla se diferenció por etiqueta en la columna de matriz.

Tabla 11 Resistencia a la compresión con distintas cantidades de calcio y solución alcalina [52].

Calcium silicate material (CS)	MK / MK+CS	Matrix	R=2.0		Matrix	R=1.5		Matrix	R=1.2	
			7-day (MPa)	28-day (MPa)		7-day (MPa)	28-day (MPa)		7-day (MPa)	28-day (MPa)
None	1	S1	34.6	35.2	S2	62.0	65.0	S3	36.2	38.4
GGBFS	0.8	A1	47.1	54.2	A3	45.3	46.8	A5	38.6	40.5
	0.6	A2	41.5	52.7	A4	38.6	39.3	A6	25.4	26.0
CEM	0.8	B1	47.5	53.5	B3	49.3	56.8	B5	46.2	51.4
	0.6	B2	31.2	28.1	B4	35.4	35.1	B6	32.2	33.8
WOL	0.8	C1	<5.0	18.8	C3	36.5	38.2	C5	22.7	25.3
	0.6	C2	<5.0	16.8	C4	19.3	24.3	C6	14.0	20.8
HRN	0.8	E1	<5.0	8.3	E3	31.1	36.7	E5	32.3	37.0
	0.6	E2	<5.0	5.7	E4	21.3	23.3	E6	17.3	22.4
TRM	0.8	G1	N/A	N/A	G3	31.7	38.3	G5	27.8	35.3
	0.6	G2	N/A	N/A	G4	26.5	28.6	G6	19.5	25.4
PRH	0.8	F1	6.7	14.3	F3	32.2	39.4	F5	29.5	36.4
	0.6	F2	6.2	11.5	F4	24.0	25.1	F6	14.0	21.2
ANO	0.8	D1	N/A	N/A	D3	29.3	35.3	D5	26.2	28.7
	0.6	D2	N/A	N/A	D4	18.8	22.1	D6	15.8	20.3

Samples marked N/A were insufficiently set to be demoulded after 24 h.

De estos resultados se desprende que la disolución de calcio en fuentes procesadas en un sistema de baja alcalinidad entrega buena resistencia a la compresión simple, debido a la formación de gel C-S-H (Calcio-Silicio- H_2O) que convive con el gel del geopolímero (N-A-S-H), tal como se observa en la Figura 17, los cuales se complementan y forman una estructura mayormente amorfa que entrega un mejor comportamiento mecánico. De las fuentes naturales se disuelve muy poco calcio, provocando que no se forme un gel C-S-H, dando lugar a que los cristales de calcio interrumpan en el gel del geopolímero, como se aprecia en la Figura 18, mostrando que el cristal interrumpe en la estructura amorfa del gel y le da rigidez al material, generando grietas a su alrededor, reduciendo la resistencia a la compresión simple.

En sistemas de alta alcalinidad (mayor concentración de NaOH) la formación de gel N-A-S-H es predominante, donde el rol del calcio es menos influyente en el producto final al no poder generar un gel C-S-H que aporten al gel del geopolímero o una gran cantidad de cristales que interrumpan en la estructura amorfa del gel, por lo que la disolución del calcio no impacta de forma determinante en la resistencia a la compresión simple [56].

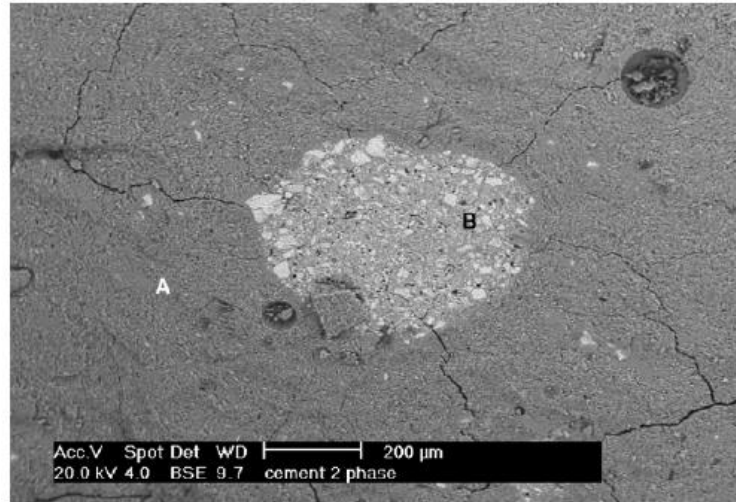


Figura 17 Micrografía SEM de la matriz B1 a los 28 días (según la tabla 6.1) donde A es el gel del geopolímero bajo en calcio y B es el gel C-S-H [56].

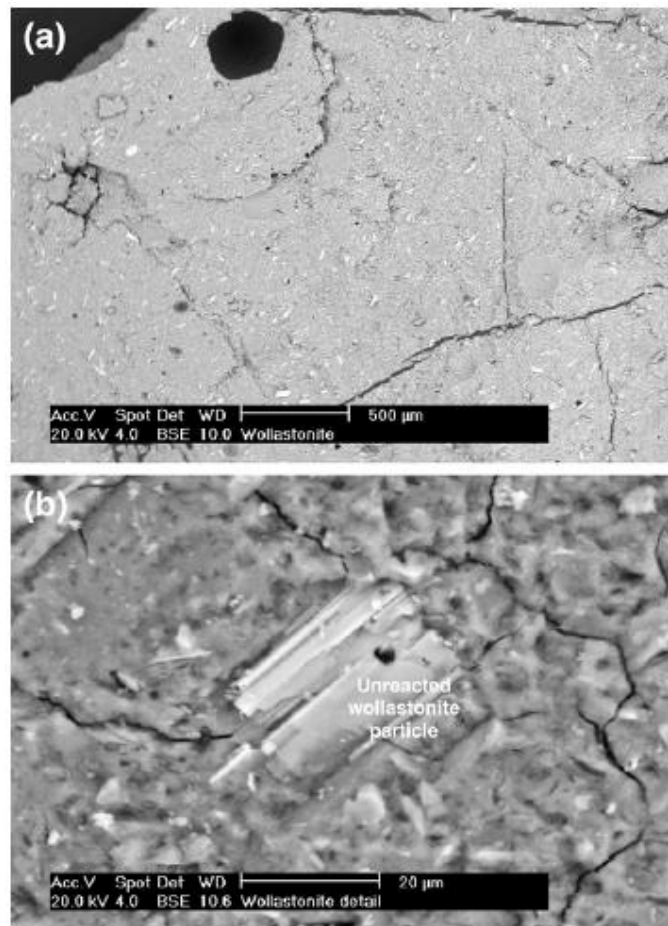


Figura 18 Micrografía de la matriz C5 a los 28 días (según la tabla 6.1) donde a) es la matriz del geopolímero y b) una ampliación donde se aprecia el cristal de calcio [56].

Yip et al. [56] se enfocó en reemplazar parte de la fuente de aluminosilicatos por calcio. De manera similar Tian et al. [57] estudió el efecto de reemplazar parte del activador alcalino (NaOH) por óxido de calcio (CaO) elaborado industrialmente para formar un geopolímero en base a relaves de cobre provenientes de China, con la misma composición y condiciones de curado de su trabajo al variar la temperatura de curado [16] (Tabla 6) y cenizas volantes (Tabla 7). El Gráfico 31 presenta los resultados de resistencia a la compresión en base a la porción de CaO presente en el activador alcalino. Se observa que sustituir un 20% del activador alcalino por CaO entrega una mayor resistencia a la compresión simple, pero reduce levemente la resistencia a la compresión simple a largo plazo (28 días de envejecimiento a condiciones ambientales) ya que la mejor resistencia se obtuvo a los 7 días. En la Figura 19 se puede ver la microestructura del geopolímero y como se distribuyen los elementos principales en él. Se aprecia que el Si, Al y Na se acumulan en un área que correspondería al gel N-A-S-H y el área con ausencia de estos elementos es donde predomina la concentración de Ca, lo que implica que no hubo interacción del Ca con el resto de los elementos para formar un gel C-S-H. El sector que se indica como partícula sin reaccionar presenta un alto contenido de aluminio, lo que indicaría que gran parte del aluminio presente en el relave era en forma de cristal, por lo que no diluyó en la solución al tener una estructura que la solución alcalina fue incapaz de disolver.

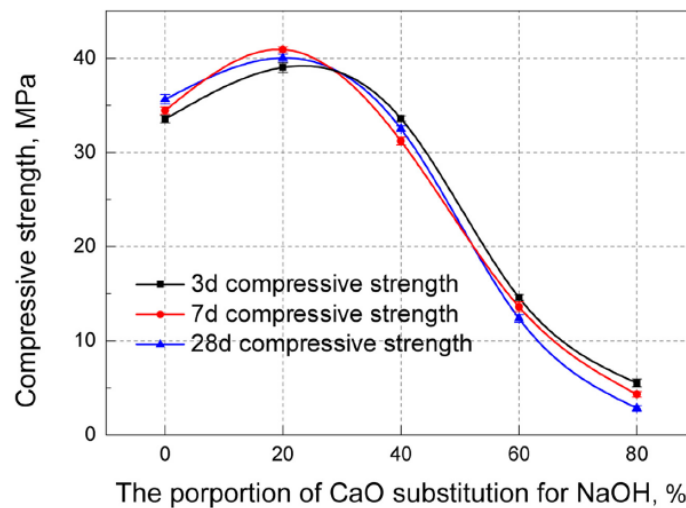


Gráfico 31 Resultados de resistencia a la compresión al cambiar la composición del activador alcalino en base a NaOH y CaO [57].

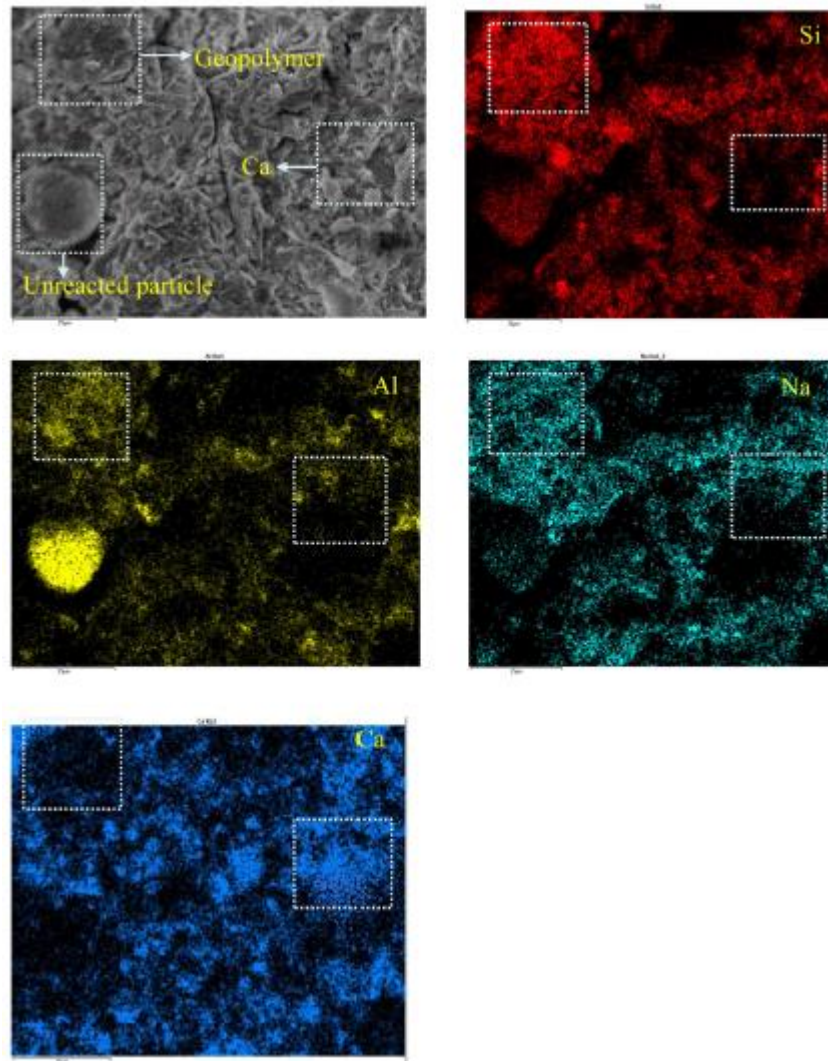


Figura 19 Imagen SEM y EDX para el Si, Al, Na y Ca de un geopolímero en base a relaves y cenizas volantes [57].

Pacheco-Torgal & Jalali [58] estudiaron cómo influye la presencia de $Ca(OH)_2$ en el tiempo de curado a condiciones ambientales y la concentración de hidróxido para obtener distintas resistencias a la compresión simple al usar relaves de tungsteno como fuente de aluminosilicatos (su composición se presenta en la Tabla 12) (Considerar que realizaron un tratamiento térmico previo al relave de 950°C por 2 horas para generar más fases solubles). Se observa en el Gráfico 32 respecto al tiempo de curado y las concentraciones de NaOH un fenómeno similar al planteado en la sección 4.1.2 respecto al mayor efecto del curado en medios más alcalinos. Respecto a la presencia de $Ca(OH)_2$ se ve que la resistencia a la compresión simple consigue un punto óptimo al subir el contenido de calcio a un 10%, mayores cantidades de hidróxido de calcio conlleva a una pérdida de resistencia.

Tabla 12 Composición del relave utilizado en el trabajo de Pacheco-Torgal & Jalali [58].

