

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



**DESEMPEÑO DE UN GEOPOLÍMERO A BASE DE CENIZA VOLANTE CLASE
F CON ADITIVOS SUPERPLASTIFICANTES**

Por

Ing. SANDRI GERMANICO CASTRO ANGULO

**Como requisito parcial para obtener el Grado de MAESTRÍA EN CIENCIAS
con Orientación en Materiales de Construcción**

Mayo, 2021

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



“DESEMPEÑO DE UN GEOPOLÍMERO A BASE DE CENIZA VOLANTE CLASE F CON ADITIVOS SUPERPLASTIFICANTES”

Presenta

Ing. Sandri Germanico Castro Angulo

**Como requisito parcial para obtener el Grado de MAESTRÍA EN CIENCIAS
con Orientación en Materiales de Construcción**

Director de Tesis

Ismael Flores Vivian
Dr. Ismael Flores Vivian

Co-Director

Dr. Alejandro Durán Herrera

San Nicolás de los Garza, N.L., Mayo de 2021

Agradecimientos

A Dios por la vida y la salud para conseguir este grado de educación superior lejos de mi hogar, familia, amigos.

A los Estados Unidos Mexicanos representados por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la adjudicación de la beca de estudios en territorio nacional, y por los recursos brindados del proyecto CONACYT CLAVE: CB 2017-2018 / A1-S-24552

A la Universidad Autónoma de Nuevo León por el apoyo mediante el proyecto PAICYT 2020 con CLAVE: IT1348-20, a la Facultad de Ingeniería Civil y en forma más específica por el Instituto de Ingeniería Civil por la oportunidad de adquirir los conocimientos más relevantes de formación profesional en sus instalaciones.

A mis profesores y a los colaboradores de las diferentes áreas, quienes aportaron significativamente el conocimiento en cada una de las unidades de aprendizaje, áreas y laboratorios de estudio.

A mi madre y hermanos quienes estuvieron presentes con su apoyo, el cual fue fundamental durante mi estadía en México.

A mi esposa por su paciencia e incondicional presencia en los momentos difíciles como apoyo en la finalización de mis estudios de maestría.

A mis compañeros y amigos que estuvieron siempre presentes, haciendo que cada uno de nosotros como extranjeros sintamos la calidez que caracteriza a los mexicanos.

A mi asesor Dr. Ismael Flores Vivian por la confianza brindada para la consecución de este producto, por sus conocimientos, paciencia y facilidades en todo momento; acciones que siempre fueron más allá de sus funciones como asesor de tesis.

Dedicatoria

A mi familia, esposa e hijos

“La sabiduría construye la casa, la estupidez la destruye con sus propias manos”

Proverbios 14,1

Contenido

1. INTRODUCCIÓN	12
1.1 Problemática y justificación de la investigación.....	14
1.2 Hipótesis	16
1.3 Objetivo general	17
1.4 Objetivos específicos	17
2. ANTECEDENTES.....	19
2.1 Materiales Activados Alcalinamente (MAA).....	19
2.2 Geopolímeros.....	21
2.3 Geopolimerización.....	23
2.4 Materiales para el desarrollo del geopolímero	26
2.4.1 Materia Prima - Ceniza volante.....	26
2.4.2 Activadores alcalinos	27
2.4.3 Aditivos	29
2.4.3.1 Plastificantes de primera generación	30
2.4.3.2 Superplastificantes de segunda generación	31
2.4.3.3 Superplastificantes de tercera generación.....	32
2.5 Uso de aditivos plastificantes en matrices geopoliméricas.....	33
2.6 Ataque químico a matrices geopoliméricas con sulfato de sodio	35
2.7 Retos de la ciencia	37
2.7.1 Factores que influyen en las propiedades de los geopolímeros	38
2.7.1.1 Condiciones ambientales.....	39
2.7.1.2 Tiempos de mezclado.....	39
2.7.1.3 Tiempos y temperaturas de curado	40
2.7.1.4 Módulo de activadores.....	41
2.7.1.5 Relación líquido/cementante (L/S).....	42
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	44
3.1 Fase 1 - Caracterización de los materiales	45
3.2 Fase 2 – Ensayos preliminares	47
3.2.1 Mezcla base o de referencia (RF).....	47
3.3 Fase 3 – Ensayos finales	52

4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y PRODUCTOS	55
4.1 Fase 1 - Caracterización de los materiales	56
4.2 Fase 2 – Ensayos preliminares	64
4.2.1 Mezcla base o de referencia	64
4.3 Fase 3 – Ensayos finales	75
4.3.1 Ensayos físicos	75
4.3.2 Ensayos mecánicos	78
4.3.3 Análisis microestructural	79
4.4 Discusión.....	91
4.5 Conclusiones.....	93
5. BIBLIOGRAFÍA.....	96

Índice de Tablas

Tabla 1 Cantidades del activador (hidróxido de sodio), en función de la concentración molar	48
Tabla 2 Porcentaje de Activador Alcalino respecto a la Molaridad del NaOH y las relaciones L/S.....	49
Tabla 3 Dosificación del Geopolímero.....	50
Tabla 4 Factores que afectan el desarrollo del Geopolímero.....	50
Tabla 5 Composición química mediante Fluorescencia de Rayos X – FRX de la CV	58
Tabla 6 Requerimientos químicos de la CV (ASTM C 618)	59
Tabla 7 Relación de activadores alcalinos utilizados	68
Tabla 8 Cantidades aditivo incluidos en las mezclas del geopolímero.....	69
Tabla 9 Cambios longitudinales del geopolímero sin y con adiciones de plastificantes a diferentes edades después de la inmersión en sulfato de sodio	78

Índice de Figuras

Figura 1. Clasificación de los materiales activados alcalinamente con comparaciones con la química del aglutinante de sulfoaluminato de calcio y OPC. (Provis, 2018).....	20
Figura 2 Diagrama esquemático del proceso de geopolimerización (Rao & Liu, 2015)	24
Figura 3. Esquema del proceso de geopolimerización (Zhuang et al., 2016).....	25
Figura 4 Efecto del plastificante en las partículas de CPO (Putzmeister, 2016) ...	30
Figura 5 Distribución de tamaño de partícula DTP y Densidad DS de la CV.	57
Figura 6 Difractograma de Rayos X - DRX de la CV.....	58
Figura 7Microscopía Electrónica de Barrido - MEB de la CV	60
Figura 8Mapeo elemental por Espectroscopía de Energía Dispersa - EDS de la CV	60
Figura 9Análisis Termogravimétrico y Diferencial Térmico TGA/DTA de la CV	62
Figura 10 Espectrograma Infrarrojo por transformada de Fourier - FTIR de los plastificantes Policarboxilatos P, Naftaleno N y Lignosulfonato L	63
Figura 11Espectrograma Infrarrojo por transformada de Fourier - FTIR de la CV	64
Figura 12 Resistencia a la compresión del geopolímero vs Relación líquido/sólido (L/S)	65
Figura 13 Resistencia a la compresión vs Concentración molar de NaOH	66
Figura 14 Verificación de Concentración molar de NaOH a edades tardías	67
Figura 15 Resistencia a la compresión vs porcentajes de activadores	68
Figura 16Asentamiento relativo vs Porcentaje de aditivo superplastificante	70

Figura 17 Determinación de la fluidez de geopolímero con la meza de flujo y el mini cono de revenimiento a) RF, b) 1% N, c) 7% N, d) 1% P, e) 7% P, f) 1% L y g) 7% L	72
Figura 18 Resistencia a la compresión del geopolímero con la adición de los aditivos superplastificantes.....	73
Figura 19 Cambios de masa del geopolímero sin y con adiciones de los plastificantes, a diferentes edades	76
Figura 20 Deformación longitudinal del geopolímero sin y con adiciones de plastificantes, a diferentes edades después de la inmersión en sulfato de sodio .	76
Figura 21 Resistencia a la compresión del geopolímero sin y con adiciones de los plastificantes a diferentes edades	79
Figura 22 Difractogramas de Rayos X del geopolímero sin y con adiciones de los plastificantes, una semana después de la inmersión en Sulfato de Sodio, comparado con el geopolímero sin aditivo a los 28 días.....	81
Figura 23 Difractogramas de Rayos X del geopolímero sin y con adiciones de los plastificantes, 15 semanas después de la inmersión en Sulfato de Sodio, comparado con el geopolímero sin aditivo a los 28 días.....	82
Figura 24 Espectrometría Infrarroja por transformada de Fourier del geopolímero sin y con adiciones de los plastificantes, antes y después de la sumersión en sulfato de sodio a las 15 semanas.....	83
Figura 25 Zona 1 de Espectrometría Infrarroja por transformada de Fourier del geopolímero sin y con adiciones de los plastificantes, antes y después de la sumersión en sulfato de sodio a las 15 semanas.....	85
Figura 26 Zona 2 de Espectrometría Infrarroja por transformada de Fourier del geopolímero sin y con adiciones de los plastificantes, antes y después de la sumersión en sulfato de sodio a las 15 semanas.....	85
Figura 27 Zona 3 de Espectrometría Infrarroja por transformada de Fourier del geopolímero sin y con adiciones de los plastificantes, antes y después de la sumersión en sulfato de sodio a las 15 semanas.....	86
Figura 28 Termograma TGA del geopolímero sin y con adiciones de los plastificantes, antes y después de la sumersión en sulfato de sodio a las 15 semanas	87
Figura 29 MEB del geopolímero sin aditivo de a los 28d	88
Figura 30 MEB del geopolímero desarrollado con aditivos antes y después de la sumersión en sulfato de sodio a) y b) Lignosulfonato, c) y d) Naftaleno, e) y f) Policarboxilato; a las 15 semanas.....	89

Resumen

Sandri Germanico Castro Angulo

Mayo 2021

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Civil

Título de tesis: Desempeño de un geopolímero a base de ceniza volante clase f con aditivos superplastificantes

La aplicación de nuevos materiales, procesos y criterios en el ámbito de la construcción ha ido tomando nuevas perspectivas orientadas a la mejora u optimización de costos, tiempos de construcción, incluso muchas de ellas al cuidado del medio ambiente.

La utilización de materiales como la ceniza volante (CV), ceniza de cáscara de arroz, escoria granulada de alto horno (EGAH), entre otros, en la sustitución parcial del cemento portland (CPO) ha ganado espacio en investigaciones científicas y en la tecnología del concreto como tal. A estos materiales que son consecuencia de procesos industriales, convertidos en desechos, ya se les da una utilidad en mejoras de la sociedad.

En la actualidad se generan millones de toneladas de CV a nivel mundial. La mayor parte de ellas -en muchos países- no son utilizadas como precursores cementante. La CV al estar compuesta por aluminosilicatos puede reaccionar químicamente mediante una solución alcalina. A estos cementantes se les conoce

como cementantes activados alcalinamente (CAA) y que generan productos con propiedad aglutinante.

Este trabajo presenta la sintetización de un cementante a base de CV clase F como precursor, al cual se le denomina geopolímero por contener bajo porcentaje de calcio. Utilizando la CV procedente de la carboeléctrica de Nava, estado de Coahuila – México, se verificó el desempeño del uso de aditivos plastificantes de alto rango -de diferente generación- en este tipo de matrices cementantes, en cuanto a su fluidez y resistencia a la compresión.

Paralelamente se evaluó el comportamiento de estas matrices con y sin aditivos, en un ambiente agresivo de sulfato de sodio al 5%. Lo anterior para verificar desempeño del geopolímero bajo condiciones agrestes y, proporcionar al mercado e industria local un producto capaz de resistir el probable deterioro por ataque de sulfatos.

En virtud de ello, se realizaron mezclas entre el material, una solución alcalina -compuesta por hidróxido de sodio y silicato de sodio- y plastificantes de alto rango. Los resultados evidencian que el geopolímero desarrollado a base de CV, sin la inclusión de aditivos, presenta una resistencia a la compresión de 25MPa aproximadamente a los 28 días. Sin embargo, la adición de hasta el 4% de plastificante de alto rango en relación con la masa del precursor, produce una reducción de la resistencia a la compresión entre el 8% y 52% -según el tipo de aditivo. Por otra parte, el uso de estos aditivos, le confiere al geopolímero una fluidez entre el 120% y 130% en su estado fresco, comparado con este mismo sin aditivo.

Posterior a ello se evaluó el comportamiento mecánico (resistencia a la compresión) del geopolímero con y sin aditivos, luego de la inmersión en sulfato de sodio en un período de 15 semanas, donde se evidenció que el geopolímero con naftaleno no presenta cambios longitudinales por debajo del límite establecido por la norma correspondiente; caso contrario, con los adicionados con los químicos de policarboxilato y lignosulfonato, incluido el de referencia. Esto aunado a que su resistencia a la compresión decayó en un 27,8% sin aditivo, 43,5% con policarboxilato, 38,9% con lignosulfonato y 42,1% con naftaleno; lo anterior, pese a la formación de compuestos como jadeíta, silimanita, diopsida, analcima, familias de los silicatos, de los cuales no se encontró evidencia que sugiera un comportamiento expansivo.



Dr. Ismael Flores Vivian

Director de tesis

1. INTRODUCCIÓN

Los geopolímeros son una alternativa a la disminución en el uso del CPO, por su desempeño mecánico, reutilización de materiales de desechos industriales, cambios de materia prima de recursos no renovables y por sus prestaciones en temas de durabilidad. Por tales motivos y con base a investigaciones de las últimas décadas, este trabajo de investigación está centrado en la utilización de la ceniza volante (CV) como precursor activado alcalinamente para el desarrollo del geopolímero como un material cementante. La CV se obtuvo de la planta carboeléctrica de Nava en el estado de Coahuila.

La CV es activada con una solución de hidróxido de sodio y silicato de sodio disueltos en agua, generando una solución altamente alcalina. Por la composición de aluminosilicatos y bajos contenidos de calcio presentes en la CV y, a través del proceso de reacción generado por dicha solución alcalina, es posible obtener un geopolímero con productos cementantes denominados geles N-A-S-H (Zhuang et al., 2016); en otras palabras, aluminosilicatos de sodio hidratados.

La reacción comienza con una disolución de los enlaces existentes de la estructura amorfa del precursor, seguido de un reacomodo de la estructura molecular de los monómeros en condiciones ambientales mediante nucleación,

generando posteriormente un crecimiento de los oligómeros, hasta obtener cadenas poliméricas inorgánicas más largas. A este proceso se le denomina geopolimerización, y al cementante obtenido geopolímero. Para el desarrollo del geopolímero, es necesario considerar las relaciones líquido/sólido de la mezcla, proporciones de activadores alcalinos, concentración molar del activador alcalino, entre otros; considerados parámetros esenciales para dicho fin.

Los distintos parámetros -antes mencionados- para la consecución del geopolímero, están sujetos a verificaciones, cambios y modificaciones hasta lograr obtener una matriz cementante densa y con desempeño mecánico -resistencia a la compresión- necesario para ser usado en una obra civil, calificado como estructural.

Cabe considerar que comúnmente la fluidez del geopolímero es afectada de manera significativa por su viscosidad, esto se debe por un lado a la utilización del silicato de sodio como activador, y por la formación de las cadenas poliméricas en la reacción.

Bajo estas premisas, se utilizaron aditivos super plastificantes -de diferente generación- y se determinó el porcentaje adecuado en masa de CV adicionado a la mezcla. Lo anterior con el objetivo de proporcionar al geopolímero una propiedad autocompactable -en términos de fluidez-; sin que estas adiciones, afecten en mayor medida el desempeño mecánico de este.

Estos aditivos -usados hasta un 4% en masa de CV- le confirieron una alta fluidez a la pasta del geopolímero desarrollado, entre el 120% y 130%, comparado

con este mismo sin aditivo; sin embargo, estos aditivos provocaron una disminución de la resistencia a la compresión entre el 8% y el 52%.

1.1 Problemática y justificación de la investigación

Las investigaciones relacionadas con geopolímeros, durante los últimos 30 años, han sido tema de controversia y discusión en cuanto a una estandarización o mecanismo de consecución, así lo explican (Xu & Van Deventer, 2000) (Duxson et al., 2007b) (Á. Palomo & Fernández-Jiménez, 2007) (Juenger et al., 2011) (Soutsos et al., 2016) (Zhuang et al., 2016) (Zhao et al., 2020) (A. Palomo et al., 2014b) (Wu et al., 2019) considerando diferentes tipos de precursores zeolíticos, entre ellos la CV.

Cada CV que se produce en el mundo se considera única por su composición química y mineralógica por ser subproductos industriales. Esto se traduce en la utilización de diferente tipo de activadores necesarios para generar la reacción de polimerización, así como de diferentes cantidades a usar de cada uno de ellos. Esta singularidad en la CV tiene su origen en el tipo de carbón mineral utilizado en las industrias carboeléctricas, las temperaturas de calcinación, procesos de enfriamiento, etc.

Por esta razón, el desarrollo de un geopolímero a base de CV se convierte en un desafío y una problemática real para el investigador. Considerando que, el desempeño de un geopolímero, está influenciado por las condiciones ambientales

de su producción y otros factores como las concentraciones del álcali, tipos de activadores, temperaturas de curado, entre otros como lo explican (Á. Palomo & Fernández-Jiménez, 2007) (Soutsos et al., 2016). Lo anterior consecuentemente también se lo traduce en un reto para la industria y para la tecnología en cuanto a su aplicación.

Por otra parte si el 6% del total de la producción anual de CV se usa en la industria de la construcción como adición o sustitución del CPO (Gomez Zamorano, 2015), sugiere un desaprovechamiento de un material reutilizable y que tiene prometedores índices de idoneidad como cementante alternativo; siendo esto, un problema de contaminación para la sostenibilidad del planeta. Lo anterior se debe al costo que genera el transporte de la CV hacia las empresas cementeras o concreteras, en contraste al costo de depositarla en un lugar que generalmente son rellenos sanitarios, lagunas o terraplenes cercanos a las centrales carboeléctricas (Ontiveros et al., 2017).

Bajo las premisas previamente expuestas, el uso de CV se puede convertir en una alternativa viable desde los puntos de vista técnicos, económicos y sobre todo ambientales, como alternativa cementante. El consumo de este subproducto de las carboeléctricas, puede servir en la industria de la construcción para el mismo fin del CPO, generando un ahorro energético y reducción en las emisiones de CO₂.

El presente estudio plantea el desarrollo de un geopolímero a base de CV como material cementante alternativo activado alcalinamente, convirtiéndolo no en un sustituto del CPO, sino más bien en una opción de materiales cementantes para los estados de Coahuila y Nuevo León.

Sin embargo, la viscosidad de los geopolímeros dificulta su trabajabilidad en estado fresco y consecuentemente la fluidez; es por ello que, sintetizarlo y conferirle una propiedad autocompactable -en términos de fluidez- a través del uso de aditivos, es un desafío o reto para la comunidad científica en la actualidad, así lo explican (Laskar & Talukdar, 2018), (Alrefaei et al., 2021).

Parte de ello se debe a que los aditivos existentes en el mercado, fueron fabricados para ser utilizados en matrices cementante base CPO; es decir, no existe un aditivo desarrollado para este tipo de matrices de CAA. Con base a ello, este trabajo se centra en la determinación de las cantidades de aditivo en masa de CV, que le permitan al geopolímero tener una fluidez alta -propiedad de autocompactable-, en comparación a este mismo sin aditivo.

En consecuencia, se espera que esta investigación incentive el uso de la CV en matrices cementantes, y a la vez, sea un aporte científico-tecnológico en la utilización de aditivos en dichas matrices. Todo esto aunado a la idoneidad del geopolímero desarrollado con y sin aditivos, en ambientes agresivos.

1.2 Hipótesis

La inclusión de aditivos superplastificantes de diferente tipo, en la sintetización de un geopolímero a base de ceniza volante clase F -activada alcalinamente-, le conferirá a este una propiedad autocompactable -alta fluidez- en

su estado fresco con relación al cementante sin aditivo. De tal manera, que permita su colocación en obra, incrementando la trabajabilidad. Conjuntamente, que el geopolímero adicionado presente en su estado endurecido, resistencia a la compresión y al deterioro -por acción de ataque químico con sulfato de sodio-, igual o semejante a este, sin aditivos.

1.3 Objetivo general

Desarrollar un geopolímero -de referencia- a base de ceniza volante clase F activada alcalinamente con hidróxido de sodio y silicato de sodio; el cual, mediante la inclusión de aditivos super plastificantes, se obtenga una propiedad autocompactable en su estado fresco. En consecuencia, que presente en su estado endurecido -a edades tempranas-, resistencia a la compresión y al deterioro por ataque químico con sulfato de sodio, igual o semejante al geopolímero de referencia.

1.4 Objetivos específicos

- Identificar las características físico-químicas y microestructurales de la ceniza volante mediante difracción de Rayos X “**DRX**”, Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier “**FTIR**”, Espectroscopía de Energía

Dispersa “**EDS**”, Fluorescencia de Rayos X “**FRX**”, Microscopía Electrónica de Barrido “**MEB**”, Distribución de tamaño de Partícula “**DTP**”, Densidad “**DS**”. El cementante geopolimérico se analizará (antes y después de ser expuesto al ataque químico) mediante **DRX**, **FTIR**, **MEB** y **EDS** antes mencionados.

- Realizar mezclas del geopolímero con diferente relación líquido/sólido, proporción de activadores alcalinos (hidróxido de sodio y silicato de sodio), concentración molar del hidróxido de sodio (7M, 10M y 12M), porcentaje de aditivo superplastificante de diferente base (1%-7%), para establecer las cantidades de la mezcla de control.
- Determinar el punto de saturación de los aditivos súper plastificantes, incorporados en diferentes porcentajes (en masa de CV) a la mezcla de control, evaluando la fluidez.
- Evaluar la resistencia a la compresión y la microestructura del geopolímero a edades tempranas antes y después de ser expuesto a condiciones ambientales de ataque a sulfatos y la posible pérdida de masa derivada del mismo, tanto para la mezcla de control como para las adicionadas con los aditivos.

2. ANTECEDENTES

2.1 Materiales Activados Alcalinamente (MAA)

Los MAA son aquellos materiales que pueden generar productos cementantes o aglutinantes mediante un proceso de reacción química; convirtiéndolos en cementantes activados alcalinamente (CAA). El proceso de reacción se presenta al combinar estos materiales con una solución altamente alcalina, denominada activador alcalino (AA).

Estos MAA generalmente son el resultado de procesos industriales y están compuestos por materiales sílicoaluminosos, a los que se conoce como precursores zeolíticos según (J. Davidovits, 2015). De acuerdo a (A. Palomo et al., 2014b), (Mehta & Siddique, 2018), (Parveen et al., 2018), los productos resultantes de la reacción química son denominados geles de aluminosilicatos de sodio hidratado (NASH) o aluminosilicatos de calcio hidratado (CASH), según sea la composición del precursor.

(Provis, 2018) explica que existen dos tipos de MAA (ver Fig.1), precursores zeolíticos que poseen un alto contenido de calcio y precursores zeolíticos con bajo contenido de calcio. Este segundo grupo se los conoce como Geopolímeros (Provis, 2018)(Provis & Van Deventer, 2014). En el grupo de los MAA con alto contenido de calcio se encuentran los materiales como la escoria granulada de alto horno (EGAH) y la ceniza volante (CV) clase C. Por otro lado, en el grupo de los MAA con bajo contenido de calcio se encuentran el metacaolín (MK), CV tipo F (Scrivener et al., 2018), cenizas de cáscara de arroz, arcillas calcinadas, etc.

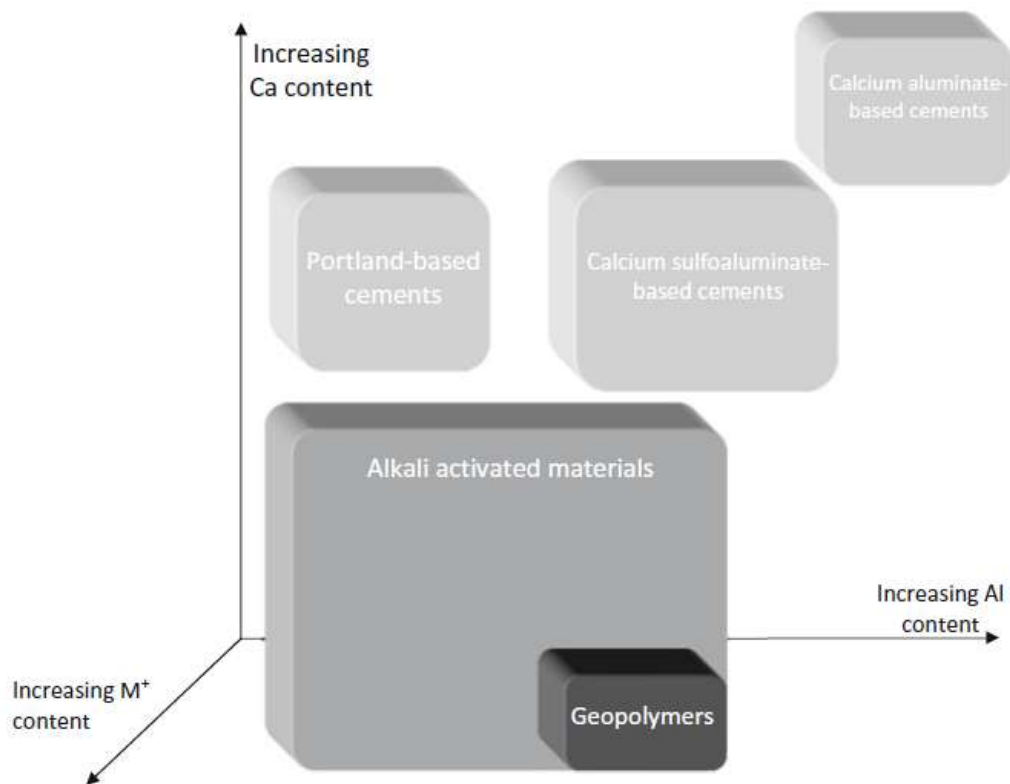


Figura 1. Clasificación de los materiales activados alcalinamente con comparaciones con la química del aglutinante de sulfoaluminato de calcio y OPC. (Provis, 2018)

El proceso de sintetización de estos MAA con alto y bajo contenido de calcio, ha causado gran controversia en la comunidad científica (Provis, 2018), esto se debe a algunas variables que intervienen en el proceso. Estas variables incluyen los procesos de industrializados que dan como resultados cada uno de los MAA; lo cual determina explícitamente, la composición química y mineralógica de estos.

Por otra parte, para generar una reacción que produzca los geles cementantes, es necesario la utilización de compuestos químicos que inicialicen el proceso. Según lo explican (Fernández-Jiménez & Puertas, 2003), (Torres-Carrasco & Puertas, 2017), (F Puertas et al., 2018); se debe considerar que, existen varios activadores de la reacción en el mercado -en cuanto a composición, concentración, pureza- y cada uno de ellos tendrá desempeño según sea el precursor.

Adicionalmente intervienen en este proceso, el tiempo de mezclado del precursor con los activadores, las temperaturas de curado, tiempos de curado, condiciones ambientales antes y después de la mezcla, así lo comentan (Á. Palomo & Fernández-Jiménez, 2007),(Duxson et al., 2007b), (Bernal et al., 2014) (Wu et al., 2019), (Jiang et al., 2020).

2.2 Geopolímeros

La terminología de Geopolímero fue introducido por Joseph Davidovits alrededor de los años 70; sin embargo, el uso de estos data desde la era de los egipcios, quienes fabricaban geopolímeros a base de fosfatos (J. Davidovits, 2015).

Incluso la manufactura de construcción durante el imperio romano, en cuanto al uso de precursores zeolíticos, se evidenció en estudios realizados por (A. Palomo et al., 2019). De la misma manera, se descubrieron vestigios de geopolímeros artificiales utilizados en América del Sur (Bolivia) (Joseph Davidovits & Davidovits, 2020).

Más adelante (J Davidovits & Quentin, 1991) establecen que, los geopolímeros son materiales sólidos sintetizados mediante la reacción de un aluminosilicato en polvo en una solución alcalina (Provis & Van Deventer, 2009). Los geopolímeros son polímeros inorgánicos, esto debido a que su cadena principal no está constituida por carbono; sino más bien, de otros elementos como aluminio, silicio y oxígeno -enlazados- como monómeros o unidades base. Estos monómeros pueden ser del tipo polisialatos, polisialatos siloxos o disiloxos según los componentes del precursor y del reordenamiento o policondensación que surge a raíz de la reacción química con el o los activadores, según lo comentan (J. Davidovits, 2015) y (Djwantoro Hardjito, 2005).

Los geopolímeros forman parte de los MAA (ver figura 1); sin embargo, cabe considerar que no todos los MAA son geopolímeros, pero todos los geopolímeros son MAA. Son denominados de esta forma, ya que como precursores zeolíticos, poseen una baja cantidad de calcio. Esto ha conllevado a una gran discusión en la ciencia, por el uso indiscriminado del nombre, así lo comenta (Provis, 2018).

La reacción química mediante la cual se obtienen los geopolímeros, utilizando uno o varios componentes de activadores alcalinos tales como el hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, silicato de sodio, silicato de potasio, entre otros; como lo mencionan (Fernanda Puertas & Torres-Carrasco, 2017) entre otros

autores. Estos activadores provocan una disolución de los enlaces presentes entre los elementos del precursor.

2.3 Geopolimerización

La hipótesis propuesta por Glukhovsky en 1957 acerca de la relación entre los álcalis y los materiales cementantes, es la base del desarrollo cementos alcalinos (A. Palomo et al., 2014). Sin embargo; autores como H. Kühn en 1930, L. Chassevent y R. Feret, aportaron estudios sobre el fraguado de la escoria con potasa y la inclusión de la escoria como parte del CPO, respectivamente. En consecuencia, se empezaron a gestar otros estudios no solo con la escoria, como el realizado por Purdón en 1940 -quien fabricó cemento a base de escoria y cal viva- (A. Palomo et al., 2014); sino también, con otros materiales, los cuales podían reaccionar químicamente.

Por tal razón, los análisis fueron cada vez más profundos para comprender estos procesos químicos, causas (J. Davidovits, 1991), consecuencias o productos (Yip et al., 2005), (Á. Palomo et al., 1999), (Duxson et al., 2007b), (A. Palomo et al., 2014), variantes o modificaciones (Reddy Bellum et al., 2019), (Deb et al., 2014), (Zuhau Zhang et al., 2017), factores que afectan el proceso (Soutsos et al., 2016), (Nath & Sarker, 2013), (Khale & Chaudhary, 2007), (Á. Palomo & Fernández-Jiménez, 2007), entre otros estudios.

La figura 2 muestra el proceso de geopolimerización comprendido por (Rao & Liu, 2015); el cual, consta de tres etapas fundamentales: a) disolución de los

precursores de aluminosilicatos presentes en el sólido, mediante una solución alcalina, formando monómeros de estructura tetraédrica de aluminato y silicato; b) gelación o polimerización del gel amorfo, saturado en oligómeros de aluminato, silicato y aluminosilicato; y por último, c) condensación y endurecimiento del gel formado.

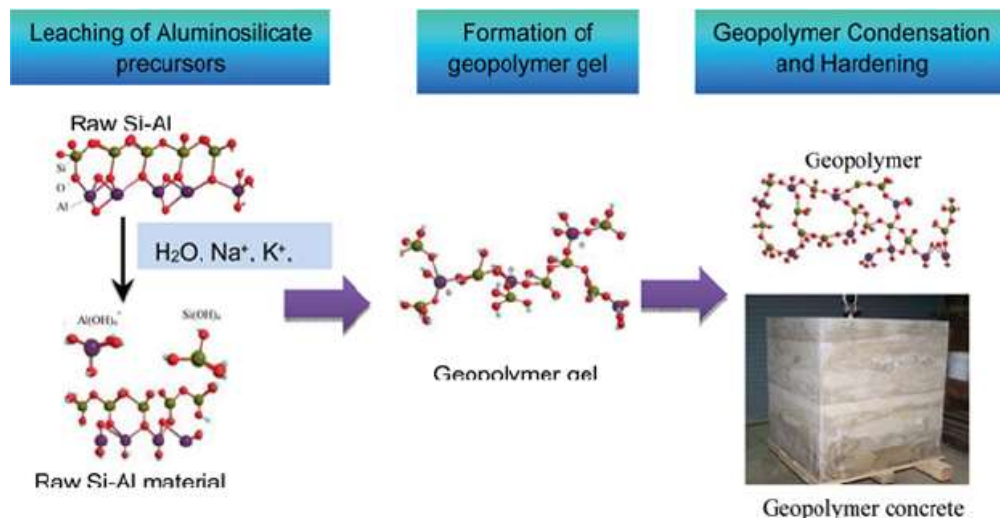


Figura 2 Diagrama esquemático del proceso de geopolimerización (Rao & Liu, 2015)

Cada una de estas etapas -explicadas en forma general-, incluye una explicación más amplia de su proceso. Algunos autores como (Khale & Chaudhary, 2007), (Fernández-Jimenez et al., 2006) centraron sus estudios en el tipo de precursores, relaciones Si y Al en el precursor, activadores alcalinos y su concentración. Por otro lado (Hajimohammadi et al., 2010) estudió la formación del gel, las consecuencias de la velocidad de liberación de Si y Al, el concreto geopolimérico. (Bondar et al., 2011), (Khan et al., 2016), (Rendón Belmonte et al., 2015), (Luukkonen et al., 2018) entre otros, estudiaron el desempeño del

geopolímero como tal, su resistencia a la compresión y otros aspectos relacionados con el endurecimiento del gel.

Sin embargo, (Zhuang et al., 2016) esquematiza el proceso de geopolimerización (figura 3), detalladamente y de forma más amplia. La disolución provocada por el activador alcalino en el precursor -en este caso CV-, luego del cual se generan nucleaciones de oligómeros alrededor del álcali. Estos oligómeros se condensan en varias especies que, al juntarse, se polimerizan formando cadenas más largas con enlaces diferentes a las iniciales en el precursor, y formando productos con propiedades cementantes.

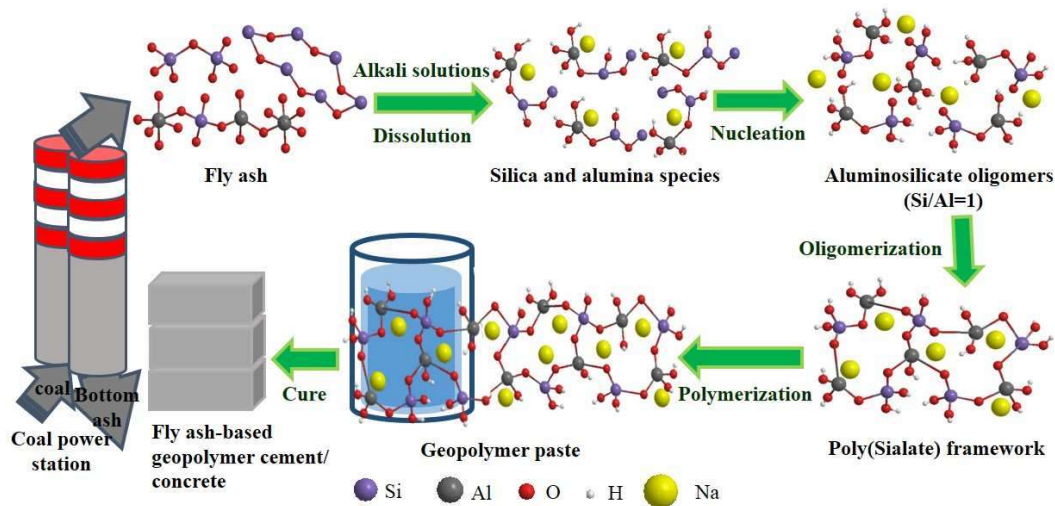


Figura 3. Esquema del proceso de geopolimerización (Zhuang et al., 2016)

En esta representación de Zhuang, la nucleación será en función del álcali utilizado en la activación. Esto constituye una variable en el proceso de polimerización de los oligómeros formados; es decir, de su ordenamiento y de cuan

fuerte sean los enlaces generados. Dentro de la ciencia es imprescindible la constitución de un proceso estandarizado en esta reacción, pero resulta complejo por el tipo de materiales constituyentes del geopolímero en la síntesis del mismo.

2.4 Materiales para el desarrollo del geopolímero

2.4.1 Materia Prima - Ceniza volante

Las industrias generadoras de electricidad a base de la quema de carbón mineral, producen un material que es atrapado mediante procesos electrostáticos o tolvas, para evitar su difusión en el aire luego del proceso. Estos materiales generalmente son una mezcla de CV con partículas de carbón no quemadas y otras a las cuales se les conoce como cenizas de fondo.

En consecuencia, la CV es un subproducto o residuo de la quema de carbón mineral para la generación de energía eléctrica, tiene forma esférica o senoidal hueca, como carcaza o coraza vítrea, de color gris y de tamaños de partículas micrométricas.

Cada CV producida en el mundo es considerada única por su composición química y mineralógica; en la cual están presentes elementos como silicio, aluminio, hierro, titanio, calcio y compuestos en su mayoría óxidos silicio, aluminio, hierro y calcio, como se muestra en la tabla 1. Esta característica depende directamente del tipo de carbón mineral utilizado -diferente en cada yacimiento-, de las temperaturas de calcinación, de los procesos de recolección, del tiempo de enfriamiento, entre

otros factores, los cuales tienen un rol muy importante en la cantidad de los elementos y compuestos presentes en cada una de ellas. Por tal razón, el análisis químico y mineralógico de la CV es su huella digital, es ahí donde radica la diferencia de todas las existentes a nivel mundial. Lo anterior hace que sintetizar un cementante con este precursor, sea un reto para los investigadores y consecuentemente para la ciencia.

En función de su tamaño, la CV llega a tener un área superficial muy grande, lo que hace que sea más reactiva, así lo comentan (Soutsos et al., 2016), (Huaquisto Cáceres & Belizario Quispe, 2018). Es por ello, que su inclusión en matrices cementantes confiere propiedades como fluidez -por la forma-, resistencia y durabilidad -por los productos que genera en la reacción química-; las cuales son de gran interés para la industria de la construcción.

2.4.2 Activadores alcalinos

Son compuestos químicos capaces de disminuir la acidez de un determinado medio en el que se encuentren. Estos compuestos están formados por metales alcalinos o alcalinotérreos -identificados en la tabla periódica- como el sodio, potasio, magnesio, calcio, etc., enlazados con aniones (OH^-). Estos químicos se encuentran en el mercado disponibles disueltos en solución o en forma sólida.

El activador alcalino, en la geopolimerización, tiene como función principal disolver el aluminosilicato presente en el precursor y acelerar la reacción de hidratación, esto mediante la generación de un pH elevado. Los silicatos e

hidróxidos alcalinos generan valores de pH superiores a 11.5 (Torres-Carrasco & Puertas, 2017), lo que genera las condiciones adecuadas para la disolución de las especies del precursor.

Glukhovsky en 1981 clasifica estos materiales utilizados para el desarrollo de cementantes álcali activados; según (Torres-Carrasco & Puertas, 2017), estos están comprendidos de la siguiente manera: 1.) Hidróxidos alcalinos: MOH; 2.) Sales de ácidos débiles: M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF, etc.; 3.) Silicatos: $M_2O \cdot nH_2O$; 4.) Aluminatos: $M_2O \cdot nAl_2O_3$; 5.) Aluminosilicatos: $M_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2-6)SiO_2$; y 6.) Sales de ácidos fuertes: M_2SO_4 ; donde M es el metal alcalino o alcalinotérreo y N el número de moles. De todos estos grupos los más comunes son NaOH, Na_2CO_3 , $Na_2O \cdot nSi_2$ y Na_2SO_3 y algunos compuestos de potasio pero que están limitados por la disponibilidad y costos (Torres-Carrasco & Puertas, 2017).

Las concentraciones molares del NaOH, tienen un rol importante en la disolución de enlaces presentes entre los elementos y compuestos del precursor (Zhuang et al., 2016), (Singh et al., 2016); así como también en el proceso de geopolimerización y el desempeño del geopolímero (Fernández-Jiménez & Puertas, 2003). Sin embargo, la utilización de concentraciones aproximadamente de 10M o 12M, acelera el proceso de condensación de los oligómeros de las especies de Si^{4+} y Al^{3+} (Lizcano et al., 2012). Consecuentemente estas reflejan un incremento en el desempeño mecánico -resistencia a la compresión- favorable del geopolímero (Görhan & Kürklü, 2014); esto, comparado con la utilización de concentraciones molares inferiores.

Adicionalmente, se debe considerar que la utilización de concentraciones molares mayores, puede conllevar a la aparición de eflorescencias en el geopolímero. Lo anterior como consecuencia de una alta movilidad de Na^+ en la solución de poros y a la débil unión de este en el geopolímero (Bortnovsky et al., 2008); es decir, un exceso de Na^+ en la matriz.

(Criado et al., 2005) establecen que el uso del Na_2SiO_3 en combinación con el NaOH , como activador alcalino, es únicamente para promover un incremento en la resistencia a la compresión de los geopolímeros a base de CV. Esto con la premisa que, por la alta viscosidad del compuesto, ayuda a la mayor formación de geles -aportación de sílice- y consecuentemente, una matriz más densa o menos porosa.

2.4.3 Aditivos

Los aditivos son materiales elaborados con la finalidad de ayudar al concreto base CPO a mejorar o modificar de manera temporal las propiedades físicas. Lo anterior, en estado fresco como la fluidez, la viscosidad; el contenido de aire; el proceso de fraguado, para acelerar o ralentizar la hidratación del CPO. Las propiedades físicas en estado endurecido también se pueden modificar, como las aplicaciones para impermeabilizar, incluir aire, etc.

Estos materiales generan una modificación en la reacción con el CPO, mediante diferentes mecanismos, confiriéndole al concreto un desempeño acorde a la sollicitación. Estos aditivos están especificados en la norma (ASTM C494).

Existen propuestas referentes al uso de estos aditivos, esto referencia a su desempeño bajo condiciones ambientales específicas de trabajo, a la combinación del CPO con otros cementantes, a las adiciones minerales, a la aplicación, etc., así lo comenta (Cheung et al., 2018).

2.4.3.1 Plastificantes de primera generación

Los plastificantes de primera generación son compuestos químicos a base de la obtención de lignina en la fabricación del papel, que permiten una reducción de agua hasta un 10% en el concreto, transfiriéndole fluidez a la mezcla. Fueron desarrollados a inicios del siglo XX para disminuir la tensión superficial del agua, aumentando el efecto de “lubricación” de las partículas de cemento según lo explica (Ferraz, 2016). Este efecto se logra por la adhesión del plastificante a las partículas del CPO proporcionándole cargas negativas y provocando la repulsión o de dispersión entre ellas -como se muestra en la figura 5- de manera que permite una mejor hidratación de las partículas.