Compuesto químico	Porcentaje en peso en el relave
SiO ₂	53.48
Al ₂ O ₃	16.66
Fe ₂ O ₃	12.33
TiO ₂	1.39
MgO	1.27
SO ₄	3.1
Na ₂ O	0.62
K ₂ O	7.65
As	1.28
Otros óxidos	2.22

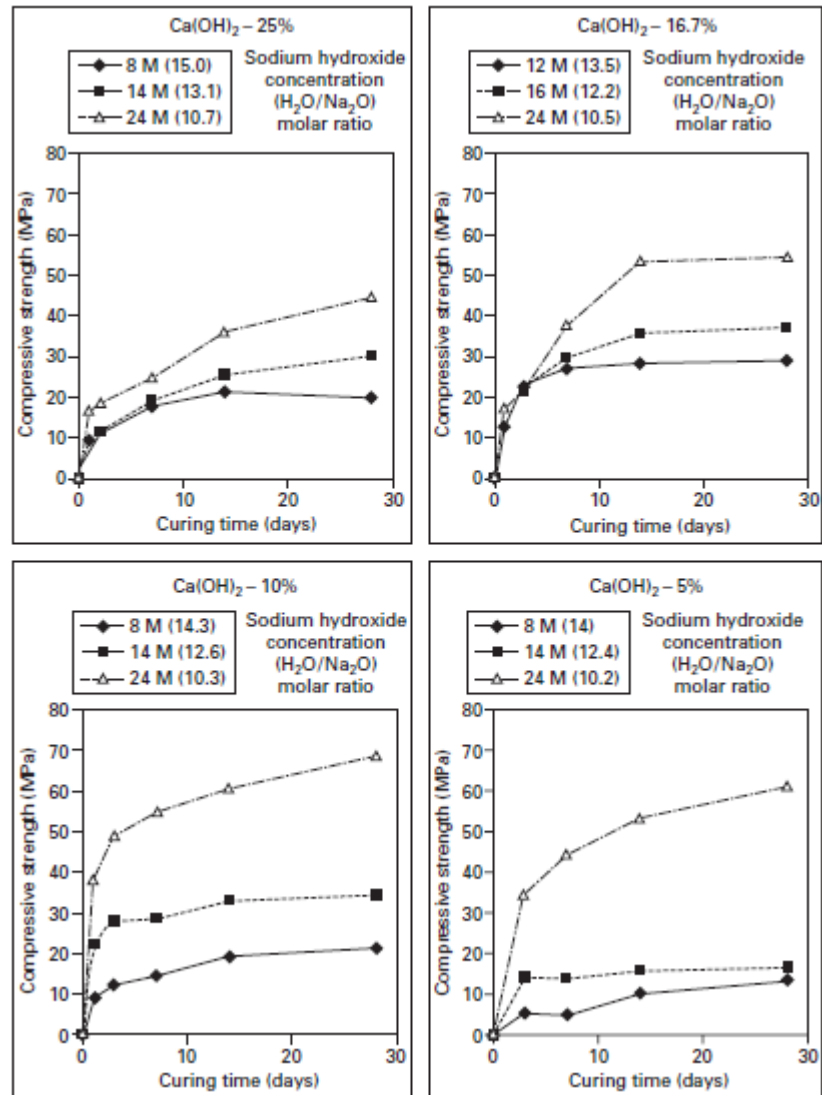


Gráfico 32 Resistencia a la compresión simple a distintos tiempos de curado y concentraciones de hidróxido de sodio en presencia de distintas cantidades de $Ca(OH)_2$ [58].

Komnitsas et al. [59] estudió el comportamiento de un geopolímero sintetizado en base a una escoria rica en hierro y activada con KOH, al cual le agregó distintos tipos de nitratos y sulfatos en diversas cantidades (Tabla 13). Los resultados de resistencia a la compresión al agregar los nitratos y sulfatos en distintas cantidades se presenta en el Gráfico 33, donde se aprecia que, salvo el caso de los nitratos y sulfatos de plomo que decrecen la resistencia a la compresión simple de forma más lenta, la resistencia a la compresión simple cae drásticamente al agregar nitratos y sulfatos de cualquier tipo, destacándose que al haber un 1% w/w de nitrato de cromo ya no se forma geopolímero. El comportamiento de los nitratos y sulfatos de cobre son similares entre sí junto con el nitrato de níquel. Observando por metales pesados, se puede determinar que los nitratos tienen un comportamiento más negativo que los sulfatos. Esto se puede explicar observando el Gráfico 34, donde se ve que los nitratos y sulfatos consumen de forma rápida los moles

de KOH, en especial el cromo, el cual su variante de nitrato llega a consumir entre el 80 y 100% del hidróxido de potasio. El resto de los nitratos y sulfatos pueden llegar a consumir alrededor de un 20% hasta un 100% de los moles de la solución alcalina, salvo el plomo que en su variante de nitrato logró consumir hasta un 60% de KOH. Esto impide que haya suficientes moles de la solución alcalina que disuelvan el silicio y el aluminio proveniente de la fuente y que se produzca la formación del geopolímero.

Tabla 13 Tipos de nitratos y sulfatos agregados al geopolímero en base a escoria rica en hierro [55].

Code no	Metal salt added (% w/w slag)
PBS05-PBS3	0.5–3% w/w Pb as PbSO_4
PBN05-PBN3	0.5–3% w/w Pb as $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
CUS05-CUS3	0.5–3% w/w Cu as $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
CUN05-CUN3	0.5–3% w/w Cu as $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
CRS05-CRS3	0.5–3% w/w Cr as $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
CRN05-CRN3	0.5–3% w/w Cr as $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
NIS05-NIS3	0.5–3% w/w Ni as $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
NIN05-NIN3	0.5–3% w/w Ni as $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Control	Only ferronickel slag is used/no metal salt has been added

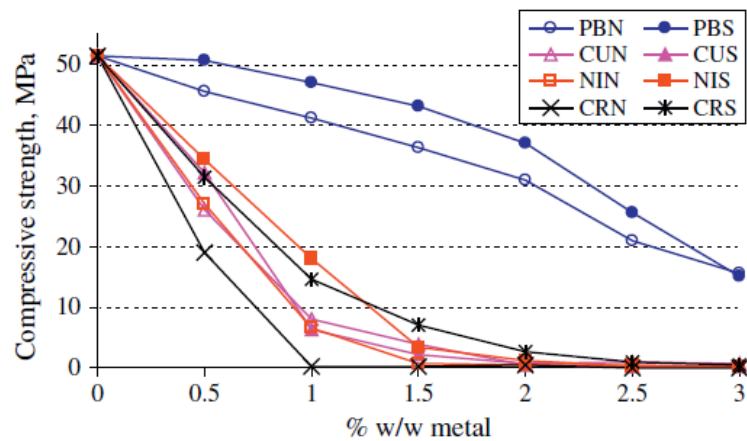


Gráfico 33 Resistencia a la compresión en base al porcentaje en peso de distintos nitratos y sulfatos [59].

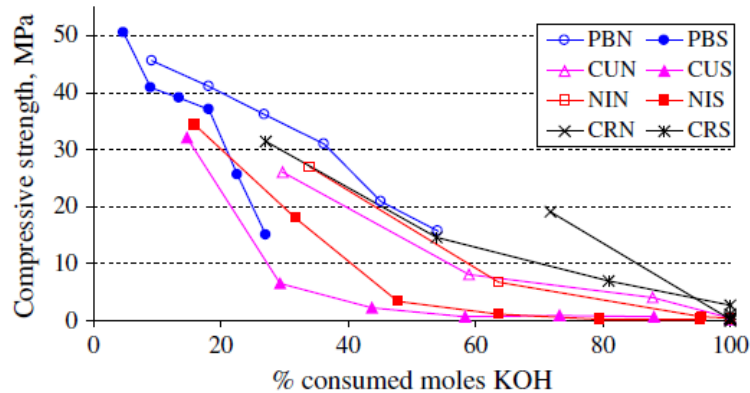


Gráfico 34 Resistencia a la compresión simple en función del consumo del activador alcalino por los distintos nitratos y sulfatos presentes [59].

A modo de resumen, la Tabla 14 presenta los datos recolectados sobre las impurezas y de la forma en que se presentaron, como se evaluó su influencia y el efecto que tuvieron en la resistencia a la compresión simple.

Tabla 14 Resumen sobre impurezas en la formación de geopolímeros.

Fuente		Impureza	Tipo	Experimento	Efecto	Punto óptimo	UCS (Mpa)	Referencia
1	Metacaolín	Calcio	Procesado (escoria y cemento) y cristales naturales	Reemplazo de la fuente de aluminosilicatos	Procesado: positivo a alcalinidad baja. Cristales naturales: negativo a alcalinidad baja. A alcalinidad alta el efecto es nulo para ambos tipos.	20% (cemento)	56.8	Yip et al. (2008)
2	Relave	Calcio	Óxido de calcio	Reemplazo de solución alcalina	Positivo en un punto óptimo	20%	~40	Tian et al. (2020)
3	Relave	Calcio	Hidróxido de calcio	Presencia en la fuente de aluminosilicatos	Positivo en punto óptimo	10%	70	Pacheco-Torgal & Jalali (2009)
4	Escoria de hierro	Plomo, níquel, cobre y cromo	Sulfatos y nitratos	Agregado en la mezcla para la formación del geopolímero	Negativo	-	-	Komnitsas et al. (2013)

Se puede concluir que la presencia de calcio puede traer efectos positivos en la formación del geopolímero si se puede tener un control de este en su proporción, ya sea en la fuente de aluminosilicatos o en la solución alcalina. Al presentarse calcio en la fuente de aluminosilicatos, este solo tendría efecto en la formación si se presenta como hidróxido de calcio, debido a que el calcio de fuentes procesadas y como cristales naturales no tendrán efecto en la resistencia a la compresión simple, ya que la formación de los geopolímeros ocurre en un sistema altamente alcalino. Por último, la presencia de metales pesados como el plomo, níquel, cobre y cromo tienen efectos negativos en la resistencia a la compresión simple, por lo que se debe analizar el contenido de estos al momento de escoger la fuente de aluminosilicatos a usar.

4.1.4 Conclusión de la investigación bibliográfica

De lo estudiado en cada punto de este capítulo 2, se observa:

- Puntos óptimos en el ratio Si/Al rondando en los valores de 1.5, 2 y 2.5, juntos con ratios Na/Al girando entorno a valores de 1 y ratios H_2O/Na_2O entre 7-12;
- Con respecto a la temperatura de curado, se ve una clara tendencia de que la mejor temperatura es entre 80 y 90 °C, donde un mayor tiempo de curado, independiente de la temperatura, conlleva a un aumento en la resistencia a la compresión;
- Por último, la presencia de calcio se puede considerar beneficiosa para el geopolímero solo en cantidades específicas. Los sulfatos y nitratos de metales pesados presentan un claro deterioro en las propiedades mecánicas del geopolímero.

Dado el alcance de la memoria, se optará por prescindir del estudio del impacto del ratio Si/Al y se enfocará en el tipo de solución alcalina a utilizar, esto debido a los buenos resultados que presenta el aumento de concentración en los trabajos de Zhang et al. [48], Hardjito & Rangan [51], Ahmari et al. [52] y Pacheco-Torgal & Jalali [58], con la finalidad de no tener que añadir más aditivos para modificar el ratio Si/Al, lo cual aumentaría el costo de la mezcla. Junto a la concentración, se estudiará el efecto de la cantidad de agua en base a la cantidad de relave a usar como en el trabajo realizado por Tian et al. [57] para evitar la medición del ratio H_2O/Na_2O ya que la solución alcalina solo se compondrá de hidróxidos y este ratio depende del uso de silicato de sodio en la solución alcalina. El motivo para trabajar solo con hidróxido de sodio es para reducir lo máximo posible el costo de este geopolímero, de manera que se pueda evaluar una futura factibilidad económica para su uso a nivel industrial.

CAPÍTULO 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL

5 METODOLOGÍA

Para el presente estudio se presenta la metodología en la Figura 20, donde se comienza con la investigación bibliográfica para tener la base teórica que apoyará los análisis finales. Para la formulación de las mezclas se trabajará con relave de cobre como fuente de aluminosilicatos y con una solución alcalina compuesta netamente por hidróxido de sodio, con la finalidad de obtener una mezcla con el menor costo (en términos de materia prima). Se caracterizará el relave con su respectiva agua de procesos para dar paso al trabajo experimental en laboratorio con distintas metodologías (las cuales se describen con mayor detalle más adelante), de tal forma que se encuentre el mejor método para la mezcla propuesta y analizar si es factible llevarlo a nivel industrial. Adicionalmente, se realizará un ensayo de compresión uniaxial para el mejor caso con el objetivo de comparar su resistencia mecánica con tecnologías estudiadas previamente, en este caso la comparativa será con una mezcla relave-cemento.

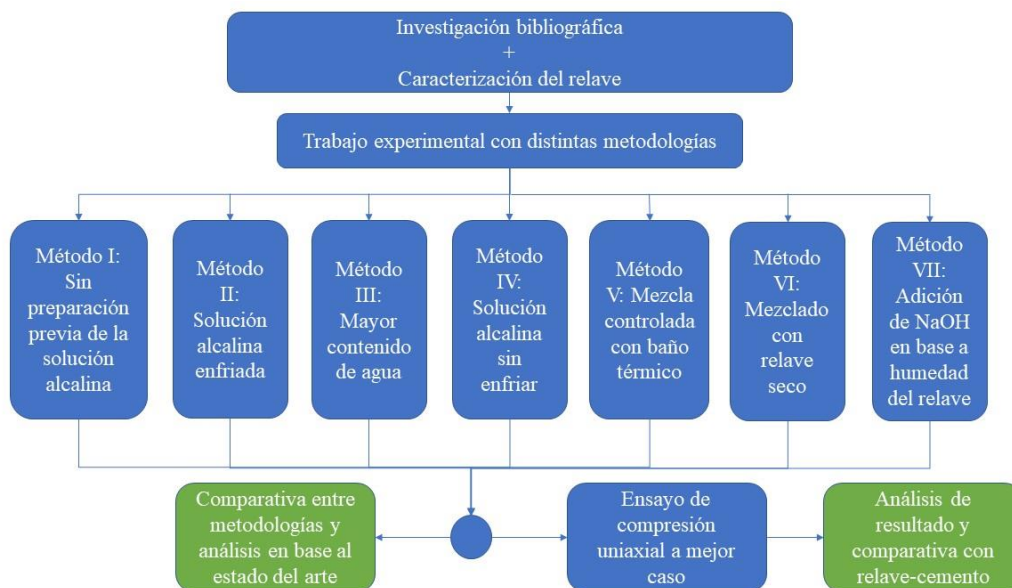


Figura 20 Metodología para desarrollo del estudio.

Para el cumplimiento de los objetivos del proyecto de memoria se llevarán a cabo diversos ensayos para la obtención de información que posteriormente será analizada con respecto a la formación de los geopolímeros, de tal forma poder identificar qué factores influyeron en los resultados, teniendo como base la investigación bibliográfica realizada con anterioridad.

Como este proyecto está bajo el alcance del hito 1 del proyecto Corfo, los factores a estudiar corresponden a la concentración alcalina y la razón agua/sólidos en un tiempo de fraguado de 7 días.

- **Concentración alcalina:** Corresponde a la concentración molar (M) de la solución alcalina de hidróxido de sodio. Con lo estudiado en la sección 4, se observa que a mayor concentración se obtiene una mejor resistencia mecánica, pero perjudica las propiedades reológicas del geopolímero [60], además de que el aumento de concentración conlleva a un aumento del costo de la formación del geopolímero al requerir de mayores cantidades de reactivo, por este motivo, se trabajará con 3 niveles con valores de 12 M, 14 M y 16 M.
- **Razón agua/sólidos (sólidos = fuente de aluminosilicatos):** Esta variable presenta una gran influencia en la resistencia mecánica y la reología de una forma similar a como influye la concentración alcalina. A mayor razón, menor resistencia pero mejor trabajabilidad del geopolímero y viceversa. Por esto, se trabajará este factor con valores de 30%, 35% y 40%, los que corresponderían a valores de C_p cercanos a 77%, 74% y 71%, respectivamente. Este rango se escogió para trabajar a un C_p factible para operaciones mineras.

Con estos dos factores se calculan los valores que se requerirán de relave, agua e hidróxido de sodio para formar una probeta con dimensiones de 12.5 cm de alto y 5 cm de diámetro.

Tabla 15 Cantidades de relave, agua y NaOH para cada mezcla a realizar.

Nº	Concentración [M]	Agua/Sólidos [%]	Relave necesario [g]	Agua necesaria [g]	NaOH necesario [g]
1	12	30	329	99	61
2	14	30	320	96	73
3	16	30	311	93	85
4	12	35	302	106	66
5	14	35	294	103	78
6	16	35	285	100	91
7	12	40	280	112	69
8	14	40	272	109	83
9	16	40	263	105	96
Total:			2657	923	703

Para los cálculos se consideró una densidad de relave seco de $2.78 \text{ [g/cm}^3\text{]}$ y una densidad de NaOH de $2.13 \text{ [g/cm}^3\text{]}$.

Se trabajó con un relave de cobre proveniente de Minera San Pedro, ubicada en la comuna de Til-Til, Región Metropolitana, Chile (Figura 21). La densidad de los sólidos contenidos

en la pulpa de relave corresponde a 2.79 ± 0.12 [g/cm³]. Además, la pulpa previa a la homogenización tenía un $C_p = 85.85\%$, lo que equivale a una humedad de 16.48%. Este relave se homogeneizó, añadiéndole agua hasta llegar a un $C_p = 70\%$ para facilitar el proceso, posterior a esto se filtró para llegar a un $C_p = 83\%$. El agua utilizada corresponde al agua de proceso que se recupera del proceso de filtrado de relaves en Minera San Pedro. El hidróxido de sodio (en forma de pellets) se adquirió a la empresa Winkler Ltda.



Figura 21 Relave de Minera San Pedro.

A continuación, se describen los métodos utilizados para formar los geopolímeros en base a relaves:

Método I: Corresponde al método original planteado para la realización de las pruebas. Consistió en tomar una muestra de relave húmedo (concentración de sólidos $C_p=83\%$), agregando el agua restante para cumplir los parámetros definidos para cada mezcla según lo definido en la Tabla 15 y se homogeneizo. Posterior a esto, se le añadió la cantidad correspondiente por mezcla de NaOH sólido (Tabla 15). Se agitó toda la mezcla por 15 minutos con un agitador mecánico y se depositaron en moldes de 12,5 cm de alto por 5 cm de diámetro. Se esperó 24 horas para ver si su consistencia es suficiente para ser desmoldada. Este método fue aplicado para las 9 mezclas presentadas en la Tabla 15.



Figura 22 Esquema método I

Método II: Consistió en tomar la mezcla N°3 según la Tabla 15, disolver el NaOH en la cantidad de agua restante, agitar durante unos minutos con un agitador mecánico y esperar a que se reduzca la temperatura provocada por la reacción exotérmica de la disolución. Luego se añade la solución al relave y se mezclan durante 15 minutos con un agitador mecánico. Se observó su consistencia pasada las 24 horas para poder comparar con el método I.

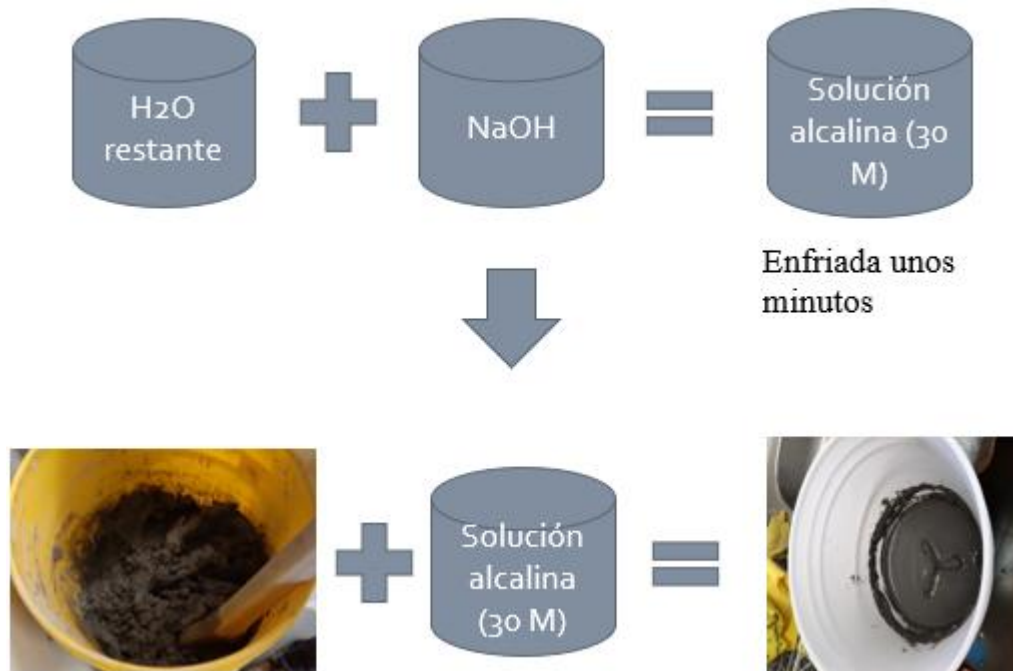


Figura 23 Esquema método II

Método III: Este método consistió en omitir la humedad del relave y considerarla como si estuviera seca. De esta forma, se preparó la solución alcalina de la mezcla N°3 con el agua total necesaria (342 mL) y la cantidad necesaria de NaOH sólido (313.2 g). Se agitó la solución por unos minutos con un agitador mecánico y se añadió al relave. La mezcla total se agitó durante 15 minutos con un agitador mecánico. Se observó su consistencia pasada las 24 horas para poder comparar con los métodos anteriores.

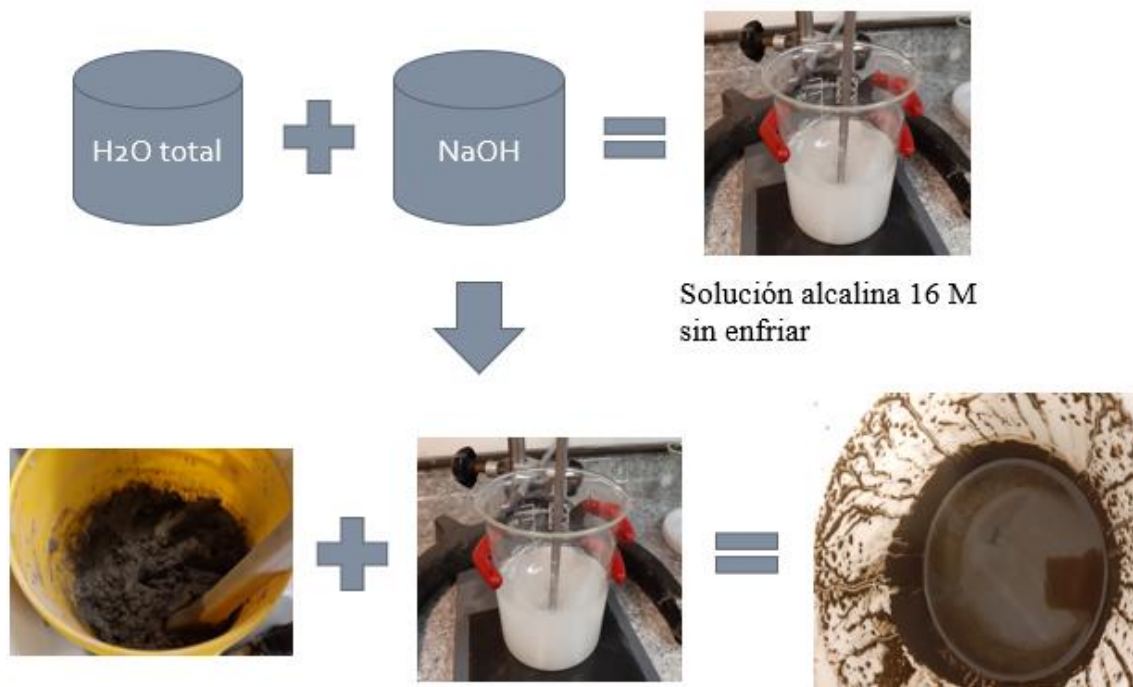


Figura 24 Esquema método III

Método IV: Este método es igual al Método II, pero sin esperar a que se enfríe la mezcla por estar expuesto a temperatura ambiente (una vez que se añade todo el NaOH se añade la solución al relave en menos de un minuto). Se observó su consistencia pasada las 24 horas para poder comparar con los métodos anteriores.



Figura 25 Esquema método IV

Método V: Este método consiste en el mismo procedimiento que el método IV, la diferencia es que posterior a realizar el mezclado por 15 minutos, la mezcla se somete a un baño térmico para asegurar un fraguado a 23 °C. Se observó su consistencia pasada las 24 horas para poder comparar con los métodos anteriores.

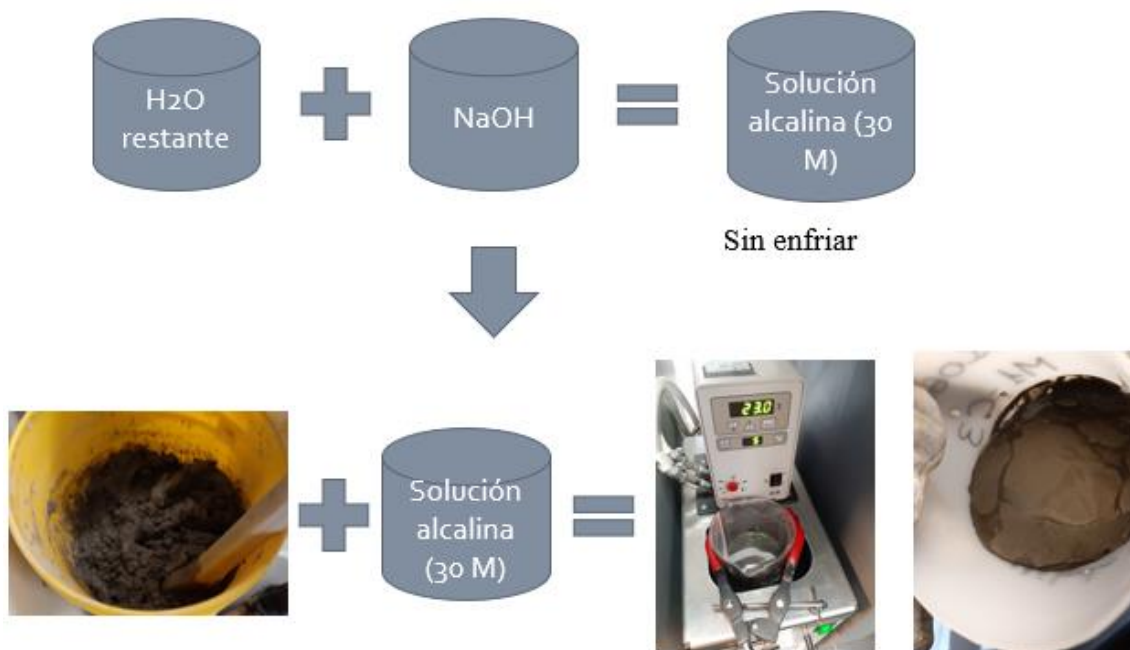


Figura 26 Esquema método V

Método VI: Para este método se secó el relave para trabajarlo lo más cercano a la metodología presentada en investigaciones previas ([26], [39], [48]). Se preparó la solución alcalina con las cantidades correspondientes de agua y NaOH para cumplir la mezcla M1-C3 (342 mL y 313.2 g, respectivamente) y se añadió al relave seco, agitando la mezcla durante 15 minutos con un agitador mecánico. Se observó su consistencia pasada las 24 horas para poder comparar con los métodos anteriores. Adicional a lo último, se replicó esta mezcla, pero utilizando una razón agua/sólidos de 20%, y se introdujo en su molde a un horno a 60 °C y 90 °C, por 1 y 7 días para el caso de 60 °C y por 7 días para los 90 °C.

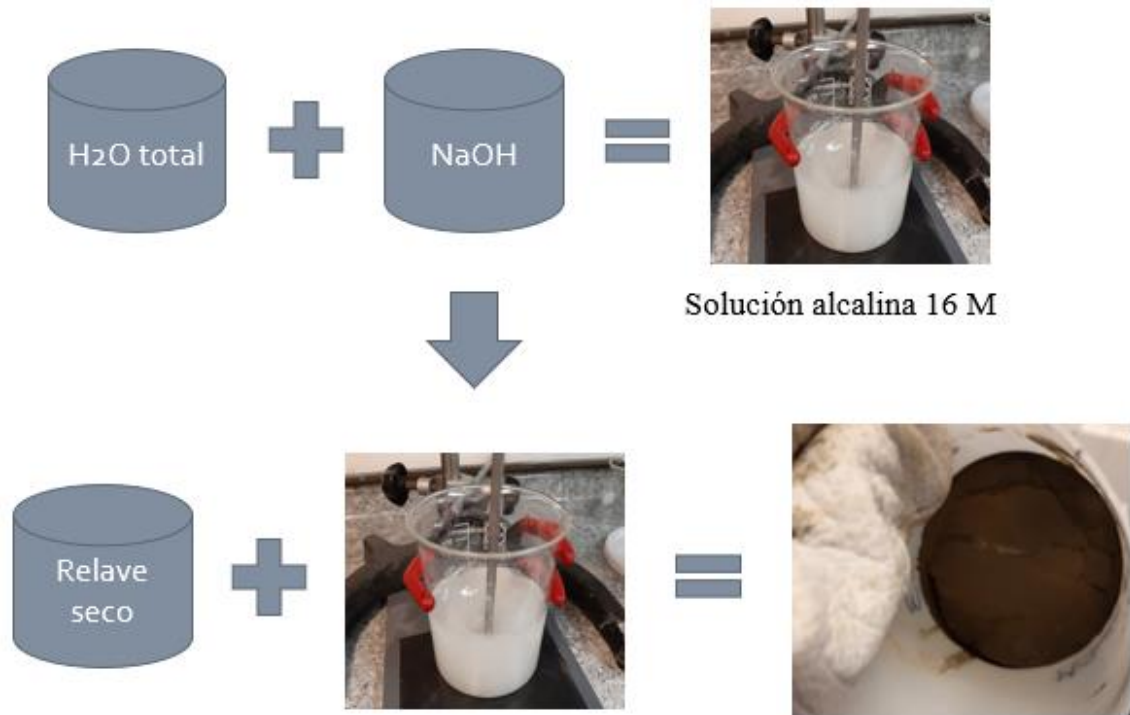


Figura 27 Esquema método VI

Método VII: Se trabajó con el relave húmedo ($C_p = 83\%$) y en base al agua que ya posee el relave, se añadió la cantidad de NaOH. Esta mezcla tenía parámetros de agua/sólidos = 20.5% y concentración molar de 19 M (212.6 g de NaOH). El NaOH sólido se añadió directo al relave y se agitó durante 30 minutos, alternando de forma mecánica con un agitador mecánico y de forma manual con una paleta. Esta mezcla se introdujo en su molde a un horno a 60 °C y 90 °C, por 1 y 7 días para el caso de 60 °C y por 7 días para los 90 °C.