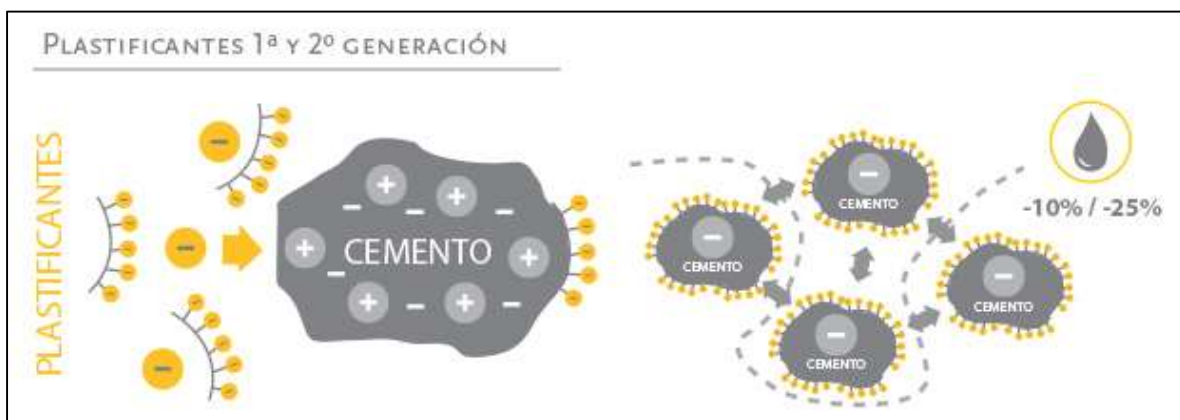


Figura 4 Efecto del plastificante en las partículas de CPO (Putzmeister, 2016)

Algunos aditivos reductores de agua y acelerantes están constituidos por lignosulfonatos con bajas cantidades de calcio o de sodio. Los lignosulfonatos no refinados poseen un elevado contenido de materia orgánica -azúcares, ácidos polihidroxílicos-, pero que generan alta dispersión de las partículas del CPO (ANFAH, 2005).

2.4.3.2 Superplastificantes de segunda generación

Son polímeros que cumplen la misma función de los plastificantes de primera generación, pero su acción de repulsión es mayor a la de estos. Fueron desarrollados en la década de los 60's y pueden reducir hasta un 25% de agua en la mezcla; por esta cualidad, estos aditivos fueron denominados superplastificantes o aditivos reductores de agua de rango medio. Al mismo tiempo, en Alemania y Japón se estudiaron materiales a base de sales de formaldehído-melamina sulfonato y de sales de naftaleno sulfonato de sodio formaldehído. Estos se emplearon en concretos de alta resistencia por su capacidad reductora de agua en varios países.

Los aditivos reductores de agua conocidos de segunda generación fueron incluidos por la American Society for Testing and Materials (ASTM) en 1970, como reductores de agua y como retardadores de fraguado, tipos E y G respectivamente en la Especificación Normalizada de Aditivos Químicos para Concreto (ASTM

C494). De forma paralela, se empezaron a estudiar aditivos con aplicaciones específicas como acelerantes, retardantes, antiespumantes, inclusores de aire, entre otros, para ser incluidos en concretos a base de CPO.

2.4.3.3 Superplastificantes de tercera generación

Se los conoce también como superplastificantes de última generación o reductores de agua de alto rango por su capacidad de reducir hasta un 40% de la cantidad de agua en el concreto. Estos aditivos están hechos a base de polímeros acrílicos o policaborxilatos, los cuales mantienen modificadas las propiedades reológicas de los concretos por un tiempo mayor al de sus predecesores. Lo anterior, mediante el mecanismo conocido como repulsión estérica.

Con el surgimiento de estos superplastificantes, fue posible el desarrollo de nuevos concretos con capacidad de fluir ampliamente sin segregarse, a estos concretos se les denomina autocompactables. De la misma manera se mejoraron condiciones de fluidez y trabajabilidad de otro tipo de concretos de aplicaciones específicas como el lanzado, concretos de alto desempeño mecánico, concretos masivos, o para la fabricación de elementos estructurales como los postensados y pretensados. Sin embargo, el estudio de estos aditivos dio respuesta a problemas puntuales de aplicación de los concretos -como los mencionados anteriormente-, mediante la comprensión de las reacciones generadas entre las cadenas poliméricas y el CPO.

El uso de aditivos químicos para modificar las propiedades reológicas de concretos a base de CPO sigue siendo ampliamente estudiado desde varias perspectivas como la fluidez, viscosidad, etc., inclusive otros más específicos como la compatibilidad.

2.5 Uso de aditivos plastificantes en matrices geopoliméricas

Los geopolímeros por naturaleza poseen una fluidez que se considera baja. Esto se debe a la formación -y probablemente entrecruzamientos- de las cadenas poliméricas generadas en el proceso de sintetización; adicionalmente, algunos activadores alcalinos como el silicato de sodio, que intrínsecamente son viscosos, le transfieren esta propiedad a la mezcla. Lo anterior, hace que el geopolímero, luego del proceso de sintetización, sea viscoso y menos fluido; con lo cual, es necesario utilizar un aditivo que permita modificar dichas propiedades, confiriéndole la propiedad autocompactable -en términos de fluidez-. Sin embargo, es poca o escasa la información referente al uso de aditivos en matrices geopoliméricas. Por tal razón, en esta sección se abordará el uso de los plastificantes en matrices geopoliméricas, como aporte en la sintetización de los geopolímeros.

(Nematollahi & Sanjayan, 2014) determinaron en sus estudios que los plastificantes a base de naftalenos poseen afinidad o compatibilidad con los geopolímeros a base de CV activadas con un solo componente, NaOH con 8M de concentración molar, esto a razón que la fluidez incrementa al 136% respecto a la referencia sin uso de plastificantes. Dicha afinidad la determina estableciendo la no

variabilidad de la resistencia a la compresión del geopolímero con aditivo, respecto al de referencia.

Los geopolímeros activados con Na_2SiO_3 y NaOH (módulo = 2.5 = $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$, misma concentración molar del NaOH), y con el uso de aditivos de diferente base policarboxilato, naftaleno y melamina, presenta incrementos del 39-45%, 6-8% y decrementos del 3%, respectivamente. Sin embargo, la resistencia a la compresión tuvo una reducción entre el 15-29% con policarboxilatos, 42-51% con naftalenos y 43% con melaminas respecto al de referencia sin aditivo.

La utilización de aditivos superplastificante base policarboxilato, genera una dispersión de las partículas, en mezclas binarias y cuaternarias -base CPO y materiales cementantes suplementarios-, proporcionando mayor trabajabilidad en la mezcla y una mejor hidratación de estas, así lo comentan (Gómez-Zamorano et al., 2015). Lo anterior, con una relación L/S de 0.4, la adición de 0.3% de aditivo y sin el uso de activadores alcalinos.

(Carabba et al., 2016) reportaron que los aditivos a base de policarboxilatos son más efectivos en matrices geopoliméricas en términos de trabajabilidad, comparados con los lignosulfonatos y naftalenos. Ellos sugieren que esto se debe a que estos aditivos son más estables; en consecuencia, que no interfieren en las propiedades mecánicas del geopolímero, considerando una adición de 1% en masa de del precursor.

Más adelante (Laskar & Talukdar, 2018) estudiaron la influencia de la adición de 0.5, 1.5 y 3% de superplastificante base policarboxilato en la fluidez y tiempos

de fraguado de geopolímeros de escoria y ceniza volante -70% y 30% respectivamente- activados con NaOH con diferentes concentraciones molares de 8, 10, 12 y 14M. Ellos evidencian en sus resultados una relación indirecta entre la molaridad del activador y la fluidez con los tiempos de fraguado; es decir, al incrementarse la molaridad del activador disminuye la fluidez y consecuentemente los tiempos de fraguado; estos resultados son semejantes a los reportados por (Samantasinghar & Singh, 2019). Explican adicionalmente que la pasta se vuelve más viscosa y por ende disminuye su trabajabilidad. Consecuentemente reportan que, a mayor contenido de aditivo, la resistencia a la compresión se ve afectada considerablemente.

2.6 Ataque químico a matrices geopoliméricas con sulfato de sodio

Es conveniente sintetizar un material cementante que sea sustentable a mediano y largo plazo, pudiendo así ser durable en el tiempo. Parte de ello son las investigaciones -referentes a durabilidad- realizadas a los concretos geopoliméricos de diferente precursor. Dichas investigaciones están orientadas en determinar propiedades físicas, químicas o al estudio del comportamiento de estos concretos en diferentes ambientes agresivos; dentro de los cuales están el ataque químico, ciclos de hielo-deshielo, etc.

Una de las evaluaciones que demostraron un desempeño prometedor de los concretos geopoliméricos basados en CPO, CV y ceniza de palma de aciete, ante

el ataque de sulfatos, es la desarrollada por (Rafique Bhutta et al., 2014). Estos autores mediante una evaluación de 18 meses, determinaron que visualmente los especímenes no evidenciaron un deterioro; sin embargo, estos sufrieron una pérdida de masa aproximadamente del 4%. Conjuntamente determinaron que, durante este período, el concreto geopolimérico no sufrió afectación en la resistencia a la compresión, más bien, presentó un incremento del 25% en la resistencia. Lo anterior, promovido por la estabilidad química de los entrecruzamientos de las cadenas poliméricas generadas, y al no presentarse cambios en la microestructura luego de la inmersión en la solución.

(Kwasny et al., 2018) desarrollaron morteros geopoliméricos a base de arcillas calcinadas ricas en caolinitas; estos fueron sometidos a pruebas de durabilidad, simulando ambientes agresivos de sulfato de sodio. Ellos determinaron que los geopolímeros a base de estos precursores, tienen mejor resistencia al deterioro causado por estos ambientes, comparados con morteros a base de CPO; adicionalmente, demuestran que no presentan cambios en la microestructura. Dentro del análisis, comentan que el geopolímero presentó una ganancia de masa debido a la absorción de este, y posterior pérdida de masa que lo atribuyen a la lixiviación de los álcalis. Referente a los cambios de longitud medidos, sugieren una estabilidad de los geopolímeros, esto debido a los cambios relativamente pequeños que presentan; sin embargo, estas variaciones las vinculan con las fluctuaciones del pH de la solución.

2.7 Retos de la ciencia

La consecución de un material cementante es uno de los grandes retos para la ciencia, esto se debe no solo a la baja cantidad de materia prima existente para su desarrollo -desechos industriales-, sino también, a la estandarización de los procesos de sintetización y aplicación tecnológica como lo explica (Provis, 2018). Por lo anterior, no se puede decir que los cementantes alternativos a base de estos materiales con los que se cuenta, serán sustitutos del cementante comercial.

Desde el punto vista ambiental, la utilización de los desechos industriales en matrices cementantes también se considera un desafío para la ciencia, esto con la premisa de darles una disposición final, dando una parte a la solución al problema de la contaminación que se genera a raíz de ellos; así lo explica (Gomez Zamorano, 2015), en su estudio sobre la incorporación de dichos materiales, como sustitutos parciales o adiciones minerales activas e inactivas, del CPO y concreto.

Las condiciones ambientales, la trabajabilidad de la mezcla y sobre todo la tecnología en la aplicabilidad siguen siendo de interés científico debido a que gran parte de las investigaciones realizadas, son producciones bajo condiciones de laboratorio -controladas-. Sin embargo, la realidad de las construcciones implica metodologías estandarizadas que permitan la puesta en práctica de una manera eficaz, segura y que prometa resultados satisfactorios.

La síntesis de un cementante alternativo implica un iniciar de cero, esto con la premisa que cada cementante alternativo sintetizado tiene un proceso, diseño, materia prima, condiciones ambientales, aplicación, etc.; información que puede

servir como un punto de partida, pero la replicabilidad de los procesos arroja resultados muy distantes de los reportados por investigadores. Lo anterior a causa de la exclusividad entorno a cada cementante alternativo, partiendo principalmente desde la materia prima.

Autores como (Sam & Deepa, 2018), (Zhuang et al., 2016), (Li et al., 2019), (Cao et al., 2018), (Zannerni et al., 2020), (Nath et al., 2015), (Part et al., 2016), (Gülşan et al., 2019), (Sam & Deepa, 2018), (Yazdi et al., 2018) mencionan como influyen estos parámetros en la consecución de diferentes cementantes con enfoques diferentes, lo que asintóticamente lleva a sugerir una complicación en el desarrollo de estos fuera de las condiciones controladas de un laboratorio.

2.7.1 Factores que influyen en las propiedades de los geopolímeros

Existen factores importantes de considerar para la sintetización de un cementante alternativo, factores como el tiempo de mezcla, tipos de activadores, tiempos de curado, temperaturas de curado, concentraciones, entre otros que como lo mencionan (Á. Palomo & Fernández-Jiménez, 2007), (Rendón Belmonte et al., 2015), (Kim et al., 2006), (Zaetang et al., 2019), (Provis, 2018), (Ma et al., 2018). Estos factores condicionan irrefutablemente no solo la sintetización sino también, las propiedades en estado fresco y endurecido del cementante tanto a edades tempranas como a edades tardías y, consecuentemente, su durabilidad.

2.7.1.1 Condiciones ambientales

La humedad relativa y la temperatura del ambiente, de acuerdo a (Criado et al., 2005) si no son controladas, pueden causar reducción de los niveles de pH y, por tanto, la velocidad de activación de las cenizas y la evolución de la resistencia mecánica se ralentizan notablemente. (Soutsos et al., 2016) explica la importancia de controlar las condiciones ambientales durante el tiempo transcurrido entre el mezclado y el inicio del curado en horno.

Este período durante el cual tiene lugar el proceso de disolución y gelificación de las especies de aluminosilicatos, es predominante en la formación de las especies. Por estas razones, las condiciones ambientales deben mantenerse fijas entre los 20-23°C de temperatura y una humedad relativa del 50%. Lo anterior, refleja las condiciones de trabajo en laboratorio, en las diferentes investigaciones realizadas.

2.7.1.2 Tiempos de mezclado

Algunos autores coinciden en que los tiempos de mezclado de los geopolímeros está en un rango de 5-15min. Este proceso implica la mezcla inicial del precursor con los activadores en los primeros 5min a velocidad baja, un raspado en las paredes internas del tazón para retirar el material adherido y reposo en 3min, y por último un remezclado del material por otros 2min a velocidad media. Sin embargo, (Soutsos et al., 2016) utilizan una mezcla de los activadores de 9min en

morteros geopoliméricos. (Xie et al., 2019) dieron 2min de mezclado de los activadores en las mezclas de concreto geopolimérico, adicionales a los 10min iniciales de mezclado de otros materiales. (Á. Palomo & Fernández-Jiménez, 2007) mezclaron por 2min adicionales los activadores con el resto de la mezcla, previamente amasada por 3min.

Con base a lo anterior, se puede inferir que, para muchos autores, el aumentar el tiempo de mezclado de los precursores con los activadores, establece una mejor hidratación de las partículas, permitiendo de esta manera, una mayor disolución de las especies y consecuentemente, la formación de mayor cantidad cadenas poliméricas. Por otra parte, se puede establecer que no existe un proceso de mezclado o de diseño para este tipo de materiales activados alcalinamente. Lo anterior, se debe a que existen algunas limitantes como el tipo de precursor y evidentemente, su composición química. Por tales motivos, la optimización de las mezclas debe llevarse a cabo para cada nuevo precursor o mezcla de los mismos (Provis, 2018).

2.7.1.3 Tiempos y temperaturas de curado

Acorde a las investigaciones realizadas, se utiliza el curado a determinada temperatura y tiempo para incrementan o aceleran el proceso de geopolimerización; es decir, luego de la gelación de las especies, promover un mayor número y de una manera más rápidas. Lo anterior con la finalidad de obtener prestaciones mecánicas a edades muy tempranas, por ejemplo, a un día de fabricación.

Estas temperaturas y tiempos de curado oscilan entre los 40-120°C y de 24-72h, respectivamente. (Yliniemi et al., 2020) colocaron sus muestras de lana mineral activada por álcalis a curar a 40°C por 24h, obteniendo resistencias a la compresión de 20-26MPa, en un día. Por otra parte (Xie et al., 2019), utilizaron un curado a 80°C por 24h de su concreto geopolimérico, obteniendo resistencias de 25-80MPa, según el tipo de mezcla.

Otros autores como (Mehta et al., 2017) al evaluar su concreto geopolimérico consideraron, este factor, utilizando temperaturas de curado de 60-90°C por 24h. Esto con diferentes concentraciones molares y contenidos de CPO, para lo cual obtuvieron resistencias a la compresión entre 48-64MPa. De la misma manera, (Á. Palomo & Fernández-Jiménez, 2007) evaluaron sus probetas de concreto a temperaturas de 40-120°C por 20h con diferentes concentraciones molares y dosificaciones de los materiales; obteniendo así resistencias entre 45-60MPa.

En consecuencia, el incremento de la temperatura, por lo general, incrementa el desempeño mecánico de los concretos geopoliméricos. Sin embargo, (Á. Palomo & Fernández-Jiménez, 2007) explican que la temperatura y el tiempo de curado tienen una relación inversa; es decir, a mayor temperatura, menor es el tiempo de curado y viceversa.

2.7.1.4 Módulo de activadores

La relación de adición de los activadores alcalinos, promueve cambios sustanciales tanto en estado fresco, como en el desempeño final de geopolímero (Chowdhury et al., 2020). De otra manera, explica que un incremento en el módulo NaOH/Na₂SiO₃, permite un incremento en el revenimiento de la mezcla; sin embargo, este mismo incremento provoca una disminución en la resistencia a la compresión.

(Reddy Bellum et al., 2019) establecen que el módulo Na₂SiO₃/NaOH debe oscilar entre 2-2.5 con lo cual se logra obtener resistencias a la compresión del concreto geopolimérico de hasta 34MPa. Al igual que ellos, (Xie et al., 2019), (Najamuddin et al., 2019), (Nasir et al., 2019), entre otros utilizaron este módulo comprendido en los mismos rangos, incluso, hasta 2.75. Con ello, llegaron a obtener resistencias en sus mezclas por encima de los 36MPa; claro está, que utilizaron también otros factores como las concentraciones molares del NaOH, diferente tipo de precursores, etc.

Sin embargo, la literatura establece que, manteniendo el módulo de los activadores en estos rangos, se podrá obtener una prestación óptima del geopolímero. En otras palabras, en el proceso de geopolimerización, habrá una mejor disolución del precursor y condensación de las especies, para formar las cadenas poliméricas.

2.7.1.5 Relación líquido/cementante (L/S)

Si bien es cierto, el agua es fundamental en la disolución de los activadores alcalinos; sin embargo, la presencia de esta en exceso genera problemas en la matriz resultante del geopolímero. Lo anterior, influye en la porosidad como consecuencia de la evaporación del agua, lo que se traduce en una disminución de la resistencia a la compresión. La influencia de este factor es de conocimiento general en el ámbito de la construcción; sin embargo, en matrices geopoliméricas este efecto es similar al de los concretos y cementos comunes del mercado.

(Xie et al., 2019) y otros autores, establecen que la relación L/S tiene efectos en el revenimiento y la resistencia a la compresión; siendo que, a mayor L/S, incrementa el revenimiento, pero decrece la resistencia a la compresión, y viceversa. Por lo cual, muchos autores establecen este parámetro entre 0.3 y 0.5; lo que, determina si una mezcla es fluida o seca.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Durante el proceso de experimentación se plantearon tres fases para la consecución de los productos. Una primera fase denominada caracterización de los materiales, una segunda como ensayos preliminares y finalmente una tercera de ensayos finales.

En la primera fase mediante técnicas de análisis microestructural y ensayos de caracterización física, se determinaron las características de los materiales que forman parte del geopolímero. En la segunda fase, se establecieron las proporciones de mezcla y, con base a experimentaciones reportadas en la literatura, se fabricaron probetas del geopolímero a fin de constatar lo estipulado previamente mediante pruebas de resistencia a la compresión.

Por último, en la tercera fase, se realizaron probetas del geopolímero, las cuales fueron sometidos a pruebas de resistencia mecánica, durabilidad y análisis microestructurales. Cada una de estas fases experimentales no se limitaron por un tiempo, sino más bien por la obtención de resultados verificables y confiables.

3.1 Fase 1 - Caracterización de los materiales

El material obtenido de la carboeléctrica, se cribó por la malla con aberturas de $74\mu\text{m}$ (No. 200), para separar la ceniza de fondo (CF) e inquemados de la ceniza volante (CV). Para lo anterior, se utilizó un agitador mecánico Rotap 2600. Esto en función de lo comentado por (Huaquisto Cáceres & Belizario Quispe, 2018), que el tamaño promedio de partícula del precursor debe ser menor a los $40\mu\text{m}$, para tener una reactividad considerable. En otras palabras, su hidratación será más rápida y por ende la disolución de las especies.

La caracterización de la CV se realizó mediante la distribución de tamaño de partícula (DTP), la difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX), análisis termogravimétrico (TGA/DTA) y microscopía electrónica de barrido (MEB) aunado con la espectroscopía de energía dispersiva (EDS).

La distribución del tamaño de partícula (DTP), se realizó mediante un Microtrack modelo S3500, la densidad de la CV se determinó con ayuda del Multipicnometer true density analyzer. Para determinar el área superficial de la CV, se utilizó el método desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller (BET), el cual se basa en la adsorción de un gas inerte, en este caso N_2 , a una temperatura de 77K.

El análisis composicional se obtuvo usando la técnica de DRX con un equipo Panalytical, modelo EMYREAM. Mediante esta técnica se obtuvo la intensidad de difracción de los rayos X, característicos de cada compuesto, entre el ángulo de incidencia 2θ de 10° y 70° . El estudio fue realizado en una pastilla de la CV, apisonándola levemente en el porta muestras. El software del instrumento arroja

como resultado un difractograma; el cual es posteriormente procesado para la identificación de los picos a determinado ángulo 2θ .

El análisis elemental se obtuvo mediante el FRX Panalytical modelo ϵ 3-XL el cual arrojó datos que, mediante un software del equipo, se identificaron los elementos presentes en la CV. Este proceso se lo aplicó a la muestra de CV mezclada previamente con cera inerte en una relación de 1:10; es decir, 1g de cera para 10g de CV, esto con el fin de mantener unida al material.