Figura 28 Esquema método VII

Todos los ensayos y experimentos fueron patrocinados por el Centro de Investigación de JRI (CIMS-JRI) al igual que los materiales a utilizados, reactivos, insumos, equipos, entre otros.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y ANÁLISIS

6 CARACTERIZACIÓN

a) Granulometría

En el Gráfico 35 se muestra la curva granulométrica del relave otorgado por Minera San Pedro, obtenida mediante Ro-Tap y por granulometría láser realizada en el laboratorio del CI-JRI. De esta curva se desprenden valores de $D_{10} = 2.2 \text{ } [\mu\text{m}]$, $D_{50} = 36.3 \text{ } [\mu\text{m}]$ y $D_{80} = 114.5 \text{ } [\mu\text{m}]$.

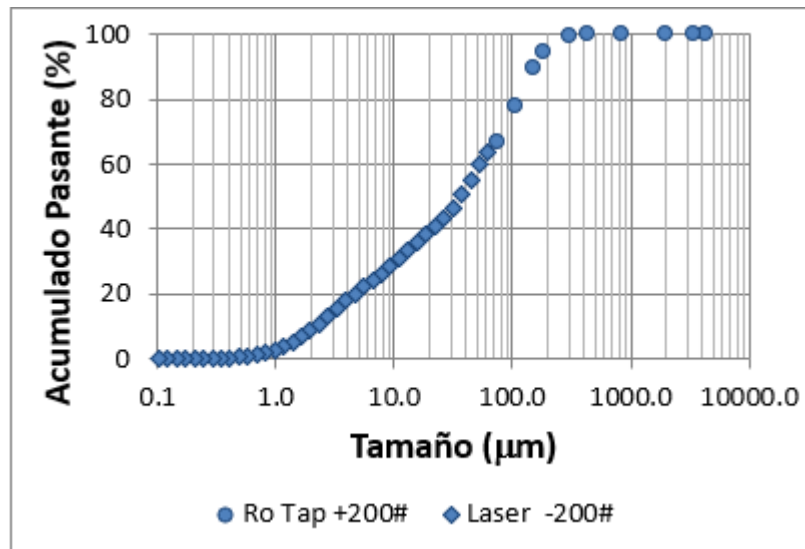


Gráfico 35 Curva granulométrica de relave a utilizar.

El relave utilizado en comparación a Tian et al. [16] presenta un mayor tamaño de granos ($D_{50} = 8.7 \text{ } [\mu\text{m}]$ y $D_{80} = 30.2 \text{ } [\mu\text{m}]$ del trabajo de Tian et al. vs $D_{50} = 36.3 \text{ } [\mu\text{m}]$ y $D_{80} = 114.5 \text{ } [\mu\text{m}]$ del relave utilizado actualmente), a diferencia de los trabajos de Ahmari et al. [52] y Zhang et al. [48], que utilizaron un relave con granos más gruesos ($D_{50} = 120 \text{ } [\mu\text{m}]$).

b) Límites de Atterberg

Los límites de Atterberg para el relave se presentan en la Tabla 16 (los límites corresponden a valores de humedad):

Tabla 16 Límites de Atterberg del relave de Minera San Pedro.

Parámetro	Valor
Límite líquido	23.26%
Límite plástico	19.74%
Límite de contracción	20.54%

Índice de Plasticidad	3.52
-----------------------	------

De acuerdo con los ensayos de clasificación del relave y sus límites de Atterberg, este clasifica como un suelo tipo ML según el Gráfico 36, es decir un limo inorgánico de baja compresibilidad.

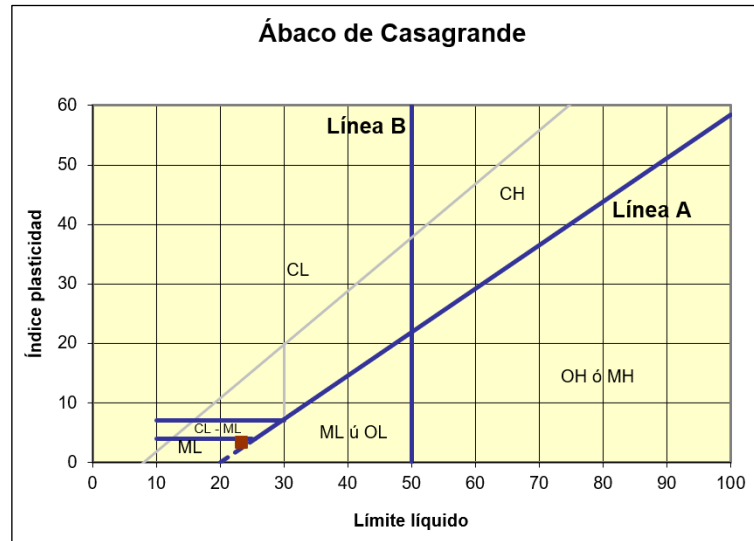


Gráfico 36 Carta de plasticidad del relave.

c) Análisis químico relave y agua de procesos

En la Tabla 17 se adjuntan los elementos presentes en las aguas de procesos recuperadas de Minera San Pedro, donde se aprecia un predominio de azufre, calcio y sodio. En la investigación bibliográfica, los autores utilizan agua destilada para generar los geopolímeros, por lo que no se presenta una base para comparar respecto a la influencia de las impurezas en el agua de procesos.

En la Tabla 18 se adjuntan los datos de los elementos principales presentes en el relave. El silicio representa aproximadamente un 27% del relave y el aluminio un 9.5%, lo que equivaldría a un ratio Si/Al de 2.7, lo cual se acerca a los valores óptimos de 2.5 presentados en la sección 4.1.1. Las cantidades de calcio están bajo los 5% y el cromo bajo 0.01%, por lo que no debería haber una intervención negativa por parte de impurezas según lo estudiado en la sección 4.1.3. A pesar de que se tiene un ratio cercano a 2.5, al comparar con la composición química de relaves utilizados por autores investigados previamente ([16], [48], [52], [58]) se aprecia que hay un bajo porcentaje de aluminosilicatos en el relave, a excepción de Tian et al. [16], que posee unas cantidades similares en el relave utilizado, pero se debe considerar que trabajó con una fuente de aluminosilicatos adicional (cenizas volantes).

Tabla 17 Concentración de elementos en agua de procesos (Valores obtenidos por el laboratorio Andes Analytical Assay).

Elemento	Concentración [mg/L]
Ag	<0.25
Al	<5
As	<0.5
Be	<0.10
Bi	<0.25
Ca	210
Cd	<0.05
Co	<0.05
Cr	0.23
Cu	0.11
Fe	<5
Ga	<1.0
K	28
La	<0.5
Li	<0.5
Mg	23
Mn	<0.25
Mo	<0.10
Na	158
Nb	<1.0
Ni	0.14
P	<0.5
Pb	0.22
S	215
Sb	<0.5
Sc	<0.50
Sn	<1.0
Sr	1.70
Ta	<1.0
Te	<0.5
Th	<1.0
Ti	<5
Tl	<1.0
U	<2
V	<0.10
W	<1.0
Y	<0.05
Zn	0.15
Zr	<0.05

Tabla 18 Elementos principales presentes en el relave (Valores obtenidos por el laboratorio Andes Analytical Assay).

Elemento	%
Si	26.95
Al	9.5
Fe	8.05
Ca	3.28
Na	2.67
Mg	2.10
K	1.19
Ti	1
Mn	0.255
S	0.115
Cr	<0.01

7 ANÁLISIS DE MEZCLAS

7.1 MÉTODO I

En la Figura 29 se aprecia la consistencia de la mezcla realizada con el método I, donde se observa que no presentó endurecimiento, formándose una especie de capa de escarcha en su cara expuesta al aire, la cual se atribuye a una carbonatación que se produce con el exceso de NaOH en contacto con el aire, lo cual puede dar indicios de una disminución de la alcalinidad durante el proceso de formación del geopolímero [21], lo que terminaría perjudicando sus propiedades mecánicas.



Figura 29 Condición de la mezcla realizada con el método I posterior a las 24 horas a temperatura ambiente.

De acuerdo con el diagrama de fusión del sistema $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ del Gráfico 37, se ve que el NaOH sobresaturado (70-80% en peso en la solución) tiene una disolución superior al 70-80% en un agua que se encuentra ya a una temperatura entre los 70-80°C, por tanto, una de las fundamentales críticas a este procedimiento y en general al resto de los otros métodos es que no se ha logrado diluir completamente el hidróxido de sodio tal que se pueda lograr efectivamente los moles definidos para la mezcla. Realizar la mezcla del NaOH con el relave en condiciones ambientales no asegura que se esté trabajando con los moles definidos para el método en particular debido a la temperatura en que se encuentra el relave, además de que el NaOH no se diluyó previamente en agua, lo que perjudica la disolución al no estar en un medio completamente líquido.

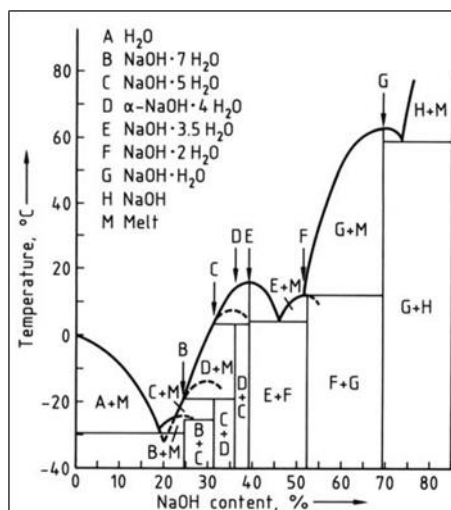


Gráfico 37 Diagrama de fusión del sistema NaOH – H₂O [21].

Las 9 mezclas realizadas para este método (Tabla 15) se ingresaron a un horno de 60 °C por 7 días para ver su comportamiento. La consistencia no varió y se apreció que la carbonatación aumentó, esto puede deberse a lo presentado por Tian et al. [16] donde el agua evaporizada entró en contacto con el NaOH, además del aire, lo que provocó un aumento de carbonatación y, por lo tanto, alterando el proceso de formación del geopolímero al no trabajar con la totalidad del NaOH empleado.



Figura 30 Carbonatación mezcla método I posterior a 7 días en horno a 60 °C

7.2 MÉTODO II

La mezcla logro mejor consistencia, es decir, mayor espesamiento (Figura 31).



Figura 31 Consistencia de la mezcla con el método II.

Se estima que esta solución alcanza una concentración de 30 M, estando en un claro estado de saturación, lo que provocó que al esperar que la mezcla se enfriara (alcanzando valores de 23 °C) se cristalizara gran parte de la solución, debido a la pobre solubilidad a estas temperaturas, tal como se mencionó en el Método I (Figura 32).



Figura 32 Hidróxido de sodio cristalizado de la solución alcalina del método II.

7.3 MÉTODO III

El efecto de aumentar la razón de agua/sólidos y disminuir la concentración del NaOH, al momento de juntar la pulpa de relave con la solución alcalina (~50% y ~10 M,

respectivamente), provocó que la consistencia de este Método III sea inexistente quedando como un líquido no moldeable (Figura 33).



Figura 33 Consistencia de la mezcla con el método III.

Al omitir la humedad del relave y trabajar con el agua total necesaria para generar la solución alcalina, esta consiguió una disolución completa, puesto que la cantidad de NaOH es más baja al caso del método II, lo que permite una disolución eficiente a temperatura ambiente (Figura 34).



Figura 34 Solución alcalina de hidróxido de sodio de 16 M.

7.4 MÉTODO IV

En lo que respecta con la consistencia, al término de la agitación esta demostró tener características similares a la del Método II. Al momento de cambiar de recipiente la mezcla, se observó una pérdida de consistencia, manteniendo una forma más líquida pasado 24 horas (Figura 35). Esto puede indicar que se interrumpió el proceso de

formación del geopolímero, el cual ocurre en gran medida en las primeras 5-6 horas como se estudió en la sección 3.



Figura 35 Consistencia método IV.

A pesar de que no se esperó a que la solución alcalina se enfriara, hubo una leve cristalización en las paredes, lo que reafirma lo visto en el Gráfico 37, donde al trabajar con una solución con una gran cantidad de NaOH (sobresaturada) se vuelve necesario mantener temperaturas elevadas para asegurar la disolución.

7.5 MÉTODO V

El introducir el molde a un baño térmico no favoreció la consistencia de la muestra, al contrario, se vio perjudicado volviéndose más líquida y perdiendo forma. (Figura 36), lo que indica que mantener la temperatura baja inhibe la geopolimerización con relave.



Figura 36 Consistencia método V.

7.6 MÉTODO VI

La mezcla presentó una buena consistencia, siendo superior que al método IV y notablemente mejor que el método V (Figura 37). Aun así, no alcanza una consistencia suficiente como para generar una probeta, por lo que se replicó este método para la mezcla N°3 (Tabla 15), pero utilizando una razón agua/sólidos de 20% y se ingresó al horno para verificar su comportamiento.



Figura 37 Consistencia método VI.

Las mezclas que estuvieron durante 24 horas a 60 °C presentaron una consistencia similar a un suelo arcilloso-limoso (Figura 38).



Figura 38 Consistencia método VI con razón agua/sólidos de 20%, 24 horas a 60 °C.

Las mezclas que estuvieron durante 7 días en el horno con una temperatura de curado de 60°C lograron una consistencia muy plástica, requiriendo aplicar presión en la probeta para retirarla del molde, lo que provocó su deformación (Figura 39).



Figura 39 Consistencia método VI con razón agua/sólidos de 20%, 7 días a 60 °C.

Las muestras de 7 días curadas a 90°C lograron mantener su forma con una dureza destacable. Se les realizó una compresión manual, pero esta no hizo ningún tipo de daño o deformación (Figura 40). Este resultado evidencia que la temperatura juega un papel predominante en la generación del gel N-A-S-H y la disolución de los Silicios presentes. Autores como Tian et al. [16] ya habían predicho que la temperatura optima es entorno a los 90°C en la etapa de curado, por tanto, la teoría se ajustó a lo experimentado.



Figura 40 Consistencia método VI con razón agua/sólidos de 20%, 7 días a 90 °C.

7.7 MÉTODO VII

Trabajar con el hidróxido en estado puro resulta complejo para su homogenización, de por si el relave ya se encuentra como una pasta difícil de agitar, se mezclar de forma manual al menos unos 15 minutos para que la mezcla logre una licuación y así poder trabajar en agitador mecánico por 15 minutos, lo que puede haber provocado una disolución incompleta de la muestra de relave.

Posterior al desmolde de las muestras a 1 día en el horno por 24 horas a 60 °C, la mezcla mostro buena consistencia, logrando mantener la forma del molde, pero al paso del tiempo se fue perdiendo hasta un punto insostenible (Figura 41).



Figura 41 Mezclas método VII (1 día a 60 °C) post 24 horas a temperatura ambiente.

Pasado los 7 días se retiran las muestras a 60°C del horno, estas lograron una buena consistencia en las muestras, pudiendo mantener su forma (Figura 42). Se le realiza a una de las réplicas una compresión manual la cual consiguió una fisura, pero mostrando que pudo seguir conservando su forma pasado los días (Figura 43).



Figura 42 Método VII, horno a 60 °C por 7 días.



Figura 43 Fisura en probeta de método VII a 60 °C por 7 días.

Distinto el caso de las muestras de 7 días a 90°C, estas lograron mantener su forma con una dureza destacable. Se realizó una compresión manual, pero esta no hizo ningún tipo de daño o cambio (Figura 44).



Figura 44 Método VII de 7 días a 90 °C.

Al igual que la mezcla anterior del Método VI, los resultados son optimistas en la obtención de resultados a la compresión, y por tanto se requiere un resultado cuantitativo para poder comparar entre el Método VI y el Método VII, para luego realizar una comparativa con métodos más tradicionales como el hormigón o relleno de relave con cemento.

En la Figura 45 se muestra una comparativa del interior de una de las probetas del método VII de 90 °C vs una micrografía de un geopolímero con ratio Si/Al igual a 2 [40]. Se observa que la probeta presenta una porosidad concentrada principalmente en la esquina inferior derecha. Su matriz se asemeja a primera vista a la que se presenta en la micrografía, por lo que el curado a 90 °C permitió la formación de un geopolímero. Considerar que el método tuvo complicaciones para el momento de mezclado, por lo que solo una parte podría haberse transformado en geopolímero y este envolvió el resto del relave sin reaccionar.



Figura 45 Comparativa muestra método VII (izquierda) vs geopolímero de ratio Si/Al igual a 2 (derecha).

Con lo presentado hasta el momento, no se pudo lograr un desmolde de las muestras a temperatura ambiente, a diferencia de los trabajos estudiados en la sección 4, lo que indica que el relave no posee suficientes fases solubles de sílice y alúmina para ser disueltas, esto se debe a que el relave no pasa por ningún tratamiento térmico, a diferencia de otras fuentes de aluminosilicatos típicas como las cenizas volantes [19] o el metacaolín [61] que se formaron de otra fuente prima que fue sometida a temperaturas entre 600-700 °C, por lo que relave viene mayoritariamente con fases cristalinas. El trabajo de Pacheco-Torgal [58] presenta buenos resultados trabajando con relaves que fueron sometidos a temperaturas de 950 °C, lo que verifica lo indicado anteriormente. Se vuelve necesario hacer un estudio de rayos X al relave para verificar en que fases vienen sus elementos. En caso de que se verifique la baja cantidad de fases solubles, se recomendaría trabajar con una solución alcalina mixta, que consistiría en usar hidróxido de sodio con silicato de sodio, el cual este último permite una formación previa de un gel rico en silicio, el cual actuaría de semilla para el gel N-A-S-H, o bien se podría añadir una fuente de aluminosilicatos extra que asegure una cantidad de fases solubles suficiente para la geopolimerización (se debe evaluar el aumento de costo que implicaría esta solución).

Al comparar con los trabajos con relave de la Sección 4, se puede observar que de los trabajos de Ahmari et al. [52] y Zhang et al. [48] obtuvieron resistencias mayores, siendo que tuvieron casos en que solo usaron relave y NaOH al igual que este estudio. La diferencia erradica en la composición de los relaves, donde a pesar de que los relaves de los autores presentan un ratio Si/Al mucho más elevado que de este estudio, tienen mayores cantidades de sílice y alúmina, por lo que la probabilidad de que estos elementos presenten más fases solubles es mayor en comparación al relave de Minera San Pedro.

El relave de Tian et al. [16] se asemeja al utilizado, en términos de composición química, y obtienen resistencias mayores (~10 MPa)), incluso estando a temperatura ambiente (Gráfico 20). Esto se justificaría debido a que utilizó adicionalmente cenizas volantes

como fuente de aluminosilicatos, lo cual es una fuente que esta comprobado que tiene una gran cantidad de aluminosilicatos en fases solubles gracias al proceso térmico de combustión del cual se obtiene este material. Adicionalmente, el relave utilizado posee una granulometría menor, por lo que se podría evaluar utilizar la parte más fina del relave para generar un geopolímero.

En la Tabla 19, se presenta un resumen de los resultados observados de las distintas metodologías.

Tabla 19 Resumen resultados observados.

Métodos	Estado relave	Agua añadida	Solución alcalina	Tiempo de fraguado	Temperatura	Condición especial	Resultado consistencia
I	Húmedo (Cp 83%)	Restante (para cumplir razón agua/sólidos correspondiente)	Se añadió NaOH directamente	1 día y 7 días	23 °C y 60 °C, respectivamente	-	Consistencia líquida, no hubo endurecimiento
II	Húmedo (Cp 83%)	Restante (para cumplir razón agua/sólidos 30%)	Concentración de 30 M, enfriada durante unos minutos	1 día	23 °C	-	Consistencia espesa, sin endurecimiento
III	Húmedo (Cp 83%)	Total (para cumplir razón agua/sólidos 30%)	Concentración de 16 M, sin enfriar	1 día	23 °C	Se trabajó el relave como si estuviera seco	Consistencia muy líquida, ningún grado de espesamiento
IV	Húmedo (Cp 83%)	Restante (para cumplir razón agua/sólidos 30%)	Concentración de 30 M, sin enfriar	1 día	23 °C	-	Consistencia espesa, sin endurecimiento
V	Húmedo (Cp 83%)	Restante (para cumplir razón agua/sólidos 30%)	Concentración de 30 M, sin enfriar	1 día	23 °C	Baño térmico a 23 °C	Consistencia levemente espesa, sin endurecimiento
VI (M1-C3)	Seco	Total (para cumplir razón agua/sólidos 30%)	Concentración de 16 M, sin enfriar	1 día	23 °C	-	Consistencia muy espesa, sin endurecimiento
VI (M1-C3")	Seco	Total (para cumplir razón agua/sólidos 20%)	Concentración de 16 M, sin enfriar	De 1 a 7 días	60 °C y 90 °C	-	Consistencia plástica para muestras a 60 °C. Endurecimiento notable para muestras a 90 °C
VII	Húmedo (Cp 83%)	Sin añadir	Se añadió NaOH directamente	De 1 a 7 días	60 °C y 90 °C	-	Consistencia plástica para muestras a 60 °C. Endurecimiento notable para muestras a 90 °C

8 COMPARATIVA GEOPOLIMERO VS RELAVE-CEMENTO

Debido a la buena consistencia que se obtuvo con el método VII al ingresar al horno la probeta por 7 días a 90 °C, se replicó esta mezcla en moldes de 30 cm de alto y 15 cm de

diámetro. Estas se hicieron en duplicado y fueron mandadas al laboratorio de resistencia de materiales del Dictuc. Los resultados se adjuntan en la Tabla 20.

Tabla 20 Resultados de resistencia a la compresión para mezcla realizada con el método VII.

Edad de ensayo [días]	Probeta N°	Densidad relave [kg/m³]	Carga de rotura [kN]	Resistencia a la compresión [Mpa]	
7	1	2137	23.8	1.3	1.4
	2	2158	25.3	1.4	

Se observa que se obtuvo sobre 1 MPa, por lo que el hito 1 correspondiente del proyecto Corfo se cumplió.

De forma preliminar, se procedió a hacer una comparativa de costos, comparando el costo de realizar una mezcla de relave con cemento [62] vs el costo de realizar esta mezcla de geopolímero.

El caso de estudio [62] corresponde a una mezcla de relave con un $C_p = 70\%$ y un 7% en peso de cemento lo que alcanzó una resistencia cercana a 1.5 MPa tras 28 días de curado.

Tabla 21 Resultados de resistencia mecánica y costo de mezcla de relave-cemento.

Volumen cemento [m³]	Volumen agua [m³]	Masa cemento [t]	Costo cemento [Usd/t]	densidad cemento [t/m³]	UCS [Mpa]	Costo mezcla [Usd/m³]
0.07	0.28	0.21	200	3	1.5	42

Tabla 22 Resultados de resistencia mecánica y costo de mezcla de geopolímero (método VII) (Dato de costo de NaOH corresponde al más alto encontrado en Alibaba).

NaOH utilizado [kg]	Relave utilizado [kg]	Densidad relave [kg/m³]	Costo NaOH [Usd/t]	densidad NaOH [kg/m³]	% de agua	UCS [Mpa]	Costo mezcla [Usd/m³]
3.22	21	2140	500	2130	21%	1.4	142.2

Realizando la comparación entre la Tabla 21 y la Tabla 22, se puede notar que el costo del geopolímero está por sobre el de relave-cemento, lo que vuelve esta tecnología costosa. Si se considera un valor del NaOH de 200 Usd/t el costo sería de 56.9 Usd/m³ lo que sigue siendo elevado en comparación a lo obtenido con el cemento. Esto obliga a buscar una alternativa que permita una reducción en el uso de NaOH.

El problema crítico, es que este análisis no considera el costo energético que involucra el hecho de realizar la mezcla a una temperatura de curado de 90 °C, a diferencia de lo que ocurre con su contraparte, que no involucra un tratamiento térmico de ese calibre, además, existe una gran complejidad operacional para lograr elevar la temperatura de un caserón

por sobre los 40 °C y que no afecte otras labores que se realicen dentro de la mina subterránea.

CONCLUSIONES

Para todos los métodos la variable más importante en el resultado fue el procedimiento de adición del NaOH, resultando perjudicial diluir primero el agua con el relave y luego el hidróxido de sodio. De acuerdo con lo revisado, se hace necesario disolver el NaOH a una temperatura mayor a 70°C para facilitar su manejo y disolución.

A partir de los distintos resultados obtenidos en el Método VI y Método VII en base a el tiempo de envejecimiento en el horno a distintas temperaturas, se puede inferir que una alta temperatura en la etapa posterior al relleno de la probeta es favorable para el endurecimiento de la muestra. Al pasar los días en el horno, las probetas a 90°C demostraron una dureza destacable en ambos métodos. Esto beneficiaría el trabajo con relave, al ser este una fuente que no tuvo un tratamiento térmico previo a temperaturas elevadas (> 700 °C).

El pH y su medición es un factor importante para medir en las mezclas que se realicen en este proyecto, junto con la medición de la temperatura y parámetros reológicos, tal que se puedan realizar comparaciones cuantitativas y poder ajustar y optimizar los resultados. Se debe trabajar con una cámara de fraguado que permita el control de humedad para evitar problemas de carbonatación en las probetas.

En lo que respecta a la caracterización mineralógica del relave se destaca por ser fundamental y necesario en esta etapa, debido a que daría indicios de la cantidad de material soluble que contiene el relave, el cual termina siendo el verdadero aporte de fuente de aluminosilicatos.

Se obtuvo una resistencia de 1.4 MPa para el geopolímero realizado con el método VII, lo cual cumple el hito 1 propuesto para el proyecto Corfo. El costo de realizar este geopolímero sigue considerándose elevado, siendo incluso superior a la mezcla de relave-cemento con una cantidad considerable de cemento (7% en peso), además de que conlleva un tratamiento térmico poco viable para aplicar en operaciones. Además, el trabajo se realizó con un Cp muy elevado (83%), lo cual traería mayores complicaciones a nivel operacional en términos de transporte de la pulpa y en el proceso de mezclado (la tensión de fluencia y viscosidad de la pulpa sería muy elevada y puede dañar el agitador mecánico a utilizar).

En primera instancia se volvería complejo replicar estas condiciones a nivel industrial. Se buscó realizar una mezcla de bajo costo que pudiese competir con los costos que conlleva realizar un relleno de relave-cemento, pero el uso de una concentración molar de 16 M de NaOH resulta igualmente costoso, además que se ve la necesidad de realizar un tratamiento térmico poco viable a escala industrial y que por términos de costos energéticos puede aumentar el costo total de utilizar esta tecnología, por lo que se recomienda evaluar la adición de otra fuente de aluminosilicatos que asegure una cantidad suficiente de fases solubles de aluminosilicatos y/o el uso de una solución alcalina mixta de hidróxido de sodio con silicato de sodio, que asegure la formación de un gel rico en

silicio que actúe como semilla para el gel N-A-S-H sin la necesidad de realizar un tratamiento térmico poco viable y que permita reducir la concentración usada de NaOH.

Trabajo Futuro Propuesto

En base a los resultados de esta memoria se propone lo siguiente:

- Trabajar como fuente de aluminosilicatos el relave junto otra fuente de aluminosilicatos, ya sea metacaolín, cenizas volantes o escoria, utilizando un porcentaje en peso entre 10% y 20%, para asegurar una cantidad de aluminosilicatos solubles que formen el gel N-A-S-H y eleve la resistencia mecánica de la mezcla.
- Utilizar una solución alcalina mixta en base a silicato de sodio e hidróxido de sodio, donde prevalezca el silicato sobre el hidróxido en una razón 2:1 en peso y utilizar una menor concentración de hidróxido de sodio, por ejemplo de 8 M, lo cual disminuiría el costo de la mezcla, además de la viscosidad, lo que favorecería su trabajabilidad.
- Un uso elevado de agua conlleva a que no haya una formación del geopolímero, como se observó con el método III, por lo que se aconseja trabajar con el relave a un C_p entre 70% y 75% para cumplir con la teoría y acercarse, a su vez, al ámbito operacional, de manera que al añadir la solución alcalina, no se reduzca el C_p del relave bajo 60-65%.
- Se requiere una homogeneización en primera instancia entre ambas fuentes de aluminosilicatos, previo a la mezcla con la solución alcalina (alrededor de 5 minutos). De igual manera debe haber una homogeneización entre el silicato de sodio y el hidróxido de sodio. Al verse reducida la concentración del hidróxido de sodio, no habría problemas de saturación, por lo que la solución se puede preparar con antelación y dejarse enfriar.
- Posterior al mezclado de la fuente de aluminosilicatos y la solución alcalina por 15 minutos, se recomiendan dos tratamientos: 1) Dejar en una cámara de fraguado por 7 días a temperatura ambiente y humedad relativa de 95% o; 2) realizar un periodo de curado a 40 °C de 24 a 48 horas, para luego cumplir el periodo de fraguado de 7 días a temperatura ambiente.
- Se recomienda la medición de la emisión de calor en el periodo de fraguado para evaluar el proceso de formación del geopolímero, además de mediciones de reología cada cierto tiempo desde que se termina de mezclar.