Los resultados de las técnicas FRX y DRX -determinantes en la identificación de características- se los relaciona como la “huella digital” de un material. En ellos se marca la diferencia entre cada una de las CV producidas en el mundo, dándoles su exclusividad y edición limitada por así mencionarlo.

Se obtuvieron imágenes de la morfología y mapeo elemental de la CV, con la ayuda de un MEB/EDS Jeol modelo JSM-6510LV. La muestra de la CV se preparó o acondicionó previo a su ingreso a la cámara de vacío -condición de análisis- que posee el MEB/EDS. Las imágenes obtenidas presentan una aproximación entre 1000x y 2000x.

La termogravimetría TGA/DTA se realizó con un analizador térmico simultáneo PerkinElmer STA 6000 donde se obtuvieron datos cada 10°C entre los 30°C y 1000°C . De este análisis se obtuvo la curva de descomposición térmica o termograma donde se pueden identificar las posibles pérdidas de masa de material. Conjuntamente se estableció un análisis diferencial de temperatura DTA para poder

evidenciar picos característicos de ciertos procesos que pudieren ocurrir a determinadas temperaturas.

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se realizó con ayuda de un IRTracer-100 SHIMADZU obteniendo 32 escaneos con aproximación 4cm^{-1} en longitudes de onda entre 400 y 4000cm^{-1} a la CV y a los plastificantes que se utilizarían en el desarrollo del geopolímero, para determinar los grupos funcionales presentes y que pudieren causar algún cambio en la matriz del geopolímero.

3.2 Fase 2 – Ensayos preliminares

3.2.1 Mezcla base o de referencia (RF)

Para obtener la pasta base o mezcla de referencia (RF) se estableció fijar las diferentes variables que confluyen en el desarrollo del geopolímero, esto a fin de establecer las cantidades de sus diferentes componentes. Lo anterior, considerando que la RF estará compuesta inicialmente por el precursor y los activadores.

Para establecer los porcentajes de la RF, se consideraron las siguientes variables: la relación líquido/sólido, porcentajes de activadores alcalinos (hidróxido de sodio y silicato de sodio), concentración molar del hidróxido de sodio, temperatura de curado y el tiempo de curado. Luego el tipo y porcentaje de aditivo superfluidificante, tiempo de mezclado y el tiempo de precurado a condiciones ambientales.

Las mezclas se realizaron con ayuda de un mezclador mecánico KitchenAid, mediante el siguiente proceso tomando como base, lo reportado por (Á. Palomo & Fernández-Jiménez, 2007). Por lo que se preparó el NaOH 24h antes la realización de las mezclas del geopolímero, según la tabla 1. Luego, se mezclaron inicialmente los activadores alcalinos (reacción exotérmica), Na₂SiO₃ y NaOH, durante 2min a velocidad baja; este último, según sea la concentración molar requerida. Al finalizar los 2 minutos, se adicionó el precursor manteniendo el mezclado a velocidad baja durante 1½min, la cual previamente fue secada hasta peso constante durante al menos 24h a 110 ± 5°C y enfriada a temperatura ambiente. Posterior a ello se detiene el proceso, se raspa el material adherido en las paredes del tazón en 15seg, y se continuó la mezcla a velocidad media durante 1¼min. Al finalizar, se moldearon probetas cúbicas de 25,4mm de arista. Las probetas se mantuvieron en precurado, a temperatura ambiente de 25°C durante 2h, y posteriormente fueron sometidas a curado por temperatura en horno por 24h a 60°C.

Tabla 1 Cantidades del activador (hidróxido de sodio), en función de la concentración molar

Masa (g) de los componentes de activador			
Componente	Concentración molar del NaOH		
	7M	10M	12M
NaOH	10,07	14,39	17,27
Agua	36	36	36

(D. Hardjito & Rangan, 2005) (Rangan, 2008) (Mathew & Joseph, 2017) (Cheung et al., 2018) sugieren que la relación líquido/sólido (L/S), en las mezclas geopoliméricas oscilan aproximadamente entre 0.2 y 0.5. Lo anterior sugiere una mezcla muy seca a una mezcla fluida; es decir, que demande más esfuerzo en la

manipulación y probablemente con resistencia alta, o que demande muy poco esfuerzo en la manipulación y probablemente con resistencia baja respectivamente.

Con base a lo anterior, se fabricaron probetas con dos relaciones L/S, 0.4 y 0.5, estas probetas incluían 300g de CV y porcentajes de activadores alcalinos mostrados en la tabla 2. Los porcentajes de activadores y las concentraciones molares del NaOH, se establecieron en esos valores con la finalidad de evaluar durante el proceso, la influencia de estos en el desempeño del geopolímero, como ha reportado en la literatura.

Posterior a ello, se fabricaron probetas con diferente concentración molar del activador alcalino NaOH de 7M, 10M y 12M, manteniendo la misma relación L/S, como se muestra en la tabla 3.

Tabla 2 Porcentaje de Activador Alcalino respecto a la Molaridad del NaOH y las relaciones L/S

Porcentaje de Activador Alcalino respecto a la Concentración Molar de NaOH y L/S = 0.5 y 0.4			
Activador	7M	10M	12M
NaOH	40%	40%	40%
Na ₂ SiO ₃	60%	60%	60%

(Fernández-Jimenez et al., 2005) (Abdullah et al., 2011) sugieren que el desempeño del geopolímero tiene estrecha relación con el tipo de activador alcalino y su concentración molar, además que el NaOH presta una mejor disolución de enlaces en el precursor.

Según lo reporta (Abdullah et al., 2011) en su estudio, esta concentración molar de 12M, confiere mayor resistencia a la compresión; es decir, genera una mejor disolución de enlaces para promover mayor cantidad de monómeros en el proceso de geopolimerización. Para este caso, la concentración molar no conllevó a generar eflorescencias en el geopolímero desarrollado, la cual es causada por el exceso de activador.

Por otra parte, (Abdullah et al., 2011) (Hadi et al., 2018) reportan que los geopolímeros presentan mejor desempeño mecánico cuando el módulo de los activadores alcalinos Na_2SiO_3 (Si) / NaOH (H) Si/H se encuentra entre 2.0 y 2.5.

Con base a lo anterior, el geopolímero desarrollado se obtuvo con las siguientes proporciones de mezcla del geopolímero, como se muestran en la tabla 3. De la misma manera, se establecieron los demás factores que intervienen en el proceso de síntesis del geopolímero, como se muestra en la tabla 4; esto en función, de los antecedentes presentados por autores en la literatura.

Tabla 3 Dosificación del Geopolímero

Componentes del Geopolímero Desarrollado						
CV (g)	L/S	Molaridad NaOH	% Activadores		Módulo	
			NaOH (H)	Na_2SiO_3 (Si)	H/Si	Si/H
300	0.4	12M	30%	70%	0,43	2,33

Tabla 4 Factores que afectan el desarrollo del Geopolímero

Factores que intervienen en el Desarrollo del geopolímero					
Humedad ambiente	Temperatura ambiente	Tiempo de mezcla	Tiempo de Precurado	Temperatura de curado	Tiempo de curado
50%	20 ± 3 °C	10min	2h	60°C	24h

Establecidas las porciones de componentes del RF, se fabricaron geopolímeros adicionando porcentajes de aditivo de 1 al 7% -en masa del precursor- según su base química, lo anterior para establecer una probable afectación de estos al geopolímero. Los aditivos superfluidificantes y fluidificantes utilizados son a base de naftalenos (N), policarboxilatos (P) y lignosulfonatos (L) respectivamente.

Se determinó la fluidez del geopolímero desarrollado y la de este con las adiciones respectivas de aditivo con base la metodología estipulada en la norma (ASTM C 1437) -considerando el anillo cónico establecido en la norma (ASTM C 191) por las cantidades de mezcla-.

Este procedimiento indica que el material debe ser colocado en el cono - sobre de la meza de flujo previamente limpios- luego de ser mezclado; llenar el cono en dos capas y apisonar 20 veces con un compactador. Posteriormente se deja caer la mesa flujo 25 veces en 15s, luego de levantar el anillo para luego medir esta fluidez del material. (Nematollahi & Sanjayan, 2014) obtuvieron un asentamiento relativo mediante la siguiente relación de igualdad (ecuación 1) y utilizando la metodología antes mencionada:

$$\gamma_p = \left(\frac{d}{d_0} \right)^2 - 1$$

Ec. 1

Donde:

γ_p : es el asentamiento relativo,

d: diámetro del final de la mezcla

d_0 : diámetro inicial o inferior del anillo

Consecuentemente con estas adiciones se determinó una probable afinidad del geopolímero hacia determinado tipo de aditivo, como lo mencionan (Nematollahi & Sanjayan, 2014) (Carabba et al., 2016). Lo anterior se debe a que estos aditivos fueron fabricados para dar fluidez a concretos a base de CPO más no para geopolímeros.

Finalmente se fabricaron probetas del geopolímero adicionado un solo porcentaje para cada aditivo de lignosulfonato, de policarboxilato y de naftaleno, para luego ser sometidas a ensayos de compresión. La selección del porcentaje del aditivo se consideró según su desempeño en la etapa anterior y a la exudación que presentó el geopolímero con porcentajes superiores al punto de saturación.

3.3 Fase 3 – Ensayos finales

Se evaluaron los cambios en la resistencia a la compresión del geopolímero, fabricando especímenes con los valores previamente establecidos en la fase anterior, con y sin la incorporación de aditivos a base de P, N y L. Las muestras fueron analizadas en la microestructura mediante las técnicas de MEB, DRX, FTIR y TGA/DTA a diferentes edades, para determinar una probable formación compuestos o cambios de fase durante el proceso de hidratación del geopolímero. Lo anterior mediante pulverizaron con ayuda de un molino Herzog por 2min -luego de detener el proceso de hidratación con alcohol isopropílico durante 3 días y

secado en horno a 40°C por 24h- para obtener muestras para los análisis microestructurales antes mencionados

Adicionalmente, se fabricaron especímenes cúbicos -de 1in de arista- y prismáticos de 1in de sección transversal y 11 ¼ in de longitud (ASTM C 490) del geopolímero desarrollado con y sin aditivos. Estas probetas fueron inducidas a degradación por ataque químico -sulfato de sodio Na₂SO₄-, según el procedimiento establecido en la (ASTM C 1012).

Las probetas se sumergieron en una solución de Na₂SO₄ con una concentración del 5% en masa del solvente, durante un período de evaluación de 8 semanas, esto incluye un cambio de la solución según el valor del pH de esta; dicho valor debe oscilar entre 6 y 8 inicialmente.

Las mediciones se realizaron cada semana hasta completar las ocho semanas consecutivas, luego de este período de tiempo se debe hacer la evaluación en la semana 13 y 15; finalmente se deben realizar otras mediciones a 6, 9 y 12 meses. Estas tres últimas mediciones serán trabajos futuros.

Las probetas se mantuvieron en la solución hasta momentos antes de realizar la medición del cambio de longitud. Para ello la especificación (ASTM C 490) estipula el equipo adecuado para la medición que consta de un comparador estándar de longitud y un deformímetro. Para la medición de cada espécimen, se quitó el excedente de solución en los pines de sus extremos, se ajusta el equipo con el comparador y se toma la medida de cada espécimen.

Luego de medir los especímenes, estos fueron regresados a la solución para su próxima medición. El proceso se repitió hasta completar las lecturas de cada muestra -6 especímenes-; obteniendo un promedio de datos de las muestras, en cada fecha de medición.

Se determinaron las variaciones de masa en el geopolímero -probetas cúbicas- con ayuda de una balanza OHAUS Explorer EX224 de 0.0001g de sensibilidad; estas probetas mencionadas, se pesaron después de ser extraídas de la solución -quitando previamente la solución excedente en la superficie- para luego ser sumergidas nuevamente hasta su próxima medición. De la misma manera, se obtuvo un promedio de las mediciones de cada muestra -3 especímenes- y se cuantificó la variación de la masa.

Luego de la medición de variación de masa -en la edad correspondiente-, las probetas cúbicas se sometieron a pruebas de compresión siguiendo procedimiento de ensayo estipulado en la (ASTM C 109). Posteriormente, los residuos del ensayo de compresión se pulverizaron con ayuda de un molino Herzog por 2min -luego de detener el proceso de hidratación con alcohol isopropílico durante 3 días y secado en horno a 40°C por 24h-; todo esto, para obtener muestras para los análisis microestructurales antes mencionados.

4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y PRODUCTOS

En este capítulo se abordarán los resultados de cada una de las fases durante el desarrollo del geopolímero, desde su caracterización hasta los productos obtenidos luego de los diferentes ensayos y/o pruebas; generando así, un breve análisis y discusión de los mismos.

4.1 Fase 1 - Caracterización de los materiales

De la distribución del tamaño de partícula (DTP), se determinó que la CV posee un tamaño promedio de **29.71 μm** como se muestra en la figura 5. De la misma forma, se muestra el valor de densidad de la CV de **2.095g/cm³**.

Este tamaño de partícula, según (Huaquisto Cáceres & Belizario Quispe, 2018) es más reactivo; es decir, tiene una mejor disolución de los precursores, esto se debe a que ellos sugieren que la CV debe tener un tamaño de partícula inferior a los 40 μm . Lo anterior, aunado a un área superficial de **2.9467m²/g** determinada por un análisis BET; en otras palabras, sugiere que la CV posee un área superficial grande, lo cual le permite mayor y más rápida hidratación, consecuentemente.

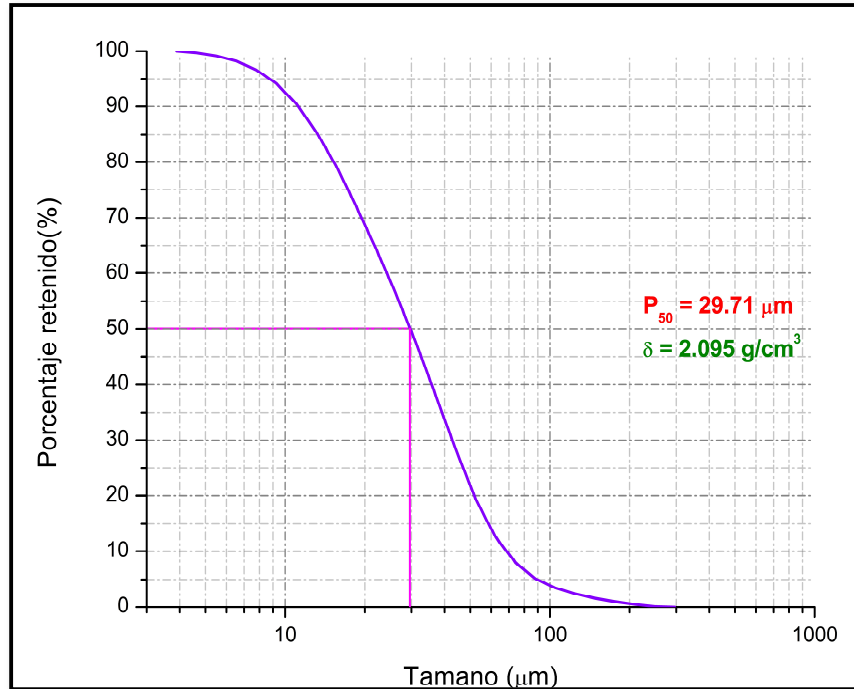


Figura 5 Distribución de tamaño de partícula DTP y Densidad DS de la CV.

En el análisis de DRX (figura 6), se identifican compuestos de óxido de silicio, aluminosilicatos, poca presencia de óxido de calcio y un halo entre los 14° y 34° de ángulo 2θ correspondiente a ciertas fases que no poseen un arreglo estructural o fase vítrea; es decir, se conforma de una parte amorfa.

Los compuestos de óxido de silicio presente en los 26° de ángulo 2θ y gran presencia de este con menores intensidades en los ángulos 21° , 36° , 38° , 40° , 41° , 46° , 54° , 61° , 68° , consecuentemente en otros planos que poseen un arreglo estructural, así lo identifican autores como (Rendón Belmonte et al., 2015). Los compuestos de aluminosilicatos cuentan con intensidades bajas en los ángulos 16° , 26° , 32° , 34° , 36° , 39° , 42° , 50° , 60° , 65° .

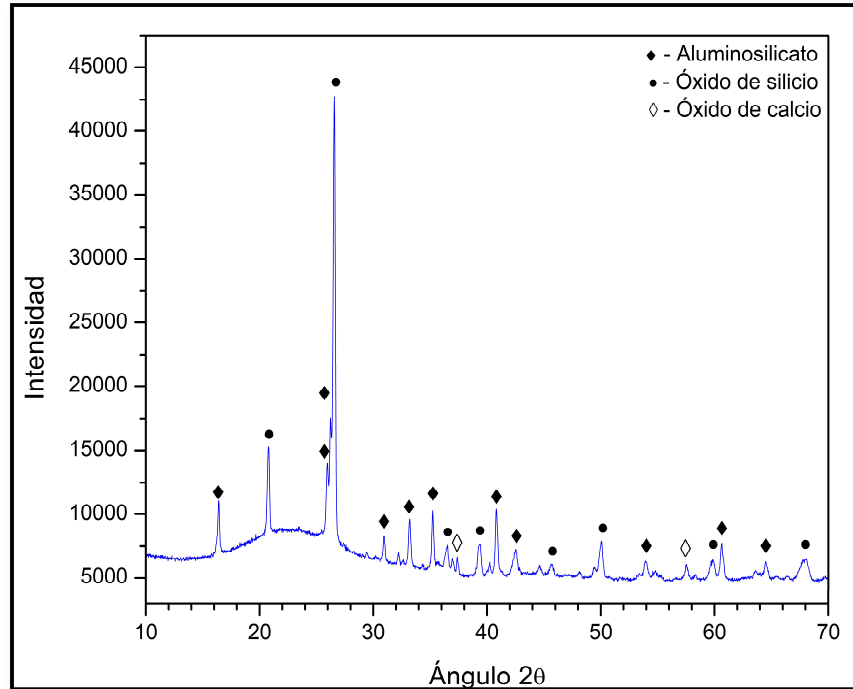


Figura 6 Difractograma de Rayos X - DRX de la CV

En el análisis elemental se obtuvieron los elementos presentes en la CV, en su forma estable. Estos elementos se muestran en la tabla 5, con lo que se establece que la CV posee un alto contenido de SiO_2 y menor contenido de Al_2O_3 , esto comparado con lo presentado por autores como (Gunasekera et al., 2019), (Ishwarya et al., 2019), entre otros.

Tabla 5 Composición química mediante Fluorescencia de Rayos X – FRX de la CV

Elemento	SiO_2	Al_2O_3	SO_3	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	Na_2O	Total
Porcentaje (%)	72.5	10.6	0.5	1.4	2.9	1.5	9.1	0.6	99.1

Mediante la especificación (ASTM C 618), se comprobó que la CV utilizada corresponde a una designación tipo F, como se muestra en la tabla 6. Lo anterior con base al análisis mineralógico y químico realizado previamente, donde se evidenció que la CV está compuesta por los tres óxidos -estables- característicos en los cementantes dióxido de silicio, trióxido de aluminio y trióxido férrico (tabla 7).

Tabla 6 Requerimientos químicos de la CV (ASTM C 618)

Requerimientos químicos - ASTM C 618				
	Clase			Comparativo CV
	N	F	C	
Dióxido de silicio (SiO ₂) + óxido de aluminio (Al ₂ O ₃) + óxido de hierro (Fe ₂ O ₃), min, %	70,0	70,0	50,0	92,2
Trióxido de azufre (SO ₃), max, %	4,0	5,0	5,0	0,5
Contenido de humedad, max, %	3,0	3,0	3,0	-----
Pérdidas por ignición, max, %	10,0	6,0 ^A	6,0	-----

^AEl uso de puzolana clase F que contenga hasta un 12% de pérdida por ignición puede ser aprobado por el usuario si se ponen a disposición registros o resultados de laboratorio aceptables.

La evaluación comprobó que la suma de los óxidos de silicio, hierro y aluminio da un total de 92.2% y el trióxido de azufre 0.5%. Adicionalmente, la especificación estipula -nota 3- que el porcentaje de óxido de calcio debe ser inferior al 10% en la CV clase F, requerimiento que se cumple con un 2.9%.

La morfología de la CV obtenida mediante el MEB se muestra en la figura 7; donde se aprecian partículas de forma irregular y partículas de forma esférica, esta última, tipo corteza hueca, cáscara vidriosa o tipo de cenosfera, formas típicas de las partículas de la CV. El análisis de energía dispersa o mapeo EDS como se muestra en la figura 8, se evidencian elementos como el hierro, calcio, silicio,

aluminio, entre otros presentes en el material. Las imágenes del MEB (figura 7) y EDS (figura 8), se realizaron con una aproximación de 1000x.

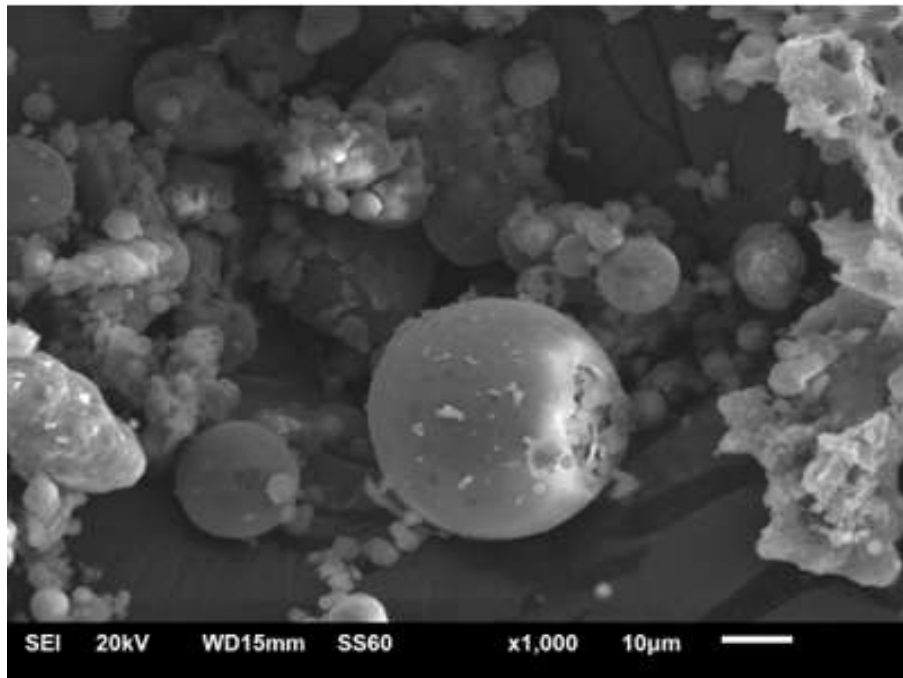


Figura 7 Microscopía Electrónica de Barrido - MEB de la CV

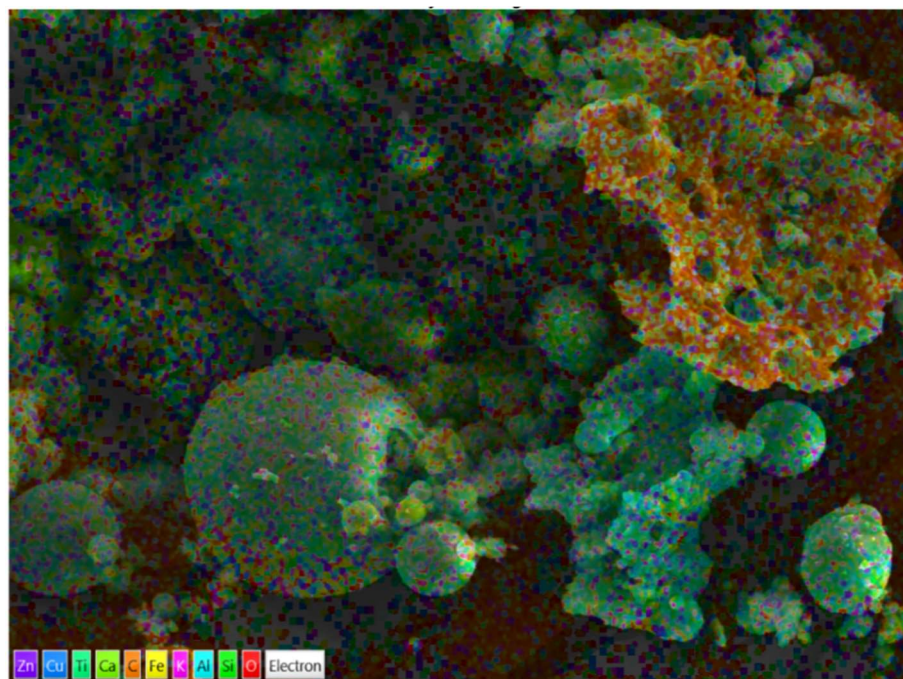


Figura 8 Mapeo elemental por Espectroscopía de Energía Dispersa - EDS de la CV

Mediante el análisis termogravimétrico TGA/DTA se obtuvo la curva de descomposición térmica o termograma (figura 9), donde se identifica una pérdida de masa de material de 1.8g que corresponde a un 8.65% de la masa inicial con el incremento de la temperatura; es decir, que existe una descomposición del material en dos etapas.

La primera descomposición ocurre entre los 100°C y 550°C a la cual se le atribuye al agua libre o débilmente unida (Zuhua Zhang et al., 2014), y la segunda a partir de los 550°C hasta los 950°C; cada una aproximadamente de 0.9g, atribuida al agua estructural en forma de OH⁻ o al carbón existente en la ceniza volante (Zuhua Zhang et al., 2014).

Conjuntamente se estableció un análisis diferencial de temperatura DTA (figura 9) en el cual se evidencia un pico característico a procesos endotérmicos que involucran fusiones de los microcristales formados en el proceso exotérmico inicial, según lo comenta (Skoog et al., 2008), el cual se presenta a los 325°C.

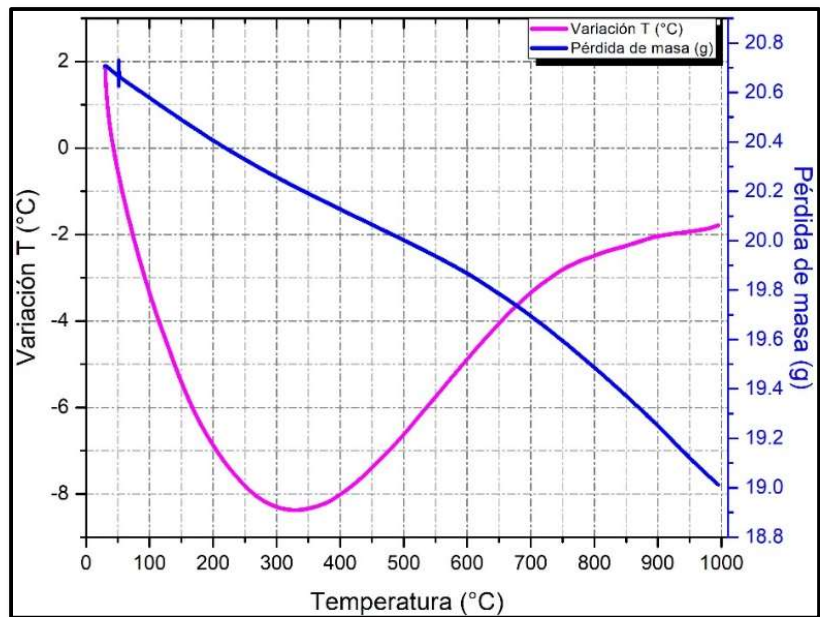


Figura 9 Análisis Termogravimétrico y Diferencial Térmico TGA/DTA de la CV

En la figura 10 se muestran los resultados de la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) de los plastificantes, donde se evidencia un pico de vibración de estiramiento del éter de alquilo C-O-C, el cual aparece entre los números de onda $1140-1110\text{cm}^{-1}$ para L y para N y P -un poco desplazado- los grupos C-C(O)-C entre $1300-1100\text{cm}^{-1}$ como parte de las cadenas laterales que comprenden el enlace éter dialquil; al igual que el grupo C-O en la banda de los 1200 cm^{-1} de los éteres. La banda $3450-3400\text{cm}^{-1}$ correspondiente al grupo OH de los carboxílicos y en la banda de los 2900 cm^{-1} , el grupo perteneciente a los CH de los alcanos, en los $1730-1700\text{ cm}^{-1}$ el grupo C=O.

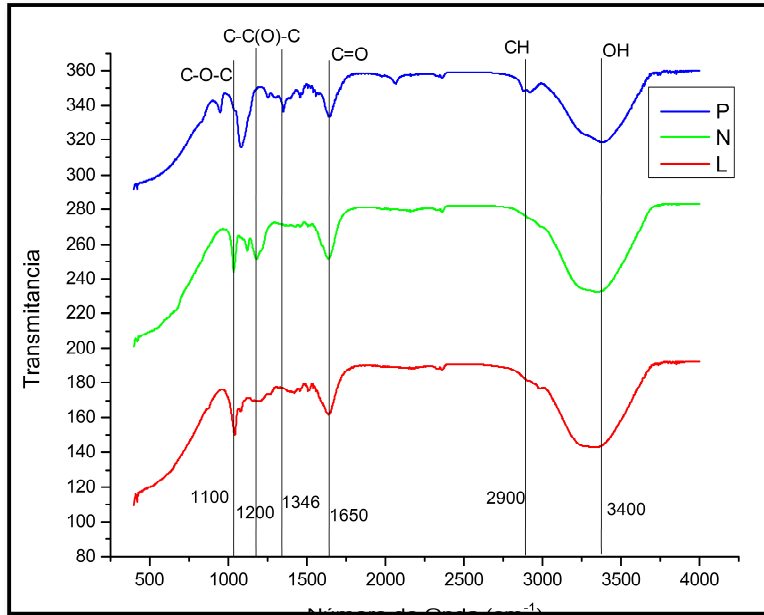


Figura 10 Espectrograma Infrarrojo por transformada de Fourier - FTIR de los plastificantes Policarboxilatos P, Naftaleno N y Lignosulfonato L

Se obtuvo adicionalmente un espectro de la CV (figura 11) en la cual se identificó presencia de cuarzo en una serie de bandas: una alrededor de los 1100 cm^{-1} , una banda doble entre 796-777 cm^{-1} y una banda en 677 cm^{-1} , mismas que también fueron reportadas por (Criado et al., 2007) e (Ismail et al., 2014) como aquella que proporciona información sobre el grado de cristalinidad de una muestra.

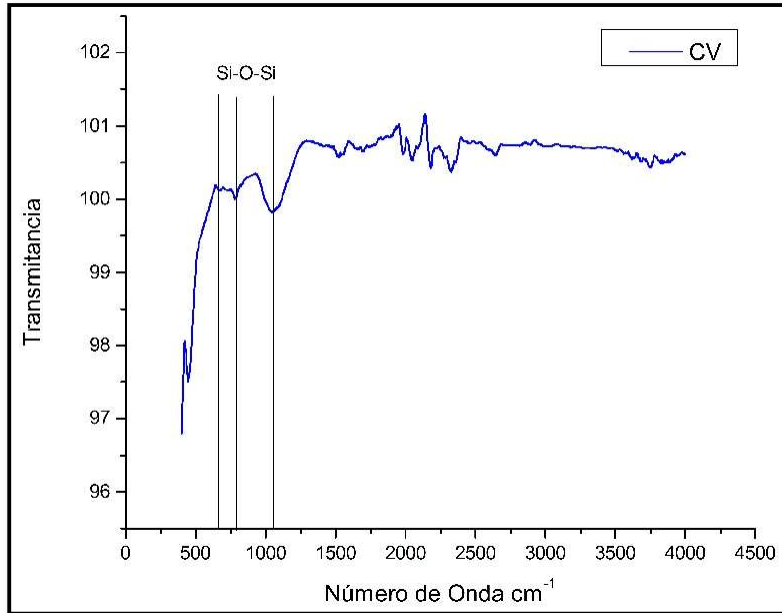


Figura 11 Espectrograma Infrarrojo por transformada de Fourier - FTIR de la CV

4.2 Fase 2 – Ensayos preliminares

4.2.1 Mezcla base o de referencia

Posterior al proceso de mezclado, mencionado anteriormente, las probetas fabricadas con relaciones L/S de 0.5 y 0.4, fueron sometidas a pruebas de resistencia a la compresión a los 3, 7 y 28d. De este ensayo se evidenció que, la relación L/S que proporcionaba mejor respuesta al sistema es de 0.4, por cuanto se fijó esa variable con ese valor; puesto que, desarrollo resistencia a la compresión de 20MPa aproximadamente como se muestra en la figura 12.

La mezcla realizada con la relación L/S = 0.5, poseía una apariencia muy fluida y trabajable, en contraste con la mezcla de relación L/S = 0.4, esta tuvo una

aparición menos fluida o seca; por ende, demandó más esfuerzo para su manipulación y llenado de probetas. Lo anterior sugiere que, al incrementar la cantidad de agua en el sistema, esta provocará una disminución en las capacidades del geopolímero; confirmando lo establecido por (D. Hardjito & Rangan, 2005) (Rangan, 2008) (Mathew & Joseph, 2017) (Cheung et al., 2018).

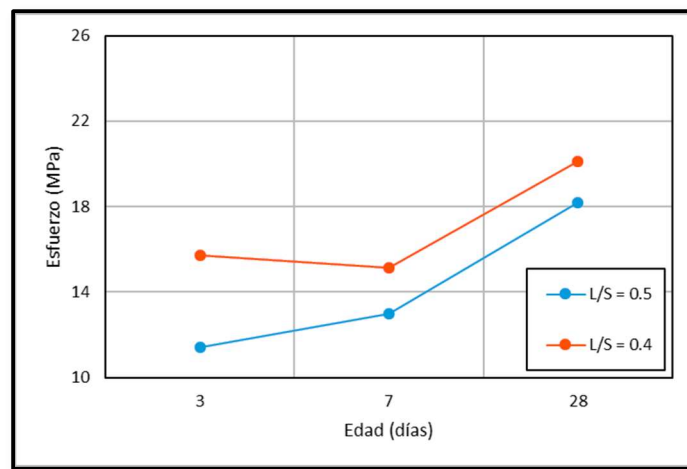


Figura 12 Resistencia a la compresión del geopolímero vs Relación líquido/sólido (L/S)

Más adelante, con la relación L/S estipulada, se fabricaron probetas con 7M, 10M y 12M de concentración molar del NaOH; esto para establecer cuál de ellas, le confiere al geopolímero un mejor desempeño en la resistencia a la compresión. Por ello, luego del proceso de mezclado, estas probetas fabricadas, fueron sometidas a ensayos de resistencia a la compresión a edades de 3, 7 y 28 días.

En la figura 13 se muestran los resultados obtenidos del ensayo de compresión, donde se evidencia que el geopolímero activado con la concentración

molar de 12M del NaOH presentó mejor desempeño. Sin embargo, pese a la tendencia del geopolímero de activado con 10M, se estableció la variable de la concentración molar de NaOH en 12M; esto se debe, a que posteriormente se efectuaron otros ensayos para verificar esta tendencia, como se muestra en la figura 14.

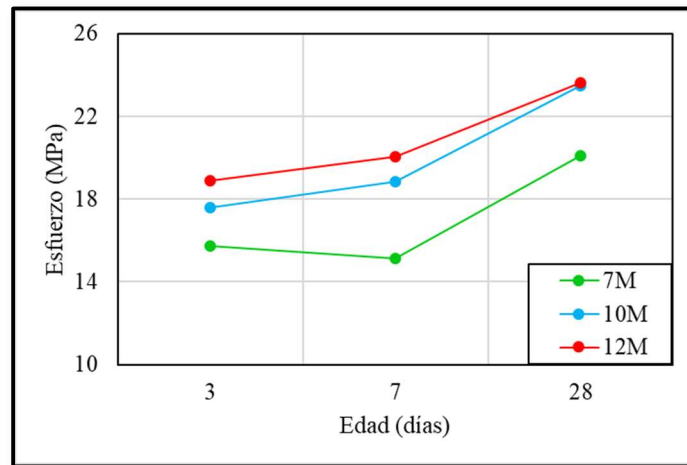


Figura 13 Resistencia a la compresión vs Concentración molar de NaOH

(Görhan & Kürklü, 2014) sugiere que una alta molaridad del NaOH generará mayor disolución de las partículas de CV, produciendo de esta manera un incremento en su comportamiento mecánico. Sin embargo, al mezclar con otros MAA, esto podría ocasionar una coagulación o interferencia en la geopolimerización, presentando un incremento no sustancial de respuesta mecánica.

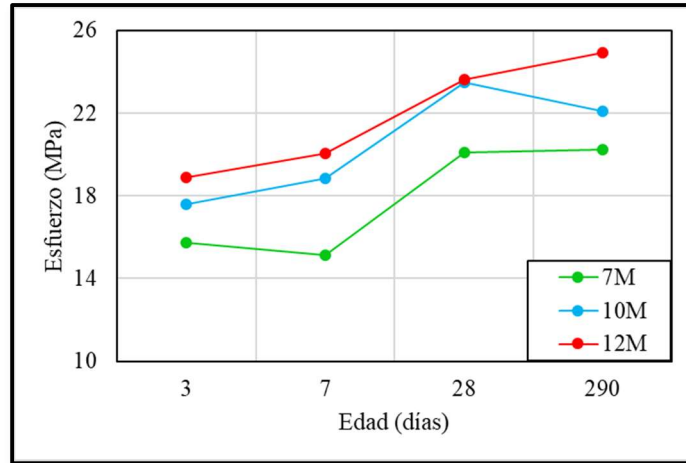


Figura 14 Verificación de Concentración molar de NaOH a edades tardías

Para este caso, al igual que (Fernández-Jimenez et al., 2005) (Abdullah et al., 2011) la revisión de la compresión de las probetas con concentración molar más alta, incrementó la resistencia a la compresión. Esto sugiere, que la molaridad de 12M, generó en el sistema, una mayor disolución de las especies presentes en la CV; corroborando de esta manera, lo sugerido también por (Görhan & Kürklü, 2014).

Por otra parte, se fabricaron probetas con los parámetros previamente establecidos, L/S y concentración molar del NaOH; en esta ocasión, para determinar mediante los módulos de los activadores Si/H o H/Si, el efecto de estos en determinada proporción.

En la tabla 7 se muestra las proporciones y el módulo de estos dos activadores; sin embargo, la figura 15 evidencia el resultado de la resistencia a la compresión de estos geopolímeros fabricados con los módulos antes mencionados. En consecuencia, establece que el módulo los activadores Si/H que le confirió mejor resistencia a la compresión al geopolímero fue de 2.33.

Tabla 7 Relación de activadores alcalinos utilizados

Activadores		Módulo	Módulo
NaOH	Na ₂ SiO ₃	H/Si	Si/H
40%	60%	0,67	1,50
30%	70%	0,43	2,33

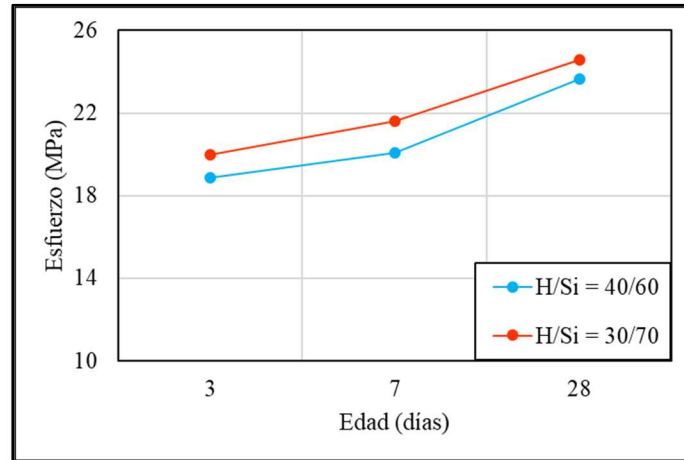


Figura 15 Resistencia a la compresión vs porcentajes de activadores

En otras palabras, se mantiene lo sugerido en la literatura por autores como (Abdullah et al., 2011), (Farhan et al., 2018), entre otros, que el valor del módulo Si/H debe oscilar entre 2 y 2.5; por cuanto, para el geopolímero desarrollado se mantuvo este parámetro se encuentra dentro de ese rango. En consecuencia, los autores evidencian que los geopolímeros fabricados con este módulo, alcanzan resistencias a la compresión por encima de los 20MPa; según sea el estudio.

Como se mencionó anteriormente, las mezclas realizadas, evidenciaron poca fluidez, por lo que su manipulación al igual que la colocación en los moldes demandó mayor esfuerzo. Por tales motivos y con base a los objetivos, se fabricaron probetas

incluyendo porcentajes de aditivos de diferente base, en masa de la CV como se muestra en la tabla 8.

Tabla 8 Cantidades aditivo incluidos en las mezclas del geopolímero

CV	Sólidos (g)	Cantidad de Aditivos en la Mezcla							
		PoliCarboxilato		Naftaleno		LignoSulfonato		Sólidos de los aditivos incluidos en	
		0,48	0,36	0,39					
300	g	ml	g	ml	g	ml	g	%	
1,00%	3,00	1,44	3,00	1,44	4,00	1,44	3,69	0,48	0,16
2,00%	6,00	2,88	6,00	2,88	8,00	2,88	7,38	0,95	0,31
3,00%	9,00	4,32	9,00	4,32	12,00	4,32	11,08	1,42	0,47
4,00%	12,00	5,76	12,00	5,76	16,00	5,76	14,77	1,88	0,62
5,00%	15,00	7,20	15,00	7,20	20,00	7,20	18,46	2,34	0,76
6,00%	18,00	8,64	18,00	8,64	24,00	8,64	22,15	2,80	0,91
7,00%	21,00	10,08	21,00	10,08	28,00	10,08	25,85	3,25	1,05

Nota: Dosificación: 1ml de aditivo por cada 1g CV

Cabe considerar, que las probetas fabricadas con la inclusión de los aditivos, mantuvieron la relación L/S estipulada en la metodología experimental. Adicionalmente a cada una de las mezclas realizadas, se les determinó la fluidez mediante el procedimiento establecido en el capítulo anterior.

La figura 16 muestra los datos obtenidos de fluidez y asentamiento relativo, respectivamente. Estas figuras evidencian una relación directa entre el porcentaje de aditivo super plastificante y estos parámetros; es decir, a mayor porcentaje de aditivo, mayor es la fluidez y asentamiento relativo.

Sin embargo, también se presenta un punto de inflexión diferente con cada tipo de aditivo. Lo anterior sugiere a estos como el punto de saturación de cada aditivo; puesto que más allá de estos, el geopolímero no presenta mayor fluidez y asentamiento relativo, provocando posteriormente el decaimiento de los parámetros. Estos puntos de saturación corresponden al 4% para el policarboxilato,

6% para el lignosulfonato y del 7% para el naftaleno. Cabe considerar que, partir de los puntos de saturación antes mencionados, el geopolímero exuda el aditivo.