REFERENCIAS

- [1] V. Encina, «MIN344 - Minería Subterránea: Introducción y Métodos,» Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales - USM, Santiago, 2018.
- [2] M. Helinski, «Mechanics of mine backfill,» University of Western Australia, Perth, 2008.
- [3] T. Belem y M. Benzaazoua, «An overview on the use of paste backfill technology as a ground support method in cut-and-fill mines,» de *Proceedings of the 5th Int. Symp. on Ground support in Mining and Underground Construction*, Villaescusa & Potvin, 2004.
- [4] J. Davidovits, «Geopolymers - Inorganic polymeric new materials,» *Journal of Thermal Analysis*, pp. 1633-1656, 1991.
- [5] K. De Weerd, Geopolymers - State of the art, Oslo: SINTEF Building and infrastructure, 2011.
- [6] J. Davidovits, Geopolymers - chemistry and applications, San Quintín: Institut Géopolymère, 2008, pp. 1-22.
- [7] J. L. Provis y J. S. J. Van Deventer, Geopolymers - Structure, processing, properties and industrial applications, Nueva Delhi: Woodhead Publishing Limited, 2009.
- [8] A. Fernández-Jiménez y A. Palomo, «Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator,» *Cement and Concrete Research*, pp. 1984-1992, 2005.
- [9] A. Palomo, M. W. Grutzeck y M. T. Blanco, «Alkali-activated fly ashes: A cement for the future,» *Cement and Concrete Research*, vol. 29, pp. 1323-1329, 1999.
- [10] A. Palomo, S. Alonso y A. Fernández-Jiménez, «Alkali activation of fly ashes: A NMR study of the reaction products,» *Journal of American Ceramics Society*, vol. 87, pp. 1141-1145, 2004.
- [11] K. Komnitsas y D. Zaharaki, «Utilisation of low-calcium slags to improve the strength and durability of geopolymers,» de *Geopolymers - Structure, processing, properties and industrial applications*, Nueva Delhi, Woodhead Publishing Limited, 2009, pp. 343-375.
- [12] I. Capasso, S. Lirer, A. Flora, C. Ferone, R. Cioffi, D. Caputo y B. Liguori, «Reuse of mining waste as aggregates in fly ash-based geopolymers,» *Journal of Cleaner Production*, pp. 65-73, 2019.
- [13] A. Hajmohammadi y J. V. D. J. Provis, «One-Part Geopolymer Mixes from Geothermal Silica and Sodium Aluminate,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pp. 9396-9405, 2008.
- [14] K. Mackenzie, «Utilisation of non-thermally activated clays in the production of geopolymers,» de *Geopolymers - Structure, processing, properties and industrial applications*, Nueva Delhi, Woodhead Publishing Limited, 2009, pp. 294-314.
- [15] H. Xu y J. Van Deventer, «The geopolymerisation of alumino-silicate minerals,» *International Journal of Mineral Processing*, pp. 247-266, 2000.
- [16] X. Tian, W. Xu, S. Song, F. Rao y L. Xia, «Effects of curing temperature on the compressive strength and microstructure of copper tailing-based geopolymers,» *Chemosphere*, vol. 253, pp. 1-8, 2020.

- [17] ASTM C618, «Historical Standard: Especificación normalizada para Ceniza Volante de Carbón y Pozolana Natural en Crudo o Calcinada para Uso en Concreto,» ASTM International, 2019.
- [18] UNE, «EN 450: Fly ash for concrete - Part 1: Definition, specifications and conformity criteria,» UNE, 2018.
- [19] A. Fernández-Jiménez, A. de la Torre, A. Palomo, G. López-Olmo, M. Alonso y M. Aranda, «Quantitative determination of phases in the alkali activation of fly ash. Part I. Potential ash reactivity,» *Fuel*, pp. 625-634, 2006.
- [20] J. Torres, R. M. de Gutiérrez, R. Castelló y C. Vizcayno, «Análisis comparativo de caolines de diferentes fuentes para la producción de metacaolín,» *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, pp. 35-43, 2011.
- [21] J. L. Provis, «Activating solution chemistry for geopolymers,» de *Geopolymers - Structure, processing, properties and industrial applications*, Nueva Delhi, Wooding Publishing Limited, 2009, pp. 50-71.
- [22] A. Katz, «Microscopic Study of Alkali-Activated Fly Ash,» *Cement and Concrete Research*, pp. 197-208, 1998.
- [23] M. Criado, A. Palomo y A. Fernández-Jiménez, «Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products,» *Fuel*, vol. 84, pp. 2048-2054, 2005.
- [24] M. Criado, A. Fernández-Jiménez, A. G. De la Torre, M. A. G. Aranda y A. Palomo, «An XRD study of the effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash,» *Cement and Concrete Research*, pp. 671-679, 2007.
- [25] L. M. Keyte, «Fly ash glass chemistry and inorganic polymer cements,» de *Geopolymers - Structure, processing, properties and industrial applications*, Nueva Dehli, Woodhead Publishing in mate, 2009, pp. 15-36.
- [26] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, S. W. Mallicoat, W. M. Kriven y J. S. J. Van Deventer, «Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties,» *Colloids and Surfaces A - Physicochemical and Engineering Chemistry Research*, pp. 47-58, 2005.
- [27] A. Fernández-Jiménez y A. Palomo, «Nanostructure/microstructure of fly ash geopolymers,» de *Geopolymers - Structure, processing, properties and industrial applications*, Nueva Delhi, Woodhead Publishing Limited, 2009, pp. 89-117.
- [28] P. Duxson, The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers, Melbourne: University of Melbourne, 2006.
- [29] M. Rowles y B. O'Connor, «Chemical optimisation of the compressive strenght of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite,» *Journal of Materials Chemistry*, pp. 1161-1165, 2003.
- [30] M. Criado, Nuevos materiales cementantes basados en la activación alcalina de cenizas volantes. Caracterización de geles N-A-S-H en función del contenido de sílice soluble. Efecto del Na₂SO₄, Madrid: Instituto de Ciencias de la Construcción "Eduardo Torroja", 2007.

- [31] N. Murayama, H. Yamamoto y S. J. Shibata, «Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction,» *International Journal of Mineral Processing*, pp. 1-17, 2002.
- [32] M. Rowles y B. O'Connor, «Chemical and structural microanalysis of aluminosilicate geopolymers synthesized by sodium silicate activation of metakaolinite,» *Journal Am. Ceram. Soc.*, pp. 2354-2361, 2009.
- [33] V. D. Glukhovsky, Soil silicates, Kiev: Gosstroyizdat, 1959.
- [34] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo y V. D. J. S. J., «Geopolymer technology: the current state of the art,» *Advances in geopolymer science & technology*, pp. 2917-2933, 2007.
- [35] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados y J. Sanz, «The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes,» *Microporus and Mesoporus Material*, pp. 111-119, 2006.
- [36] J. L. Provis y C. A. Rees, «Geopolymer synthesis kinetics,» de *Geopolymers - Structures, processing, properties and industrial applications*, Nueva Delhi, Wooding Publishing Limited, 2009, pp. 118-136.
- [37] C. A. Rees, J. L. Provis, G. C. Lukey y J. S. J. Van Deventer, «Geopolymer gel formation with seeded nucleation,» *Colloids and Surfaces A - Physicochemical and Engineering Aspects*, pp. 97-105, 2008.
- [38] R. Mitchell, R. Olsen y J. Smith, «Model studies on cemented tailings used in mine backfill,» *Can. Geotech. J.*, vol. 19, pp. 14-28, 1982.
- [39] P. Duxson, S. W. Mallicoat, G. C. Lukey, W. M. Kriven y J. S. J. Van Deventer, «The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers,» *Colloids and Surfaces A - Physicochemical and Engineering Aspects*, pp. 8-20, 2007.
- [40] Q. Wan, F. Rao, S. Song, R. E. García, R. M. Estrella, C. L. Patiño y Y. Zhang, «Geopolymerization reaction, microstructure and simulation of metakaolin-based geopolymers at extended Si/Al ratios,» *Cement and Concrete Composites*, pp. 45-52, 2017.
- [41] D. S. Perera, O. Uchida, E. R. Vance y K. S. Finnie, «Influence of curing schedule on the integrity of geopolymers,» *J. Mater. Sci.*, vol. 42, pp. 3099-3106, 2007.
- [42] M. Steveson y K. Sagoe-Crentsil, «Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers,» *Journal of Materials Science*, vol. 40, pp. 2023-2036, 2005.
- [43] E. Rodríguez, R. Mejía de Gutiérrez, S. Bernal y M. Gordillo, «Efecto de los módulos SiO₂/Al₂O₃ y Na₂O/SiO₂ en las propiedades de sistemas geopoliméricos basados en un metacaolín,» *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, vol. 49, pp. 30-40, 2009.
- [44] Subaer, Influence of aggregate on the microstructure of geopolymer, Curtin University of Technology, 2004.
- [45] S. Angelone, M. T. Garibay y M. Cauhapé, «Permeabilidad de suelos,» Universidad Nacional de Rosario. Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura, Rosario, 2006.

- [46] S. Riahi, A. Nemati, A. R. Khodabandeh y S. Baghshahi, «The effect of mixing molar ratios and sand particles on microstructure and mechanical properties of metakaolin-based geopolymers,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 240, pp. 1-12, 2020.
- [47] Z. Yunsheng, S. Wei y L. Zongjin, «Composition design and microstructural characterization of calcined kaolin-based geopolymer cement,» *Applied Clay Science*, vol. 47, pp. 271-275, 2010.
- [48] L. Zhang, S. Ahmari y J. Zhang, «Synthesis and characterization of fly ash modified mine tailings-based geopolymers,» *Construction and Building Materials*, vol. 25, pp. 3773-3781, 2011.
- [49] Departamento de Seguridad Minera, «Guía metodológica de seguridad para proyectos de ventilación en minas,» Sernageomin, Santiago, 2008.
- [50] D. Kong, J. Sanjayan y K. Sagoe-Crentsil, «Factors affecting the performance of metakaolin geopolymers exposed to elevated temperatures,» *J. Mater. Sci.*, vol. 43, pp. 824-831, 2008.
- [51] D. Hardjito y B. V. Rangan, Development and properties of low-calcium fly ash-based geopolymer concrete, Perth: Curtin University of Technology, 2005.
- [52] S. Ahmari, L. Zhang y J. Zhang, «Effects of activator type/concentration and curing temperature on alkali activated binder based on copper mine tailings,» *J. Mater. Sci.*, vol. 47, pp. 5933-5945, 2012.
- [53] Z. Sun y A. Vollpracht, «One year geopolymerisation of sodium silicate activated fly ash and metakaolin geopolymers,» *Cement and Concrete Composites*, vol. 95, pp. 98-110, 2019.
- [54] O. Gaete, «Sulfato y Recirculación de Aguas,» de *7th International Congress on Water Management in Mining and Industrial Processes*, Santiago, 2019.
- [55] O. Aduvire, Drenaje Acido de Mina: Generación y Tratamiento, Madrid: Instituto Geológico y Minero de España. Dirección de Recursos Minerales y Geoambiente, 2006.
- [56] C. K. Yip, G. C. Lukey, J. L. Provis y J. S. J. Van Deventer, «Effect of calcium silicate sources on geopolymerisation,» *Cement and Concrete Research*, vol. 38, pp. 554-564, 2008.
- [57] X. Tian, H. Zhang, T. Zhang y C. Arreola, «Alkali-activated copper tailings-based pastes: compressive strength and microstructural characterization,» *Journal of Materials, Research and Technology*, vol. 9, nº 3, pp. 6557-6567, 2020.
- [58] F. Pacheco-Torgal y S. Jalali, «Utilization of mining wastes to produce geopolymer binders,» de *Geopolymers: Structure, processing, properties and industrial applications*, Nueva Delhi, Woodhead Publishing Limited, 2009, pp. 267-293.
- [59] K. Komnitsas, D. Zaharaki y G. Bartzas, «Effect of sulphate and nitrate anions on heavy metal immobilisation in ferronickel slag geopolymers,» *Applied Clay Science*, vol. 73, pp. 103-109, 2013.
- [60] A. Favier, J. Hot, G. Habert, N. Roussel y J. d'Espinose de Lacaillerie, «Flow properties of MK-based geopolymer pastes. A comparative study with standard Portland cement pastes,» *Soft Matter*, vol. 10, pp. 1134-1141, 2014.
- [61] T. Jones, «Metakaoline as pozzolanic addition to concrete,» de *Structure and performance of cements*, Londres, Spon Press, 2002, pp. 372-298.

ANEXO A: REPORTES

A la fecha 12-01-2021 se inició el proceso de mezclado del relave (Ilustración 1) con la solución alcalina para cumplir el hito 1 del proyecto Corfo.



Ilustración 1: Relave a utilizar (%Cp = 83%).

Para esto, el día previo se dejó una solución alcalina de hidróxido de sodio enfriando con una concentración de 3 kg/L para cumplir con las cantidades a añadir de hidróxido de sodio y el agua restante necesaria según se indica en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, la cual en el proceso de mezclado mostró una disolución total del material y un aumento de temperatura debido a la reacción exotérmica. Pasado las 24 horas se revisó la solución y se presentó totalmente cristalizada, volviendo imposible realizar la mezcla de relave con la solución.

Tabla A 1 Mezclas a realizar para el hito 1 en triplicado.

N°	Concentración [M]	Agua/Sólidos [%]	T° Curado [°C]	Fraguado [Días]	Preparación de mezclas				
					Fecha	Mezcla	Masa pulpa 83% [g]	NaOH sólido	agua de procesos [cc]
1	12	30	23	7	11-01-2021	M1-C1	1450,2	224,0	116,1
2	14	30	23	7	11-01-2021	M1-C2	1412,9	267,5	113,1
3	16	30	23	7	11-01-2021	M1-C3	1373,8	313,2	110,0
4	12	35	23	7	11-01-2021	M1-C4	1334,9	240,5	162,3
5	14	35	23	7	11-01-2021	M1-C5	1298,1	286,7	157,8
6	16	35	23	7	11-01-2021	M1-C6	1259,6	335,1	153,1
7	12	40	23	7	11-01-2021	M1-C7	1236,5	254,6	201,7
8	14	40	23	7	11-01-2021	M1-C8	1200,5	303,1	195,8
9	16	40	23	7	11-01-2021	M1-C9	1162,9	353,5	189,7



Ilustración 2: Solución de hidróxido de sodio completamente cristalizada.

Debido a esto, se decidió probar mezclando el relave directamente con el agua restante y el hidróxido de sodio a la vez, dando la siguiente secuencia de imágenes:



Ilustración 3 Comienzo del mezclado del relave con el agua restante y el hidróxido de sodio.



Ilustración 4 Un minuto de mezclado de los materiales.



Ilustración 5 Dos minutos de mezclado de los materiales.



Ilustración 6 Tres minutos de mezclado de los materiales.



Ilustración 7 Cuatro minutos de mezclado de los materiales.

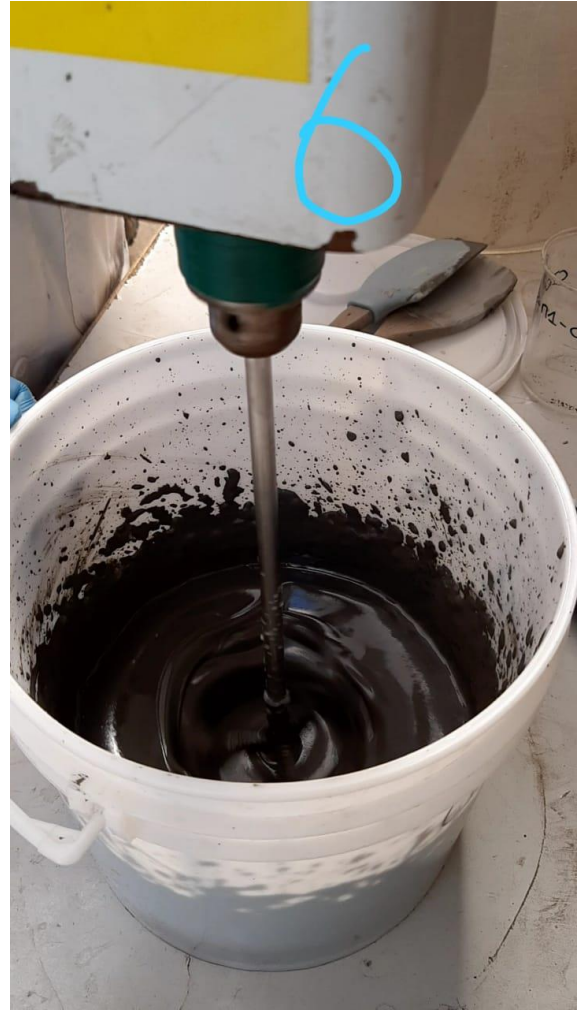


Ilustración 8 Cinco minutos de mezclado de los materiales.