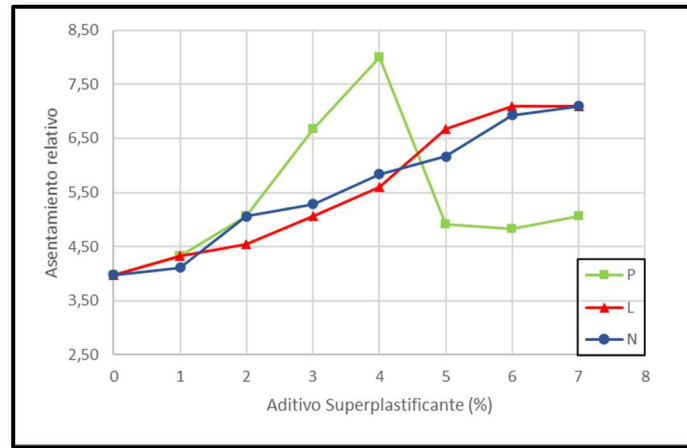


Figura 16 Asentamiento relativo vs Porcentaje de aditivo superplastificante

Referente a la fluidez del geopolímero, los aditivos proporcionan un incremento de este parámetro reológico; dicho parámetro presenta incrementos hasta el 120% y 130%, en función del tipo de aditivo. En consecuencia, se infiere que los aditivos utilizados confieren mayor fluidez al geopolímero; sin considerar el desempeño mecánico del geopolímero, afirmando lo reportado por (Carabba et al., 2016), (Nematollahi & Sanjayan, 2014), (Aliabdo et al., 2016), (Kong & Sanjayan, 2010) que las matrices geopoliméricas poseen un mejor comportamiento de fluidez cuando se incluyen en la mezcla aditivos plastificantes.

Con estas premisas, en la figura 17 se muestran el resultado de la prueba del mini cono de revenimiento en la mesa flujo, para el geopolímero desarrollado sin y con la inclusión de los plastificantes. De la misma manera, se evidencia el efecto

que tienen los aditivos, naftaleno, policarboxilato y lignosulfonato, respectivamente al incluirlos en porcentajes bajos como el 1% y en porcentajes altos como el 7%.

Lo anterior, en función de la generación o base de estos; sin embargo, (Carabba et al., 2016), (Nematollahi & Sanjayan, 2014) reportan un mejor comportamiento de las matrices geopoliméricas con la inclusión de policarboxilatos en términos de fluidez y menor afectación en la resistencia a la compresión. Esto se evidenció en los datos obtenidos y presentados en la figura 17.

Consecuentemente, luego de la medición de la fluidez, se fabricaron probetas cúbicas de 1in de arista, las cuales fueron sometidas a ensayos de resistencia a la compresión. Los datos de estos ensayos se muestran en la figura 18; mediante estos, determinar la influencia de los aditivos utilizados, en este parámetro de desempeño mecánico.

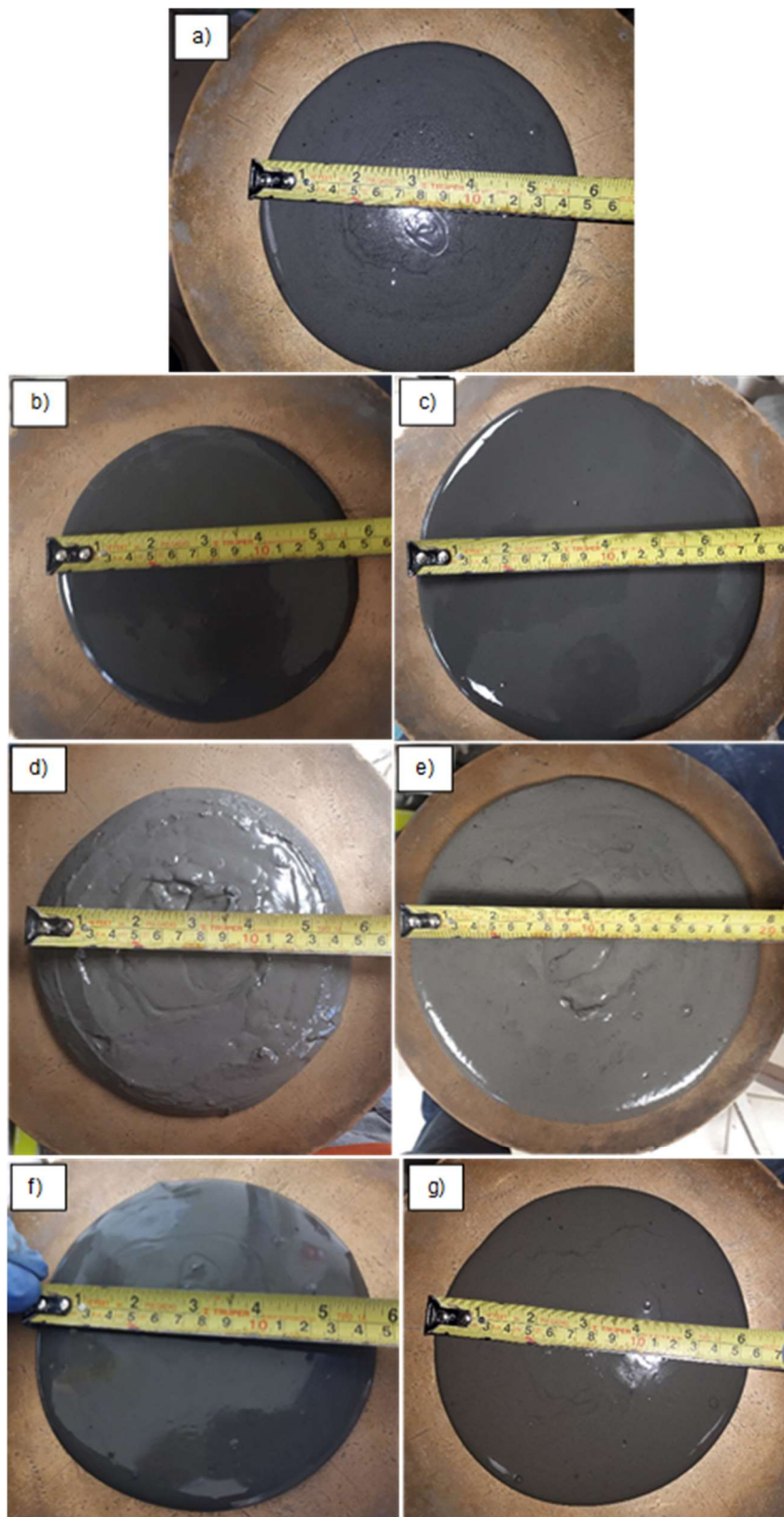


Figura 17 Determinación de la fluidez de geopolímero con la meza de flujo y el mini cono de revenimiento a) RF, b) 1% N, c) 7% N, d) 1% P, e) 7% P, f) 1% L y g) 7% L

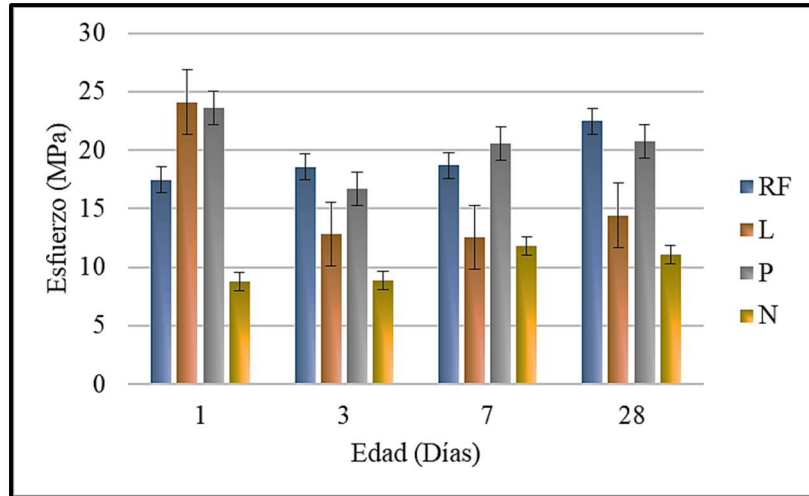


Figura 18 Resistencia a la compresión del geopolímero con la adición de los aditivos superplastificantes

(Nematollahi & Sanjayan, 2014) sugieren que existe una efectividad de los policarboxilatos, utilizando los dos activadores alcalinos (silicato e hidróxido de sodio) en el proceso de síntesis de los geopolímeros. Se observó entonces, un incremento de la fluidez hasta el 45% y decrementos de resistencia no mayor al 29%. Por otro lado, los naftalenos son efectivos con matrices geopoliméricas sintetizadas con NaOH como único activador, incrementando la fluidez hasta un 136% y sin decremento de la resistencia a la compresión.

En contraste a ello, (Kong & Sanjayan, 2010) evidencian en sus estudios que los plastificantes que promueven menor afectación negativa en la resistencia a la compresión sobre estas matrices, son los naftalenos. Reportó una reducción en la compresión de un 21.8% utilizando dos activadores (silicato de sodio e hidróxido de potasio); esto, comparado con los policarboxilatos con un 54%.

En consecuencia, se evidencia en la figura 17 mayor fluidez del geopolímero adicionado con policarboxilato, pero este no dista de los adicionados con naftalenos y lignosulfonatos en más de 10%. Lo anterior, considerando que los tres aditivos, indiscutiblemente inducen una mayor fluidez al geopolímero desarrollado. Sin embargo, también inducen una afectación negativa en la resistencia a la compresión, tal como se evidencia en la figura 18.

Con base a lo obtenido y evidenciado en la figura 18, se establece que el geopolímero desarrollado con la inclusión de aditivos, tuvo reducciones en la resistencia a la compresión de 39.1% con lignosulfonato, de 8.7% con policarboxilato y 52.2% con naftaleno; lo anterior, en comparación al geopolímero de referencia o sin aditivo. Referente a la fluidez, los aditivos confieren un incremento de este parámetro; es así que, se establece un 62.5% con policarboxilato, 50% con naftaleno y lignosulfonato.

En contraste con (Nematollahi & Sanjayan, 2014), se infiere que el geopolímero desarrollado posee una mayor fluidez con la inclusión de policarboxilato y una afectación mucho menor. Considerando la resistencia a la compresión; a un día de fabricación, el geopolímero adicionado con policarboxilato presenta un incremento aproximado del 22%, muy similar al incorporado con lignosulfonato del 25%. Sin embargo, ambos poseen un decaimiento de la resistencia a los 28 días del 30% para lignosulfonato y del 10% para policarboxilato. Lo anterior comparado con el geopolímero de referencia, a las mismas edades.

4.3 Fase 3 – Ensayos finales

En esta fase, se contemplan los resultados de los ensayos físicos, mecánicos y análisis microestructurales del geopolímero adicionado con los diferentes plastificantes; todo esto, después de la inmersión en sulfato de sodio, según lo estipulado en el capítulo anterior.

4.3.1 Ensayos físicos

Los ensayos físicos comprenden la determinación de los cambios de longitud y los cambios de masa del geopolímero, durante un período comprendido de 15 semanas. Esto luego de la inmersión del geopolímero de referencia y los geopolímeros con aditivos plastificantes, en sulfato de sodio.

Los cambios de masa en el geopolímero desarrollado (figura 19), se le atribuye a la cristalización de los sulfatos en la microestructura y que pueden causar ciertas expansiones o contracciones que conducen a tensiones internas (Albitar et al., 2017). Los cambios longitudinales observados (figura 20), se adjudican a la pérdida de agua o humedad durante el proceso de secado del material, lo que se traduce probablemente en la diferencia entre las temperaturas internas como las externas del geopolímero (P. Zhang et al., 2020).

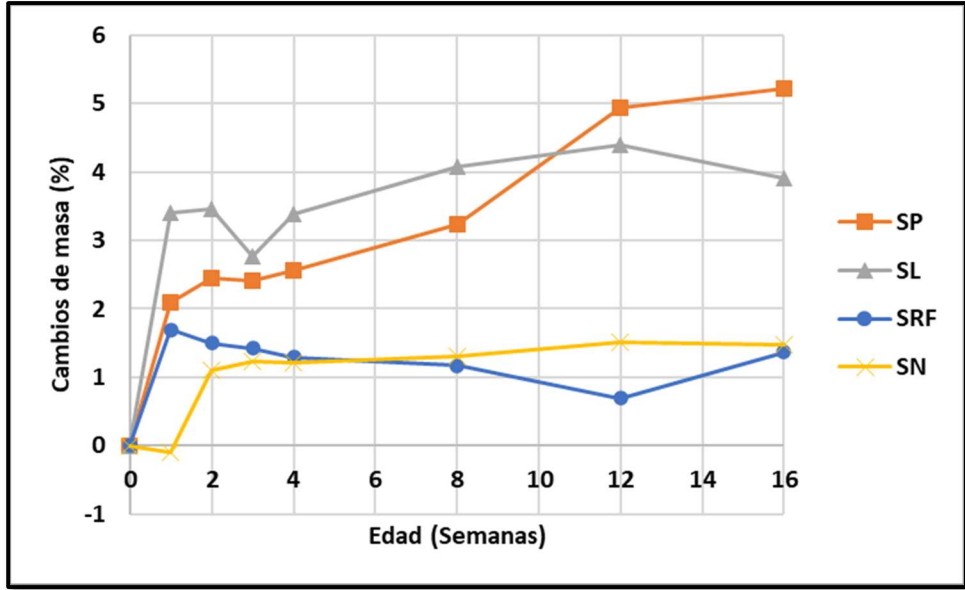


Figura 19 Cambios de masa del geopolímero sin y con adiciones de los plastificantes, a diferentes edades

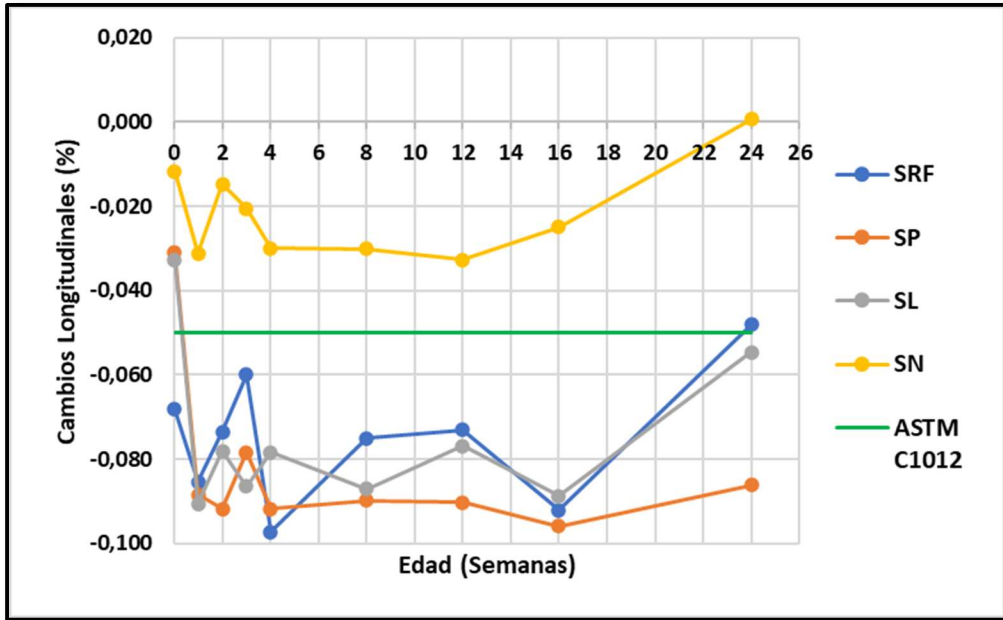


Figura 20 Deformación longitudinal del geopolímero sin y con adiciones de plastificantes, a diferentes edades después de la inmersión en sulfato de sodio

En la figura 19 se evidencian, en las primeras semanas de inmersión los cambios de masa en los geopolímeros, donde la que contiene lignosulfonato (SL) presenta casi el doble de aumento con respecto a las demás. Los geopolímeros de referencia (SRF) y el de adición de naftaleno (SN) no mostraron un incremento en la masa a partir de la segunda semana de la evaluación. Sin embargo, los que poseen policarboxilato (SP) y lignosulfonato (SL) muestran un incremento constante en su masa en todas las edades del estudio. De lo anterior, solo la mezcla SL parece estabilizarse al final de las edades de la evaluación.

En la figura 20 se evidencian los cambios de longitud en los geopolímeros, donde todos presentan contracciones significativas desde el comienzo de la evaluación hasta la semana 16, a excepción del que posee naftaleno (SN). Dentro de la semana cuatro y la dieciséis una relativa estabilidad de los geopolímeros (Winnefeld et al., 2020) sugieren que los decrementos de longitud entre estas 4 primeras semanas pueden atribuirse a la lixiviación del activador. Finalmente, en las últimas semanas alrededor de la semana 16, se observaron expansiones que pudieran estar generadas por una probable formación de etringita. Este último, se pudiera estar generando por la poca cantidad de calcio que interactúa con el sulfato en la solución o por la presencia de alúmina reactiva en el precursor; tal como lo comenta (John et al., 2021). Debido a la expansión a partir de las 16 semanas de exposición, posiblemente a mayor edad, la longitud de los especímenes vuelva a los mismos valores que la medición inicial. Cabe mencionar que los especímenes SN, a partir de la semana 20, están dentro del rango de la expansión.

Adicionalmente, la (ASTM C 1012) establece los rangos permisibles de contracción/retracción para materiales con CPO, los cuales son de $\pm 0,05\%$. Este requerimiento, comparado con los resultados obtenidos, determina que el geopolímero desarrollado posee una contracción significativa, por arriba de lo establecido por la ASTM, tal como se muestra en la tabla 9. Lo anterior es cierto, salvo para las mezclas SN, donde la contracción está por debajo de lo establecido en la norma.

Tabla 9 Cambios longitudinales del geopolímero sin y con adiciones de plastificantes a diferentes edades después de la inmersión en sulfato de sodio

Geopolímero / Semana	Cambios Longitudinales (%)								
	0	1	2	3	4	8	12	16	24
SRF	-0,068	-0,085	-0,073	-0,060	-0,097	-0,075	-0,073	-0,092	-0,048
SP	-0,031	-0,089	-0,092	-0,078	-0,092	-0,090	-0,090	-0,096	-0,086
SL	-0,033	-0,091	-0,078	-0,087	-0,078	-0,087	-0,077	-0,089	-0,055
SN	-0,012	-0,031	-0,015	-0,020	-0,030	-0,030	-0,033	-0,025	0,001
ASTM C1012	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050	0,050

4.3.2 Ensayos mecánicos

Los ensayos de resistencia a la compresión de las probetas de los geopolímeros adicionados o no con los plastificantes, luego del proceso de inmersión en sulfato de sodio, dieron como resultado una disminución de este parámetro mecánico como se muestra en la figura 21. (Singh et al., 2015) mencionan que esta disminución en la resistencia a la compresión se debe a la destrucción de los aluminosilicatos, a la liberación de ácido silícico, lixiviación de ion sodio durante el proceso de inmersión en sulfato de sodio. Lo anterior, es muy

similar a las investigaciones de (Džunuzović et al., 2017) que establecieron también una lixiviación de iones OH^- , del silicio y del calcio que implicó una pérdida del 8% en la resistencia a la compresión del geopolímero.

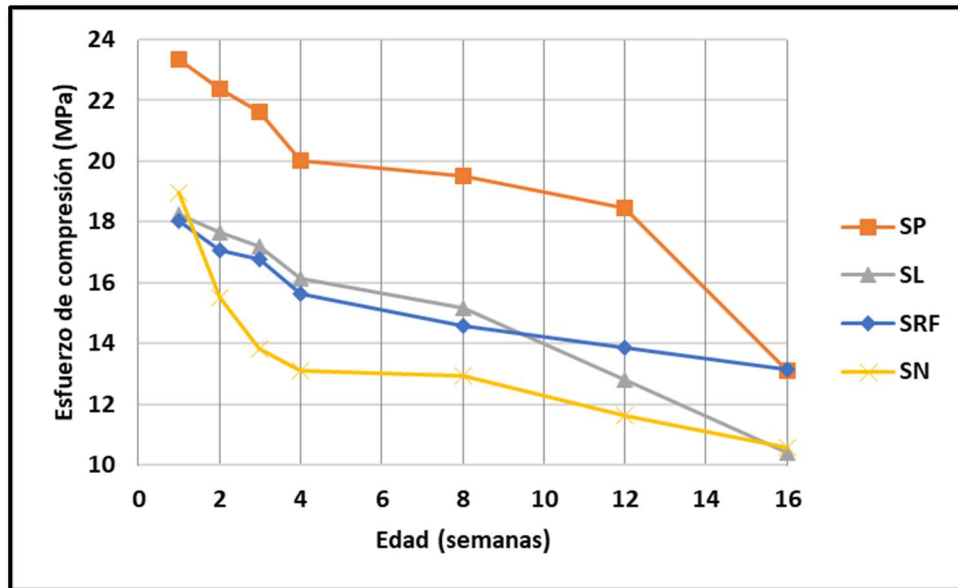


Figura 21 Resistencia a la compresión del geopolímero sin y con adiciones de los plastificantes a diferentes edades

(Albitar et al., 2017) sugieren que esta reducción de la resistencia a la compresión del geopolímero -luego de la inmersión en sulfato de sodio- puede atribuirse al tipo de activadores utilizados; consecuentemente, que el geopolímero puede obtener un mejor desempeño al utilizar otro tipo de activadores alcalinos.

4.3.3 Análisis microestructural

El análisis micro estructurales del DRX figuras 22 y 23, muestra los cambios en el geopolímero de referencia RF28 por la formación de compuestos como la

diopsida, analcima, silimanita, jadeíta, etc. Los compuestos antes mencionados, fueron detectados a la primera semana y/o a las 15 semanas de exposición a sulfato de sodio.

Los compuestos encontrados diopsida, jadeíta, corresponden a la familia de los silicatos según lo explican (Barry Carter & Grant Norton, 2007) analcima (da Silva et al., n.d.), silimanita, mostrados en la figura 22. Dichos compuestos encontrados pueden estar asociados al cambio de la masa o de longitud. Sin embargo, no existe información relevante que estos compuestos -familia de los silicatos- sean expansivos o que puedan provocar cambios relevantes o significativos en la macro estructura o propiedades del geopolímero.

Sin embargo, pese a la formación de estos nuevos compuestos -familias de los silicatos-, durante la primera semana de inmersión en sulfato de sodio, se sugiere un debilitamiento de la matriz. Lo anterior se sugiere ya que los compuestos en mención, desaparecen a la semana 15 de análisis químico, tal como se puede observar en la figura 23. Con base a lo anterior, se infiere en una matriz porosa, probablemente debido a enlaces débiles; esto, como consecuencia de la agresividad del medio.

De los análisis de FTIR, se puede inferir que el geopolímero desarrollado evidencia una estabilidad; eso, debido a la similitud de los espectros, aun cuando se ha añadido plastificantes, y posteriormente, inmersos en sulfato de sodio. Esta estabilidad está dada en ciertas vibraciones menores a los 1000cm^{-1} y a uno u otra adición de plastificante, por encima de esta banda. Sin embargo, no se descarta una interacción más evidente o intensa en ciertos grupos funcionales; esto se debe,

a que las diferencias porcentuales encontradas, no representan un cambio notorio en el geopolímero desarrollado, tal como se puede ver con el geopolímero de referencia como con el adicionado con naftaleno (figuras 24-27).

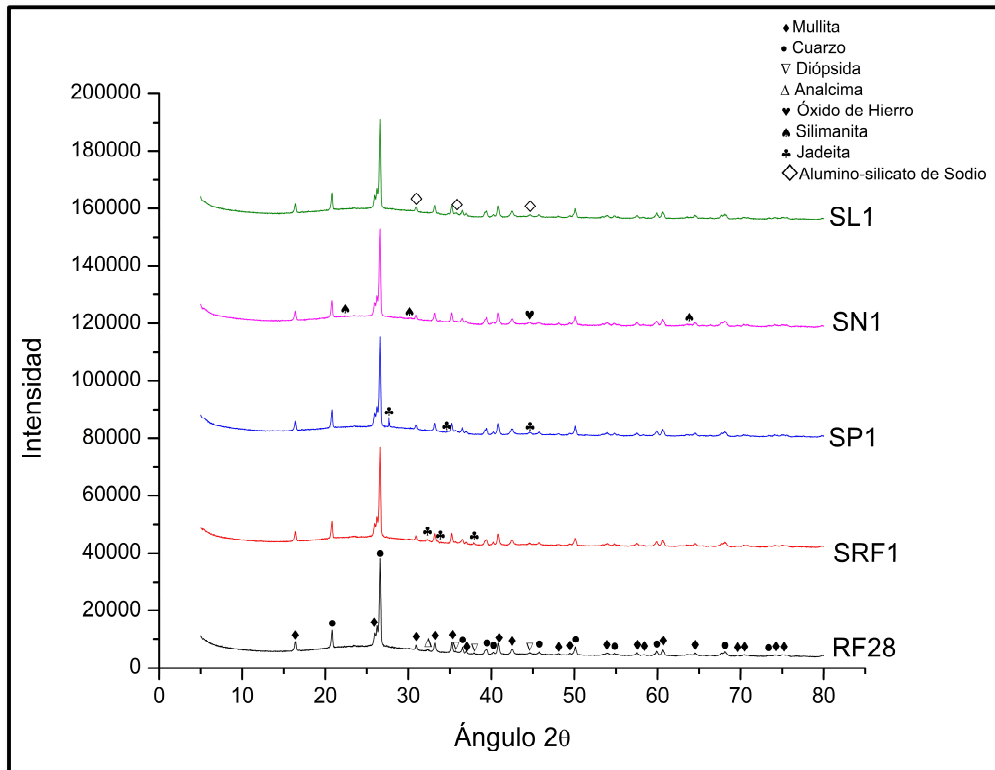


Figura 22 Difractogramas de Rayos X del geopolímero sin y con adiciones de los plastificantes, una semana después de la inmersión en Sulfato de Sodio, comparado con el geopolímero sin aditivo a los 28 días

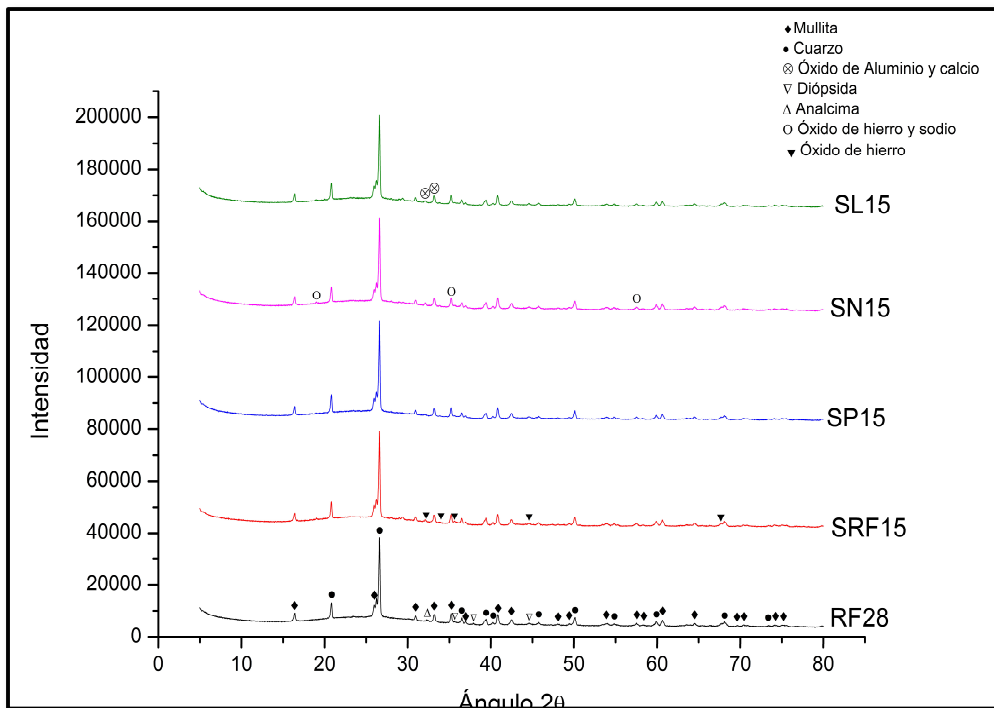


Figura 23 Difractogramas de Rayos X del geopolímero sin y con adiciones de los plastificantes, 15 semanas después de la inmersión en Sulfato de Sodio, comparado con el geopolímero sin aditivo a los 28 días.

En consecuencia, las diferentes vibraciones encontradas en los análisis de FTIR de los geopolímeros desarrollados, demuestran un reordenamiento en el proceso de polimerización y/o como consecuencia de la adición de los plastificantes, como de la sumersión en sulfato de sodio de estos.

Esto sugiere que, los compuestos encontrados mediante el DRX, se desarrollaron y disolvieron durante el proceso con el tiempo, evidenciándose en los FTIR, la movilidad de los grupos funcionales en las ciertas bandas dentro de las tres zonas delimitadas en la figura 24, la formación de nuevos picos en la zona dos frecuencias entre los 1974 y 2108,4 cm^{-1} para los geopolímeros SN, SP y SL, y aumentos o disminuciones de intensidades en la zona dos entre las frecuencias

1284,6 – 1433,3 cm^{-1} y 1974 - 2351,6 cm^{-1} en la zona tres. Lo anterior, luego de la inmersión de los geopolímeros en sulfato de sodio.

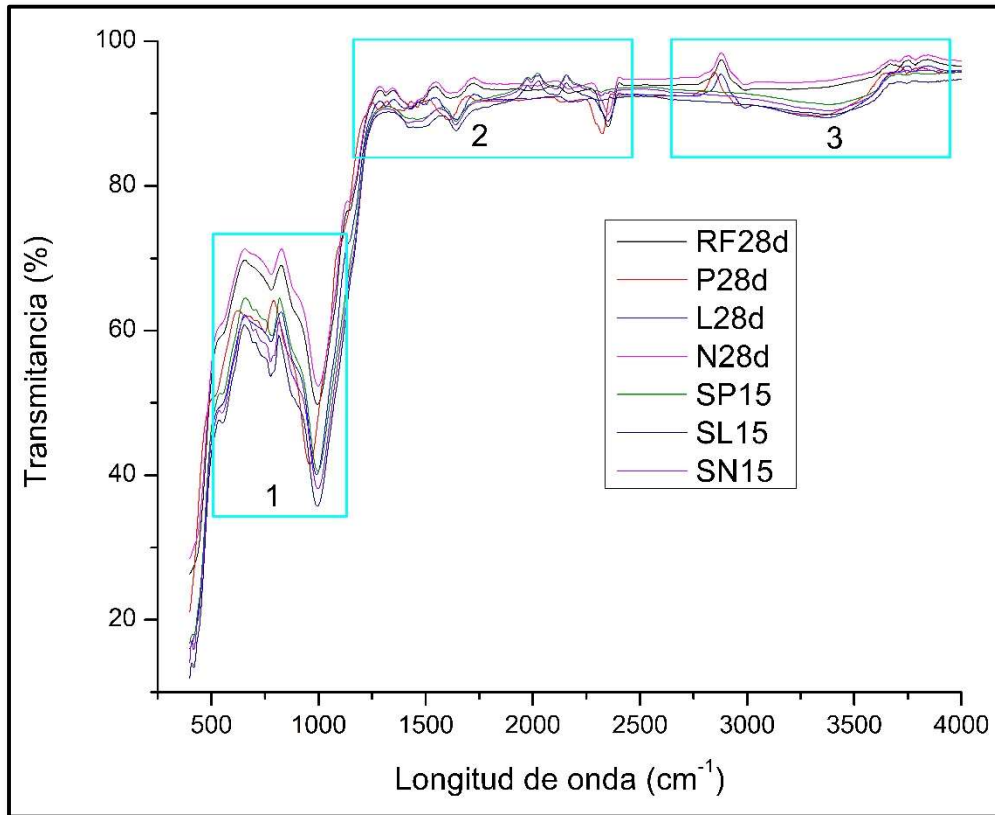


Figura 24 Espectrometría Infrarroja por transformada de Fourier del geopolímero sin y con adiciones de los plastificantes, antes y después de la sumersión en sulfato de sodio a las 15 semanas.

En la figura 25, se evidencian desplazamientos de las bandas 657,5 – 996,6 cm^{-1} correspondientes a los enlaces O-Si-O del geopolímero. (Yuan et al., 2021) sugieren que estos desplazamientos se pueden atribuir a la formación un gran número de monómeros O-Si-O. Lo anterior, se produce en el geopolímero adicionado con policarboxilato (P28).

En la figura 26, se pueden identificar en las bandas de los 1284,6 – 1348,6 cm^{-1} una flexión de los hombros en los geopolímeros SP15, SL15 y SN15, formando un

solo hombro. Adicionalmente, se pueden apreciar cambios y disminuciones de bandas correspondientes a Si-OH y Al-OH (Yuan et al., 2021) en las frecuencias de alrededor de $1433,3 \text{ cm}^{-1}$ (figura 26). Lo anterior pueden atribuirse a los mecanismos de polimerización en los geopolímeros adicionados con policarboxilato y lignosulfonato. Estos enlaces identificados en los geopolímeros mencionados, conjuntamente con el de naftaleno, disminuyen su intensidad, desaparecen o se disuelven luego de la inmersión en sulfato de sodio (SP15, SL15 y SN15). Esto mismo concuerda con los compuestos detectados mediante el DRX. Lo anterior, según lo reporta (Yuan et al., 2021), significa que el grado de polimerización entre grupos iónicos aumentaba constantemente.

De la misma manera, se presenta la formación de enlaces C=C / C=O / C=N entre las bandas de $1548,5 - 1726,1 \text{ cm}^{-1}$ y estrechamiento de picos en las bandas de $1974,0 - 2169,2 \text{ cm}^{-1}$. Además, se evidencia la formación de picos luego de la inmersión en sulfato; en la banda de los $2351,6 \text{ cm}^{-1}$ donde se observa un estrechamiento de los picos correspondiente a triple enlace de C≡N, bajo las mismas condiciones. Lo anterior sugiere que se formaron enlaces de nuevos compuestos probablemente, y que se identificaron previamente.

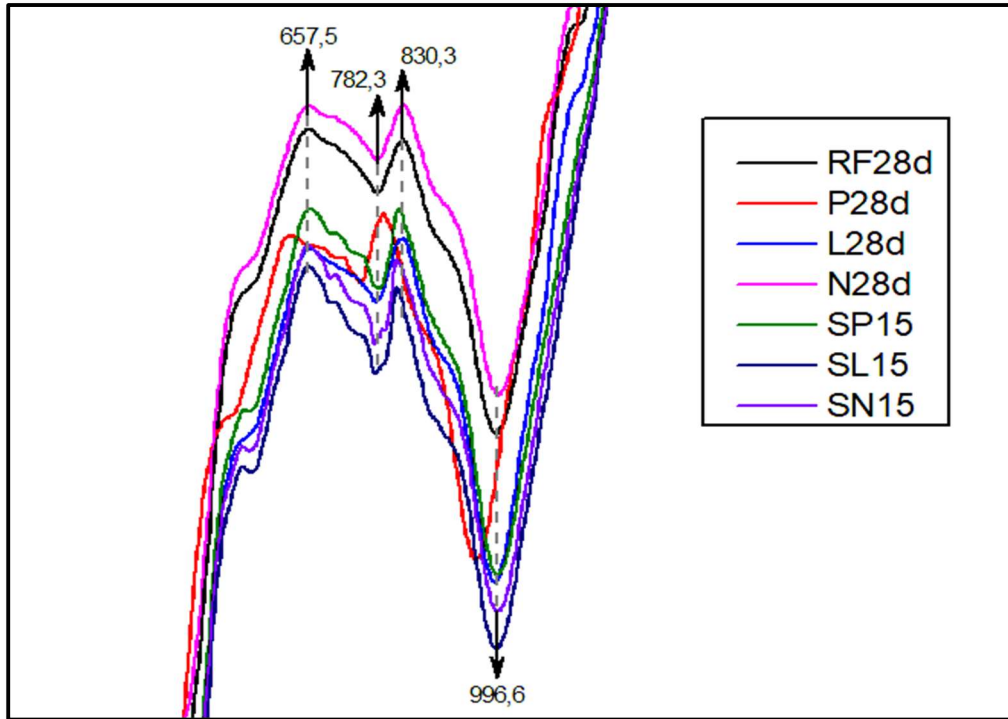


Figura 25 Zona 1 de Espectrometría Infrarroja por transformada de Fourier del geopolímero sin y con adiciones de los plastificantes, antes y después de la sumersión en sulfato de sodio a las 15 semanas.

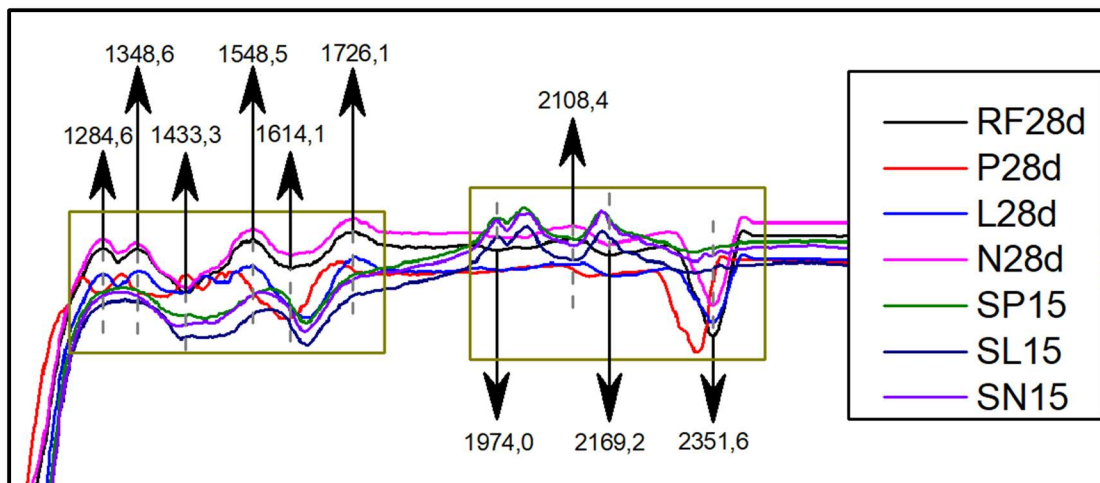


Figura 26 Zona 2 de Espectrometría Infrarroja por transformada de Fourier del geopolímero sin y con adiciones de los plastificantes, antes y después de la sumersión en sulfato de sodio a las 15 semanas.

Los estrechamientos de los grupos C-H a los $2879,5\text{cm}^{-1}$ y de los grupos O-H entre los $3668,2 - 3839,3\text{cm}^{-1}$ como se evidencia en la figura 27, sugiere un

deterioro de los geopolímeros provocado por acción del sulfato de sodio al cual fueron inmersos.

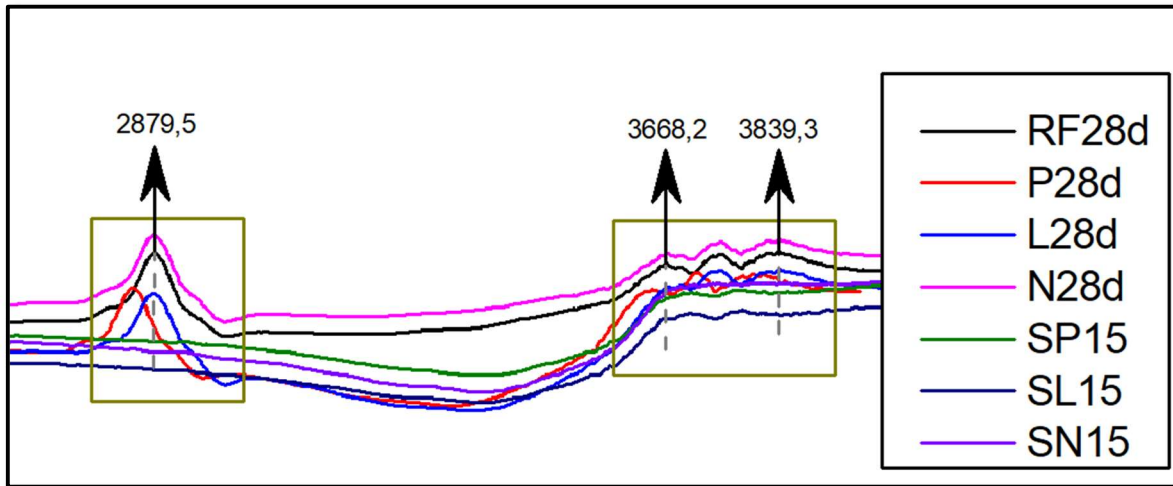


Figura 27 Zona 3 de Espectrometría Infrarroja por transformada de Fourier del geopolímero sin y con adiciones de los plastificantes, antes y después de la sumersión en sulfato de sodio a las 15 semanas.

Por otra parte, el análisis termogravimétrico una menor pérdida de masa debido a la formación de productos de expansión de los geopolímeros adicionados con lignosulfonato y naftaleno. Lo anterior, es debido a que estos geopolímeros SL15 Y SN15 presentaron, menor pérdida de masa al ser expuestos a altas temperaturas luego de la inmersión en sulfato de sodio, como se muestra en la figura 28. Se puede inferir que los productos formados luego de la inmersión en sulfato de sodio, coadyuvaron a que el geopolímero pueda soportar temperaturas más elevadas, disminuyendo la pérdida de masa por tal acción. Sin embargo, los demás geopolímeros presentaron pérdidas de masa por encima de los antes mencionados.

De la figura 28, se puede deducir que entre los 120 a los 150°C se pierde toda el agua de los poros y a temperaturas mayores a este rango, es la pérdida de agua químicamente enlazada. Según explica (P. Zhang et al., 2020) los geopolímeros a base de CV tienen un mejor mecanismo de transferencia de calor, que sustentaría la formación de estos compuestos de sílice; lo anterior, pese a la disminución de la resistencia a la compresión.

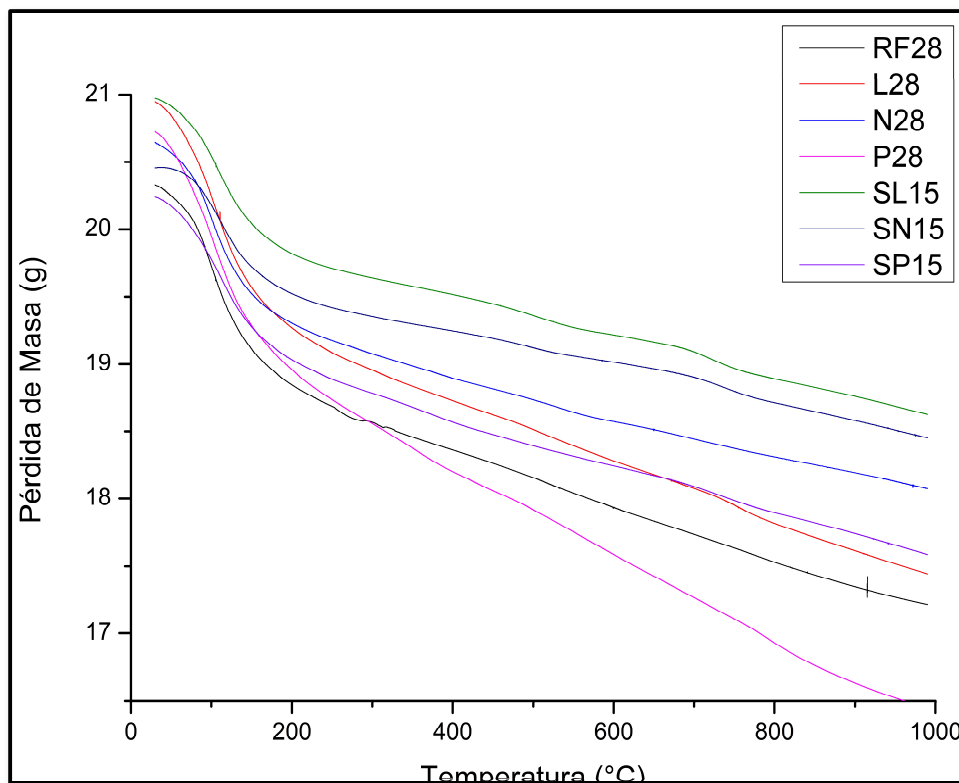


Figura 28 Termograma TGA del geopolímero sin y con adiciones de los plastificantes, antes y después de la sumersión en sulfato de sodio a las 15 semanas

Las imágenes del microscopio electrónico de barrido muestran desde la consecución del geopolímero hasta 15 semanas después de su inmersión en sulfato de sodio. En la figura 29 se puede inferir en la formación del gel NASH -por el alto

contenido de sílice, alúmina y sodio-, partículas de CV sin reaccionar y otras formaciones tipo nubosidades, las cuales están compuestas principalmente por Si. Una vez incluido los aditivos en el geopolímero desarrollado y luego sumergirlos en sulfato de sodio, se evidenciaron ciertos cambios en las diferentes matrices con: a) y b) lignosulfonato, c) y d) naftaleno, e) y f) policarboxilato, tal como se muestra en la figura 30, respectivamente.