Ilustración 9 Seis minutos de mezclado de los materiales.



Ilustración 10 Siete minutos de mezclado de los materiales (De este minuto en adelante la consistencia es la misma).

Mediante este método la muestra presentó una buena consistencia y se mantuvo la reacción exotérmica en todas las condiciones presentadas en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, por lo que se procedió al llenado de las probetas para cumplir con el hito 1 en triplicado (lo que corresponde a un total de 27 probetas), dejándolas endurecer por 24 horas.



Ilustración 11 Moldeado de probetas.

A la fecha 13-01-2021 se asistió al laboratorio a revisar las condiciones de las probetas para determinar si estaban lo suficientemente endurecidas para poder ser mandadas y desmoldadas para la etapa de fraguado. Se determinó que las probetas no endurecieron, formando solamente una capa tipo “escarcha” en la parte superior de la probeta, por lo que se recomendó dejar un día más endureciendo para volver a evaluar las muestras.



Ilustración 12 Condición de probeta posterior a las 24 horas de endurecimiento.

Posterior a las 48 horas (14-01-2021) se volvieron a revisar las probetas, donde se observó que no hubo mayor endurecimiento. Se “cuchareo” una probeta para comprobar la consistencia y sigue con la consistencia de una pulpa (Ilustración 13).



Ilustración 13 Condición de probeta pasada las 48 horas de endurecimiento.

Se determinó probar dos metodologías distintas para buscar una solución al problema del endurecimiento de las muestras en los moldes de probetas:

- 1er caso: se trabajó con las cantidades exactas de agua restante e hidróxido de sodio indicados en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** para la condición 3 (16 M y razón agua/sólidos de 30%), lo que nos llevó a trabajar con una solución alcalina de concentración cercana a los 30 M. Esta mezcla presentó una buena consistencia y se observó un endurecimiento mayor que el presentado por el primer método realizado el 12-01-2021 (Ilustración 14). La desventaja, es que al esperar que la solución alcalina se enfriara, se cristalizó una cantidad importante de hidróxido de sodio, lo que provocó que solo se pudiera añadir un volumen parcial del planteado inicialmente (Ilustración 15). Posterior las 24 horas se revisó la consistencia de la mezcla, mostrando una gran viscosidad pero sin llegar a un endurecimiento suficiente para poder preparar una probeta (Ilustración 16).



Ilustración 14 Consistencia de la mezcla con el 2do método utilizado.



Ilustración 15 Hidróxido de sodio cristalizado de la solución alcalina.



Ilustración 16 Consistencia de la mezcla posterior al “cuchareo” realizada por el método 2 pasada las 24 horas.

- 2do caso: se omitió el dato de agua presente en la pulpa de relave y se generó una solución alcalina que cumpliera con los datos de la condición 3 de la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** (16 M y razón agua/sólidos de 30%). Bajo estas condiciones la solución alcalina presentó una dilución completa, homogénea y se pudo enfriar sin observar una cristalización del hidróxido (Ilustración 17), pero esto conllevó a tener una mezcla final con una concentración alcalina real de 13 M y una razón agua/sólidos aproximada de 50% ($\%C_p = 66\%$), presentando una consistencia muy líquida (Ilustración 18). Pasada las 24 horas la mezcla no presento ningún espesamiento notable (Ilustración 19).

Artículo I.

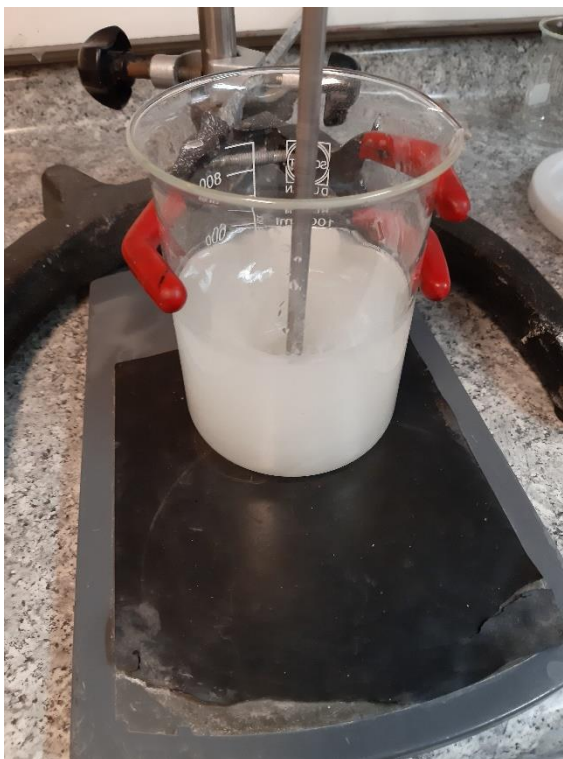


Ilustración 17 Solución alcalina de hidróxido de sodio de 16 M.



Ilustración 18 Consistencia de la mezcla con el tercer método utilizado.



Ilustración 19 Consistencia de la mezcla realizada por el tercer método pasado las 24 horas.

A modo de conclusión y con lo observado hasta el momento, se recomienda trabajar con el segundo método (1er caso realizado el día 13-01-2021) pero sin esperar el enfriamiento de la solución alcalina, puesto que es el que presenta mejor consistencia y al momento de iniciar la disolución del hidróxido de sodio en el agua este presenta la consistencia suficiente para ser vertido en la mezcla. Adicionalmente, se dejará secar una muestra de relave para trabajarlo en seco con una solución alcalina que cumpla la condición 3 de la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** y se realizará un duplicado del segundo método, dejando la mezcla reposar en un baño de agua para tener mayor control de la temperatura.

REPORTE 2: GEOPOLÍMEROS

Con fecha 14-01-2021 se observan las muestras de los métodos I, II Y III, además se proponen y realizan 3 métodos (IV, V y VI) experimentales analizando la mezcla M1-C3 (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) para todos los métodos detallados a continuación:

Tabla A 2 Mezclas a realizar el Hito 1 en triplicado.

N°	Concentración [M]	Agua/Sólidos [%]	T° Curado [°C]	Fraguado [Días]	Preparación de mezclas				
					Fecha	Mezcla	Masa pulpa 83% [g]	NaOH sólido	agua de procesos [cc]
1	12	30	23	7	11-01-2021	M1-C1	1450,2	224,0	116,1
2	14	30	23	7	11-01-2021	M1-C2	1412,9	267,5	113,1
3	16	30	23	7	11-01-2021	M1-C3	1373,8	313,2	110,0
4	12	35	23	7	11-01-2021	M1-C4	1334,9	240,5	162,3
5	14	35	23	7	11-01-2021	M1-C5	1298,1	286,7	157,8
6	16	35	23	7	11-01-2021	M1-C6	1259,6	335,1	153,1
7	12	40	23	7	11-01-2021	M1-C7	1236,5	254,6	201,7
8	14	40	23	7	11-01-2021	M1-C8	1200,5	303,1	195,8
9	16	40	23	7	11-01-2021	M1-C9	1162,9	353,5	189,7

1. Método I: La mezcla M1-C3 (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) llevaba un tiempo de envejecimiento de 48 horas (12-01-2021), estas ya habían sido moldeadas, no presentaron endurecimiento (Ilustración 20). Se calcula un Cp. Final del 81%.



Ilustración 20 Probeta pasado 48 horas de envejecimiento

2. Método II: La mezcla M1-C3 se realizó el día 13-01-2021 en la cual el agua que faltaba por agregar al relave (110 cc), se hizo una solución sobresaturada (30 M aproximadamente) de hidróxido de sodio (313 gr). La solución se dejó enfriar provocando la cristalización del NaOH, aplicando así una porción menor de este. Se homogenizó con el relave por 15 minutos en un agitador automático, al finalizar presentaba una buena consistencia (no se movió al inclinar el balde). Al día 14-01-2021 se sometió a un “cuchareo”, la muestra (Ilustración 21) demostró no estar endurecida y con pérdidas de viscosidad. Se calcula un Cp. Final de 81%.



Ilustración 21 Mezcla método II pasada 24 horas

3. Método III: Se realizó la misma mezcla del método 2, pero se omite el Cp. Inicial del relave (83%) asumiendo un Cp. de 100%. Se agregan 313 gr de hidróxido de sodio en 342 cc de agua obteniendo una concentración del hidróxido de 16 M. La solución es mezclada mediante un agitador automático durante 15 min para luego dejar reposar por 24 horas. Pasado el tiempo se observó su estado, resultando muy líquido y sin ningún grado de espesamiento (Ilustración 22). Se calculó un Cp. Final de 72%.



Ilustración 22 Mezcla método III pasado 24 horas

4. Método IV: Se realizó la mezcla M1-C3 (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) el día 14-01-2021, se procede igual que el Método 2 con la diferencia que la solución de hidróxido no se dejó enfriar. Esta se homogenizó y mezcló manualmente con el relave durante 15 minutos, luego el vaso se dejó tapado a temperatura ambiente. Pasado las 4 horas se retiró una porción de la mezcla. Se calcula un C_p . Final de 81%. A fecha 15-01-2021, la mezcla se presentó con una consistencia similar a la que tuvo el método 2 en un principio.

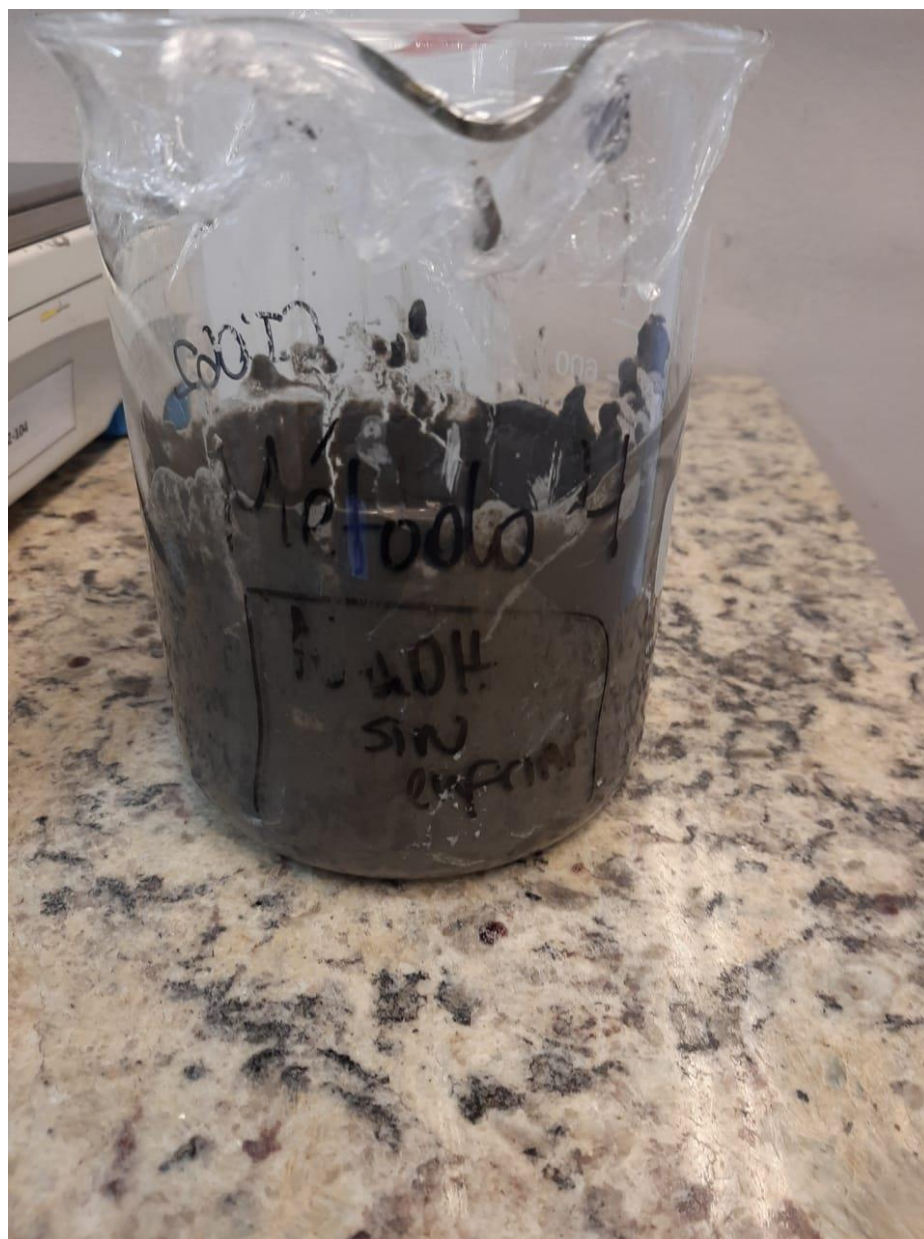


Ilustración 23 Mezcla método 4.

5. Método V: Se procede de la misma forma que el Método 4, salvo que el vaso se dejó en un baño a temperatura de 23°C de modo así mantener una temperatura controlada. Además, se dejó estabilizada la sala a la misma temperatura mediante aire acondicionado. La muestra se va a dejar por 24 horas para observar su condición. Se calcula un Cp. Final de 81%. A fecha 15-01-2021, la mezcla se presentó con buena consistencia, pero menor que la presentada por el método 4.



Ilustración 24 Mezcla método 5 en baño a 23 °C.

6. Método VI: El relave se toma la masa de la muestra M1-C3 (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) y se procede a secar para obtener un Cp. Inicial cercanos al 100% (Ilustración 25). Al igual que el método 3 la solución de hidróxido se realiza a concentración de 16 M con 30% de razón agua/sólido (0.92 gr de NaOH/ cc de agua). Se procede a hacer la mezcla de forma manual por 15 minutos para luego dejar tapado el frasco y enfriando a temperatura ambiente por 24 horas. Se calcula un Cp. Final de 83%. A fecha 15-01-2021, la mezcla presentó una buena consistencia, similar a la presentada en su inicio el método 2 y con mayor consistencia que el método 4.



Ilustración 25 Relave seco.

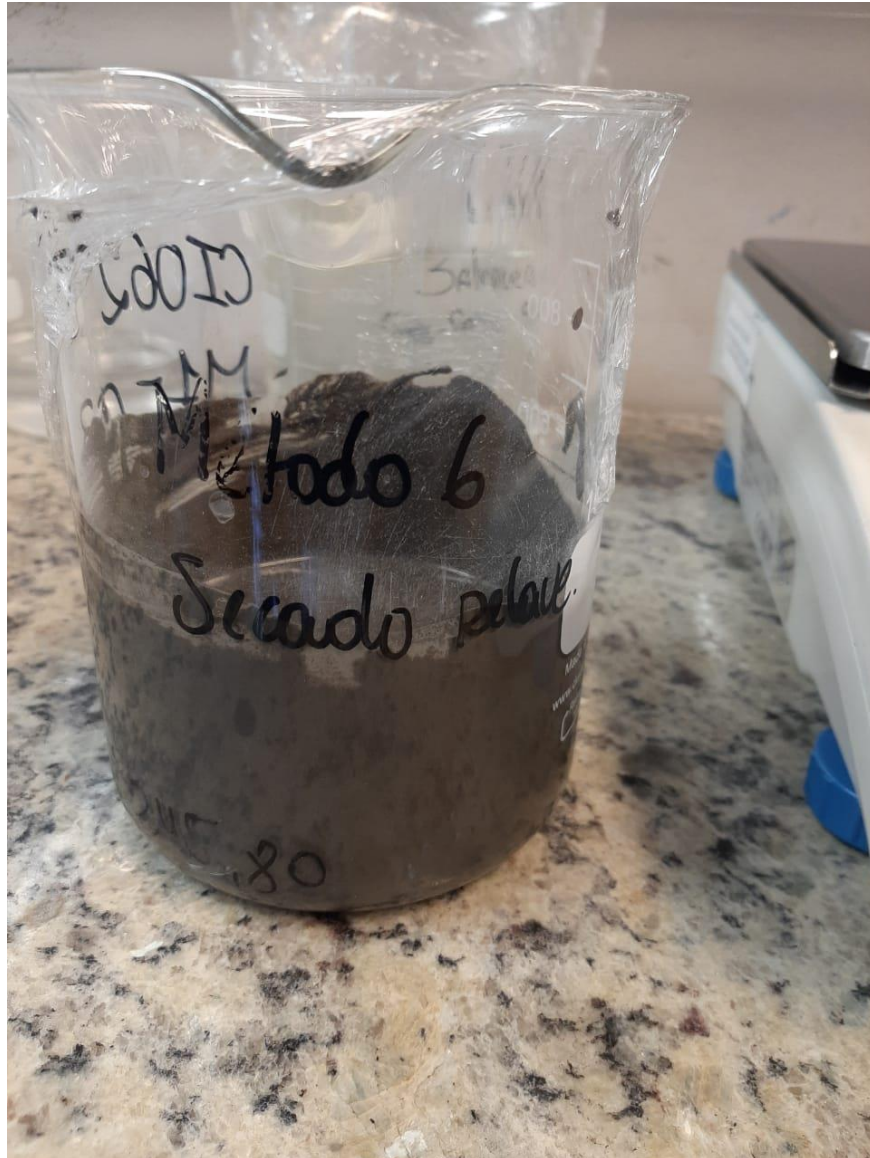


Ilustración 26 Mezcla método 6.



Ilustración 27 Comparativa de consistencia mezcla método 6 (izquierda) vs 4 (derecha).



Ilustración 28 Comparativa de consistencia mezcla 6 (izquierda) vs 5 (derecha).



Ilustración 29 Comparativa de consistencia método 4 (izquierda) vs 5 (derecha).

A modo de conclusión en base a la comparativa de consistencias, el método seco (método 6) es el que presenta mayor espesamiento, seguido por el método 4 y por último el método 5. Bajo estas observaciones, se realizará nuevamente el método 4 y 6 para preparar nuevos moldes con esta mezcla y se dejarán calentar en un horno a 60 °C. Adicionalmente, se tomará una réplica de cada condición realizada en el método 1 y se ubicarán de igual manera en un horno a 60 °C.

REPORTE 3: GEOPOLÍMEROS

A fecha de 18-01-2021 se procede a revisar las muestras realizadas el día 14-01-2021, la cual se les hizo un cambio de recipiente posterior a las 24 horas de hechas. Se observa que las muestras perdieron consistencia.



Ilustración 30 Consistencia método 4 - 18-01-2021.



Ilustración 31 Consistencia método 5 - 18-01-2021.



Ilustración 32 Consistencia método 6 - 18-01-2021.

Al día 18-01-2021, se va a realizar el método 4 y 6 de la muestra M1-C3 en moldes para analizar el efecto de la temperatura en el tiempo de envejecimiento. Además, se va a añadir una nueva condición para el método 6, se basa en disminuir la razón agua/sólidos a 20%. Esta presenta una consistencia muy espesa, sin presentar mucha capacidad de escurrimiento.



Ilustración 33 Mezcla condición 3 con razón agua/sólidos a 20%.

Los moldes se van a tomar en original, en donde, una se pondrá en un horno a 90°C por 24 horas. Junto con estas, se ingresarán al horno las muestras del método 1 realizadas el 12-01-2021, tomando una probeta por condición (9 probetas en total).



Ilustración 34 Moldes en horno a 60 °C.

A fecha 19-01-2021, se retiraron los moldes del horno al mediodía, apreciando carbonatación en la cara expuesta de las probetas. Se decidió desmoldar la mezcla que se realizó con una razón agua/sólidos de 20%, apreciando que al instante en que se desmolda posee la forma cilíndrica del molde, pero pasado unos minutos pierde su consistencia. Las mezclas del método 1 presentan la misma consistencia previa al ingreso del horno.



Ilustración 35 Moldes post 24 horas al horno a 60 °C.



Ilustración 36 Carbonatación método 6.



Ilustración 37 Carbonatación método 1.



Ilustración 38 Consistencia al instante de la mezcla al desmoldar.



Ilustración 39 Consistencia de la mezcla pasado unos minutos del desmolde.

Se dejaron una réplica del método 6 y una de la mezcla nueva con razón agua/sólidos de 20% a temperatura ambiente, cubiertas con un film plástico, para verificar su comportamiento pasado una semana, junto con el resto de las muestras del método 1.

REPORTE 4: GEOPOLÍMEROS

Con fecha 20-01-2021 se propone y realiza un método 7, este consiste en tomar el material de relave con Cp. Inicial 83% y se le agrega la cantidad de NaOH necesario en estado puro para obtener una concentración final de 16 M, (Concentración obtenida con el agua que tiene el relave). Para ello se hicieron 9 probetas con la mezcla M1 – C3 (**Ilustración 40**) para analizar el efecto de la temperatura en el tiempo de envejecimiento. Se dejarán 3 probetas por 24 horas en el horno a 60°C, 3 probetas por 7 días a 60°C y finalmente las ultimas 3 se introducirán al horno por 7 días a 90°C.



Ilustración 40 Probetas en el horno a 90 °C

Pasado 24 horas se retiran los primeros 3 moldes, se procede a desmoldar y se observa que del triplicado estas generaron una buena consistencia capaz de mantener su forma (Ilustración 41, Ilustración 42, Ilustración 43) aunque no para una dureza bien definida. Una explicación a esto es que, al agregar el hidróxido en estado sólido, este no reacciona o no disuelve completamente el silicato o los minerales que componen el relave generando una estructura semisólida mantenida firme por la humedad, se debe seguir analizando el comportamiento de agregar el hidróxido en este estado al relave con Cp. de 83%.



Ilustración 41 Muestra desmoldada replica 1



Ilustración 42 Replica 2 desmoldada luego de 24 horas



Ilustración 43 Replica 3 desmoldada pasada 1 día

Finalmente, las muestras se dejan envuelto en film (Ilustración 44) para seguir observando su comportamiento a temperatura ambiente. Se recomienda no aplicar esta técnica ya que lo ideal es dejarlas en una sala de fraguado a 23°C de modo que pueda eliminar el exceso de humedad.



Ilustración 44 Muestras envueltas en plástico a T° ambiente

A la fecha 21-01-2021 se realiza el método 6 con razón agua/ sólidos al 20% en 9 probetas para analizar el efecto de la temperatura en el tiempo de envejecimiento. Se dispone de la misma forma a proceder con triplicados con tiempos de 1 y 7 días y temperaturas de 60 y 90°C.

Las mezclas son realizadas mediante un agitador mecánico en el que se revuelve por 15 minutos a una revolución no identificada constante, para luego ser moldeadas y con una varilla ir retirando las burbujas que pudiesen quedar entremedio y así no generar huecos que pudiesen fallar en un eventual ensayo de compresión simple.

Se introdujeron al horno a la espera de 24 horas poder retirar las primeras 3 muestras, también se inició el proceso de 7 días a 90°C para ambos métodos (6 y 7), los resultados estarán disponibles el día 28-01-2021.

REPORTE 5: GEOPOLÍMEROS

A fecha 22-01-2021 se realizó lo siguiente:

Se retiraron las muestras que quedaban de relave que se estaban secando a 60 °C, se disgregaron y se juntaron con el resto de muestra seca.

Se retiró la mezcla que correspondía, que consistía en una muestra seca con razón agua/sólidos de 20% que estuvo por 1 día al horno en 60 °C. Estas se desmoldaron, mostrando cierta consistencia y un leve endurecimiento. Solo una de las réplicas se logró mantener erguida después de desmoldar.



Ilustración 45 Desmolde al instante método 6 razón A-S 20% 1ra replica.



Ilustración 46 Desmolde pasado un minuto método 6 razón A-S 20% 1ra réplica



Ilustración 47 Desmolde al instante método 6 razón A-S 20% 2da replica



Ilustración 48 Desmolde pasado un minuto método 6 razón A-S 20% 2da réplica



Ilustración 49 Desmolde al instante método 6 razón A-S 20% 3ra replica



Ilustración 50 Desmolde pasado un minuto método 6 razón A-S 20% 3ra réplica



Ilustración 51 Mezclas método 6 A-S 20% desmoldadas post 1 día a 60 °C

A petición de Hengels Castillo se retiró el film plástico que envolvían las muestras del método 7 retiradas el día 21-01-2021. Se analizó la muestra y se apreció que fue perdiendo consistencia, principalmente en la zona baja de la probeta.



Ilustración 52 Mezclas método 7 desmoldadas post 24 horas a temperatura ambiente

REPORTE 6: GEOPOLÍMEROS

Con fecha 26-01-2021 se observó que las muestras desmoldadas el día 21 y 22 del presente mes dejadas a temperatura ambiente. La del día 21 es con el método 7 y la del día 22 se hizo bajo el método 6. Ambas mezclas presentaron fisuras por debajo de donde se apreció un mayor endurecimiento.



Ilustración 53 Muestras con 1 día en horno a 60 °C y 4 días a temperatura ambiente

Posteriormente se desmoldaron las mezclas del método 1 las cuales estuvieron por 7 días a temperatura ambiente y 7 días en el horno a 60°C. Se puede apreciar una gran carbonatación generando una costra en la parte superior del molde. Este efecto puede producir un efecto negativo en el pH disminuyendo su concentración. En lo que respecta a la consistencia se observa que es en la parte superior donde se ve un mayor endurecimiento, sin embargo, en la parte inferior no muestra mejora en la consistencia.



Ilustración 54 Mezcla M1C3' método 6 posterior 7 días a 60°C



Ilustración 55 Mezcla M1C9, método 1 posterior 14 días



Ilustración 56 Mezcla M1C3, método 1 posterior 14 días



Ilustración 57 Mezcla M1C2, método 1 posterior 14 días



Ilustración 58 Mezcla M1C1, método 1 posterior 14 días

Para la mezcla con el método 4, esta permaneció 7 días en el interior del horno a 60°C. Demostró lograr una mejora en la consistencia manteniendo un tiempo su forma. Además, se desmoldaron tres mezclas (dos con el método 6, razón agua/sólidos 20% y una del método 4) en donde estas estuvieron por 7 días a temperatura ambiente. La muestra del método 4 no presentó cambios en su forma mientras que las otras dos presentaron buena consistencia, pero al pasar el tiempo fue perdiendo su forma



Ilustración 59 Muestra M1C3', método 6 posterior 7 días a 60 °C

REPORTE 7: GEOPOLÍMEROS

A fecha 27-01-2021 se observó lo siguiente:

-Se observó carbonatación sobre el film plástico y en la misma mezcla del triplicado de muestras del método 7 (solo adición de NaOH sólido al relave de 83% cumpliendo los 16 M) a 60 °C por 7 días.



Ilustración 60 Carbonatación con film método 7 60 °C 7 días.



Ilustración 61 Carbonatación sin film método 7 60 °C 7 días.

-Se realizó el desmolde de las 3 probetas, mostrando un gran endurecimiento y consistencia en las tres mezclas. Los moldes se limpiaron y quedan a espera de volver a ser engrasados.



Ilustración 62 Desmolde 1ra réplica método 7 horno 60 °C 7 días.



Ilustración 63 Desmolde 2da réplica método 7 horno 60 °C 7 días.



Ilustración 64 Desmolde 3ra réplica método 7 horno 60 °C 7 días.

-Se realizó una compresión manual a la 1ra y 3ra réplica hasta apreciar una fisura en la probeta en esta última. Se conservó la 2da réplica para observar sus cambios.



Ilustración 65 Fisura 3ra réplica método 7 post compresión.

REPORTE 8 GEOPOLÍMEROS

Las muestras que se retiraron el día 27-01-2021 no presentaron ningún cambio desde que se desmoldaron y se interactuaron con ellas.

Se desmoldaron primero las muestras del método 7 que estuvieron por 7 días a 90 °C. Las tres replicas presentaron una gran dureza y consistencia, una de ellas presentaba

paredes poco lisas, por lo que se decidió partirla para observar cómo quedó el centro de la probeta.



Ilustración 66 1ra replica método 6, 7 días 60°C.



Ilustración 67 1ra réplica método 7 de 7 días a 90 °C.



Ilustración 68 3ra réplica partida método 7 (1ra cara).

En segunda instancia se desmoldaron las muestras del método 6 con razón agua/sólido de 20%, Estas presentaron una gran dureza y consistencia al igual que las muestras anteriores. Presentan una protuberancia en la parte superior de la probeta debido al exceso de mezcla al momento de llenar los moldes. Se observa que tienen un color café en comparación a las mezclas del método 7 que tienen un color más parecido al del relave original.



Ilustración 69 1ra réplica método 6 de 7 días a 90 °C.

A estas dos mezclas se le aplicaron compresión manual para verificar su dureza, presentando ningún tipo de deformación clara en los dos casos.



Ilustración 70 Comparativa método 7 con método 6 (A-S 20%).

Por último, se desmoldaron las mezclas del método 6 con razón agua/sólidos 20% que estuvieron por 7 días a 60 °C. La mezcla adquirió una consistencia muy plástica, adhiriéndose a las paredes del molde, por lo que se tuvo que aplicar presión para poder ser retiradas. Las mezclas presentan un color negro más oscuro que las otras dos mezclas.



Ilustración 71 1ra réplica método 6 (A-S 20%) de 7 días a 60 °C.



Ilustración 72 3ra réplica método 6 (A-S 20%) de 7 días a 60 °C.



Ilustración 73 2da réplica método 6 (A-S 20%) de 7 días a 60 °C.