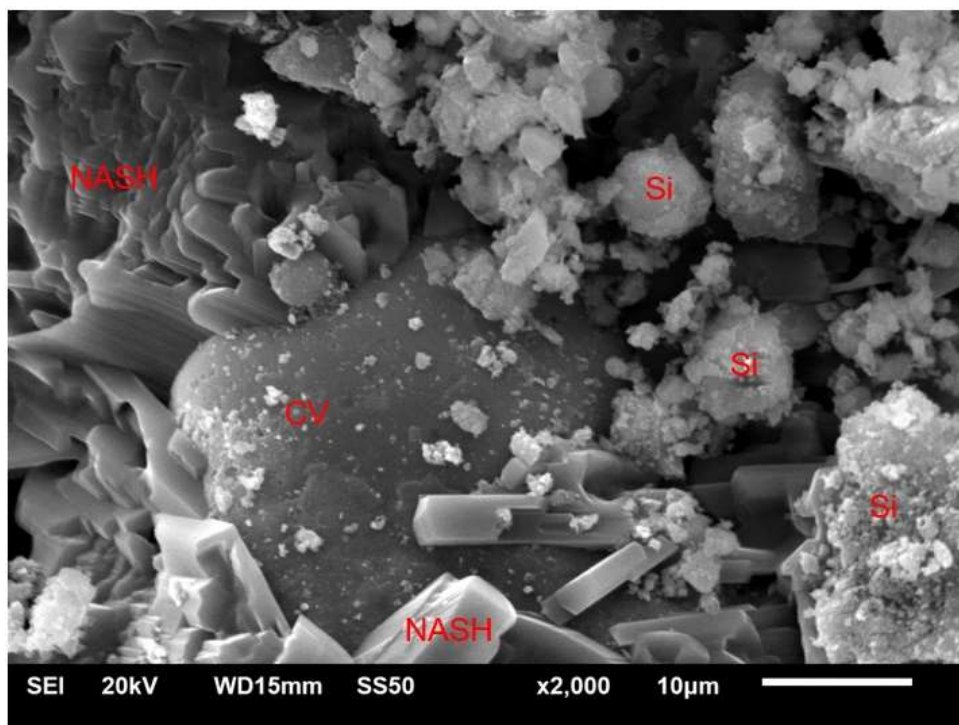


Figura 29 MEB del geopolímero sin aditivo de a los 28d

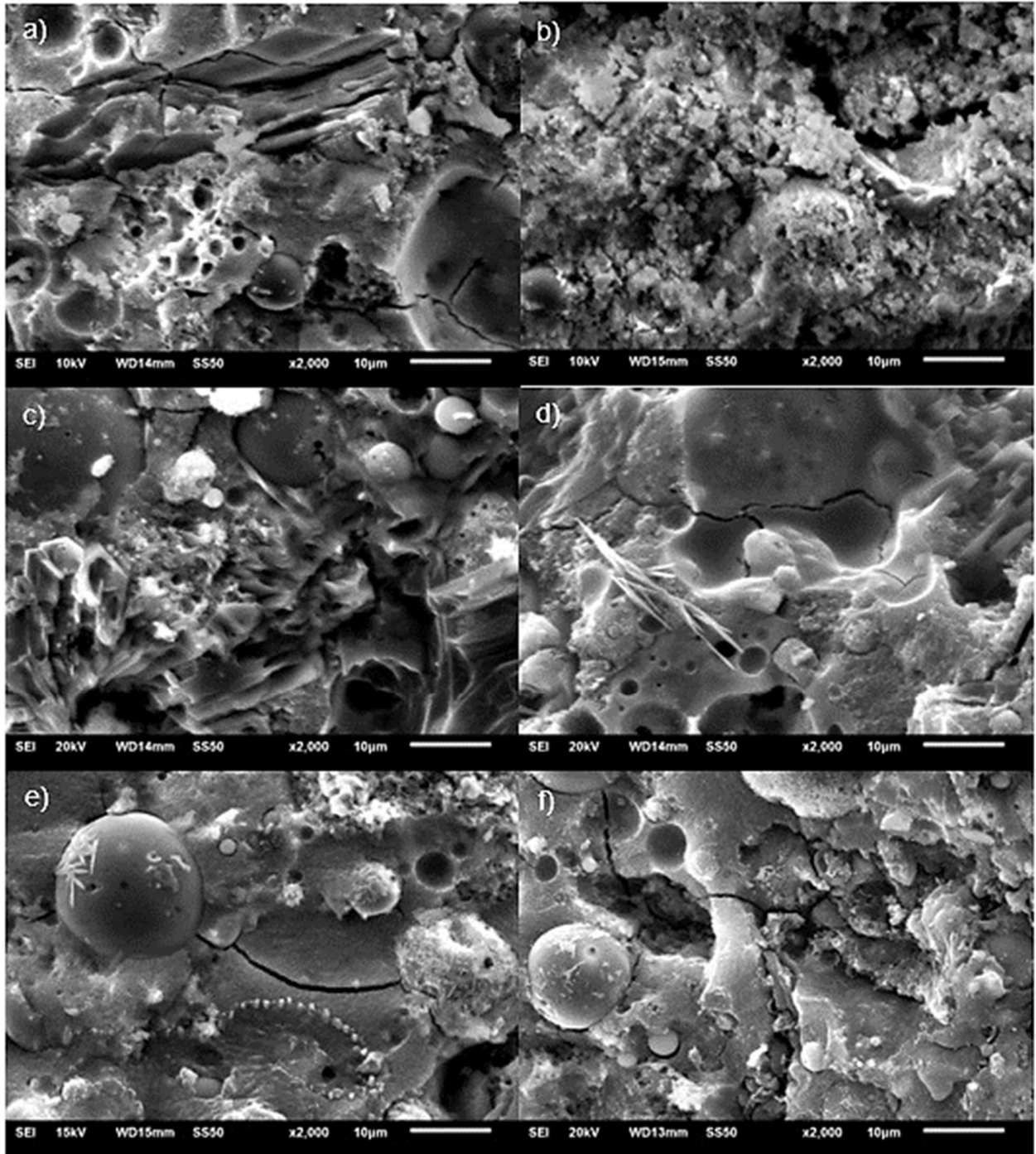


Figura 30 MEB del geopolímero desarrollado con aditivos antes y después de la sumersión en sulfato de sodio a) y b) Lignosulfonato, c) y d) Naftaleno, e) y f) Policarboxilato; a las 15 semanas.

La adición del naftaleno al geopolímero desarrollado evidenció en el MEB que se genera un daño en la matriz semi densificada (figura 30a) -debido a la

formación de poros o vacíos dejados por las partículas que han polimerizado, espacios entre laminas, grietas, etc.-. Como resultado de la sumersión en sulfato de sodio, se aprecia en la figura 30b, nubosidades en la matriz, lo que sugiere una matriz menos densa y porosa. Con base a lo anterior, se puede inferir que, para ambos casos, al no tener una matriz inicialmente densa, y luego del ataque químico, era de esperarse que el geopolímero con este aditivo presentase una disminución próxima al 50% de la resistencia a la compresión.

Caso similar con la adición de naftaleno al geopolímero, el cual se evidencia en la figura 20c que la matriz no es densa, ya que faltan partículas de CV por reaccionar y se aprecia un cierto grado de porosidad. Luego de la inmersión en el agente degradante (figura 30d), se observa una matriz más densa y con agujas de NA, lo que sugiere una lixiviación del sodio. Lo anterior probablemente por exceso o por la no generación de enlaces suficientemente fuertes para mantener la estructura adquirida. Sin embargo, este efecto y a la porosidad que prevalece, pero en menor grado, causó una disminución de resistencia.

4.4 Discusión

La sintetización de los geopolímeros a base de CV no tiene un proceso estandarizado, por lo cual se requiere de normativas que puedan regularlo de una u otra forma tal como lo establece (Provis, 2018a). Sin embargo, con las investigaciones hasta la actualidad llevadas a cabo, se puede tener un panorama un poco más claro de la metodología a seguir por ejemplo los sugeridos por (Rendón Belmonte et al., 2015). Los factores internos como tipo de precursor zeolítico, la utilización de activadores alcalinos, la molaridad de los activadores, las relaciones molares de los activadores influyen en gran medida para la consecución de un geopolímero óptimo, según lo explican (Martínez, 2009) (Yu et al., 2017) (Yliniemi et al., 2020), en cuanto a su desempeño mecánico y/o de durabilidad.

Por otra parte, los factores externos como la colocación de los ingredientes, el tiempo de mezclado, la temperatura de precurado y curado, el tiempo de curado y las condiciones ambientales durante la mezcla y después del curado a temperatura, también determinan el desempeño mecánico y/o de durabilidad de los geopolímeros (Bernal et al., 2014) (Duxson et al., 2007a). Por lo anteriormente expuesto, se desarrolló un geopolímero a base de CV, obteniendo una resistencia a la compresión cercano a los 23MPa, medidos a los 28d.

La utilización de plastificantes de diferente base, demostró un aparente afinidad o compatibilidad con el policarboxilato (Muhammad et al., 2018) con fluidez del 130%, a diferencia del naftaleno y lignosulfonato. Estos (Nematollahi & Sanjayan, 2014) sugieren un mejor comportamiento con fluidez del 20%, de forma

adicional en función de la evaluación mecánica -resistencia a la compresión- (Alrefaei et al., 2021) (Muhammad et al., 2018). Con el policarboxilato se obtuvieron resistencias alrededor de los 21MPa, con el lignosulfonato alrededor de los 14MPa y con el naftaleno aproximadamente 11MPa; comportamiento similar hallado por (John et al., 2021).

Mediante la DRX, se identificó la formación de compuestos de la familia de silicatos como la jadeíta, silimanita, diopsida, analcima tal como lo comentan (Barry Carter & Grant Norton, 2007) (da Silva et al., n.d.), durante la primera semana de inmersión de evaluación de durabilidad de los geopolímeros en sulfato de sodio. Los compuestos mencionados, luego de las 15 semanas de exposición al químico, se desvanecieron; con lo cual, se infiere en una matriz probablemente porosa (lignosulfonatos), fisurada (naftalenos) y probablemente con partículas de CV sin reaccionar (policarboxilatos). Dicho de otra manera, estas evidencias en los análisis microestructurales, determinaron un patrón o resultados esperados en el desempeño mecánico del geopolímero, un descenso sustancial de la resistencia a la compresión.

Visto desde otra perspectiva, los ensayos físicos que se realizaron a las probetas del geopolímero sin y con aditivos, establecieron unos cambios de masa que no contemplaban una estabilidad, sino hasta la edad de prueba aproximadamente. Lo anterior, va de la mano con las mediciones de cambios longitudinales que al inicio presentaban fluctuaciones de contracción-expansión, una etapa de estabilidad aparente, hasta las últimas semanas de prueba que presentó una tendencia de expansión. Dicho esto, se infiere en una probable

formación de etringita, esto considerando que el precursor contiene alúmina reactiva y un porcentaje de Ca, se sugeriría un posible mecanismo, así lo comenta (Elahi et al., 2021). Lo anterior, basados en que no existe información relevante que los compuestos formados en el proceso de evaluación, tengan un carácter expansivo.

Sin embargo, pese al comportamiento del geopolímero con los aditivos y expuesto a un entorno agresivo de sulfato de sodio, los análisis termogravimétricos sugieren un mejor comportamiento de estos, al ser expuestos a altas temperaturas, evidenciándose menores pérdidas de masa y soportando mayor temperatura para que esto suceda.

4.5 Conclusiones

Los factores internos (precursor y activadores) y externos (colocación de materiales, tiempos de mezclado, temperaturas de precurado y curado, tiempos de curado, condiciones ambientales) en la síntesis de los geopolímeros a base de CV, condicionan el desempeño mecánico y de durabilidad de estos.

La adición de los plastificantes al geopolímero, le confirió una fluidez alta, la cual no podría considerarse que le permitiera tener un comportamiento autocompactable. Sin embargo, se establecieron incrementos del 130% con policarboxilatos, y de un 120% con lignosulfonato y naftaleno.

El geopolímero desarrollado alcanzó una resistencia a la compresión de 23MPa aproximadamente. Al realizar las adiciones de los plastificantes, el geopolímero obtuvo resistencias de 21MPa con policarboxilato, 14MPa con Lignosulfonato y 11MPa con Naftaleno, aproximadamente. La resistencia a la compresión del geopolímero sin y con plastificantes, luego de la exposición química, decayó en un 27,8% sin aditivo, 43,5% con policarboxilato, 38,9% con lignosulfonato y 42,1% con naftaleno; lo que sugiere probablemente una menor afectación con lignosulfonato -considerando la menor resistencia alcanzada con este aditivo-.

Los análisis de difracción de rayos X (DRX) identificaron la formación temporal -entre la semana 1 y 15 de inmersión en sulfato de sodio- de compuestos como jadeíta, silimanita, diopsida, analcima, familias de los silicatos, de los cuales no se encontró evidencia que sugiera un comportamiento expansivo de estos. Los geopolímeros demostraron inestabilidad en los cambios de masa, esto debido a la absorción de agua del geopolímero y por otro lado una lixiviación de iones OH^- , del silicio y del calcio (probablemente) o por tensiones internas. Con ello se infiere que, conjuntamente este comportamiento conllevó a una contracción de estos en los primeros días -previos a la inmersión en sulfatos-, para luego fluctuar, estabilizarse temporalmente y tender a expandirse por la formación de nuevos compuestos.

En los análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), se identificaron grupos funcionales como O-Si-O, C=O, C-H. Mediante estas mediciones se sugieren la formación temporal de compuestos mediante ciertos enlaces aparentemente débiles durante el tiempo de exposición química a los sulfatos. Con lo cual se infiere, que el agente agresivo -sulfato de sodio-, rompió los

enlaces formados en el geopolímero durante ese tiempo de exposición, provocando en la macro estructura de este, disminución en la resistencia a la compresión.

Las imágenes del microscopio electrónico de barrido MEB, se evidenció la formación de geles NASH por el contenido de sodio, sílice y alúmina, esto en el caso del geopolímero de referencia RF. Sin embargo, las imágenes del geopolímero con aditivo, muestran una matriz porosa con lignosulfonato; porosa y con un porcentaje considerable sin reaccionar del precursor con el naftaleno; y una matriz más densa, pero con poco precursor sin reaccionar con el policarboxilato. Lo anterior, luego de las 15 semanas de exposición química, se agrava al encontrar matrices rugosas - tipo nubosidad-, formación de agujas de Na por exceso o lixiviación, formación de compuestos adheridos a la matriz, para el lignosulfonato, naftaleno y policarboxilato, respectivamente.

Se infiere en un mejor comportamiento del geopolímero con las adiciones de plastificantes, ante la exposición de estos a elevadas temperaturas, esto debido a que el geopolímero con aditivo soporta aproximadamente 150°C más que el precursor y presentando menores pérdidas de masa que este.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Abdullah, M. M. A., Kamarudin, H., Mohammed, H., Khairul Nizar, I., Rafiza, A. R., & Zarina, Y. (2011). The relationship of NaOH molarity, Na₂SiO₃/NaOH ratio, fly ash/alkaline activator ratio, and curing temperature to the strength of fly ash-based geopolymer. *Advanced Materials Research*.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.328-330.1475>
- Albitar, M., Mohamed Ali, M. S., Visintin, P., & Drechsler, M. (2017). Durability evaluation of geopolymer and conventional concretes. *Construction and Building Materials*, 136. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.01.056>
- Aliabdo, A., AbdElmoaty, A., & Salem, H. (2016). Effect of water addition, plasticizer and alkaline solution constitution on fly ash based geopolymer concrete performance. *Construction and Building Materials*, 121. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.062>
- Alrefaei, Y., Wang, Y. S., & Dai, J. G. (2021). Effect of mixing method on the performance of alkali-activated fly ash/slag pastes along with polycarboxylate admixture. *Cement and Concrete Composites*, 117(July 2020), 103917. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103917>
- ANFAH. (2005). Los aditivos ... Extraña sustancia añadida al hormigón. ANFAH.
- ASTM C 1012, M. (2010). *Standard Test Method for Length Change of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to a. i*, 1–6. <https://doi.org/10.1520/C1012>
- ASTM C 109, 2000. (2000). ASTM C109 Standard Test Method for Compressive

- Strength of Hydraulic Cement Mortars. *ASTM International*, 04, 1–6.
<https://doi.org/10.1520/C0109>
- ASTM C 1437, 07. (2007). *Standard Test Method for Flow of Hydraulic Cement Mortar 1*. 1–2. <https://doi.org/10.1520/C1437-07.2>
- ASTM C 191, 08. (2008). *Standard Test Methods for i*.
<https://doi.org/10.1520/C0191-08.2>
- ASTM C 490, 09. (2010). *Standard Practice for Use of Apparatus for the Determination of Length Change of Hardened Cement Paste , Mortar , and Concrete 1*. 1–5. <https://doi.org/10.1520/C0490>
- ASTM C 618, 12a. (2012). *Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use*. 1–5. <https://doi.org/10.1520/C0618>
- ASTM C494. (2015). *Standard Specification for Chemical Admixtures for Concrete*.
ASTM International, February, 1–10. <https://doi.org/10.1520/C0494>
- Barry Carter, C., & Grant Norton, M. (2007). Ceramic Materials Science and engineering. In Springer (Ed.), *Journal of Materials Chemistry C* (Vol. 7, Issue 19). Springer Science and Business Media LLC.
<https://doi.org/10.1039/c8tc06236f>
- Bernal, S. A., Provis, J. L., Fernández-jiménez, A., Krivenko, P. V, Kavalerova, E., Palacios, M., & Shi, C. (2014). *Alkali Activated Materials* (Vol. 13).
<http://link.springer.com/10.1007/978-94-007-7672-2>
- Bondar, D., Lynsdale, C. J., Milestone, N., Hassani, N., & Ramezani pour, A. A.

- (2011). Engineering Properties of Geopolymer Concrete Based on Alkali Activated Natural Pozzolan. *ACI Materials Journal*, 108(1), 1–9.
- Bortnovsky, O., Dědeček, J., Tvarůžková, Z., Sobalík, Z., & Šubrt, J. (2008). Metal ions as probes for characterization of geopolymer materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(9), 3052–3057. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02577.x>
- Cao, Y. F., Tao, Z., Pan, Z., & Wuhrer, R. (2018). Effect of calcium aluminate cement on geopolymer concrete cured at ambient temperature. *Construction and Building Materials*, 191, 242–252. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.204>
- Carabba, L., Manzi, S., & Bignozzi, M. C. (2016). Superplasticizer Addition to Carbon Fly Ash Geopolymers Activated at Room Temperature. *Materials*, 9(586). <https://doi.org/10.3390/ma9070586>
- Cheung, J., Roberts, L., & Liu, J. (2018). Admixtures and sustainability. *Cement and Concrete Research*, 114, 79–89. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.04.011>
- Chowdhury, S., Mohapatra, S., Gaur, A., Dwivedi, G., & Soni, A. (2020). Study of various properties of geopolymer concrete – A review. *Materials Today: Proceedings*, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.835>
- Criado, M., Fernández-Jiménez, A., & Palomo, Á. (2007). Alkali activation of fly ash : Effect of the SiO₂ / Na₂O ratio Part I: FTIR study. *Microporous and Mesoporous Materials*, 106, 180–191.

<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.02.055>

Criado, M., Palomo, A., & Fernández-Jiménez, A. (2005). Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. *Fuel*, 84(16), 2048–2054. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.03.030>

da Silva, F. J., M.C., de O., Machado, M. V. S., Duarte, F. P., & Thaumaturgo, C. (n.d.). Cimentos geopoliméricos. *Materia*. <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10055/>

Davidovits, J. (1991). Geopolymers - Inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis*, 37(8), 1633–1656. <https://doi.org/10.1007/BF01912193>

Davidovits, J. (2015). *Chemistry of geopolymeric systems, terminology*. *Geopolymer International Conference* (Issue Iv).

Davidovits, J., & Quentin, S. (1991). *GEOPOLYMERS Inorganic polymerie new materials*. 37, 1633–1656.

Davidovits, Joseph, & Davidovits, F. (2020). *Geopolymer r eolo y Ancient geopolymers in South-American Monuments , Part IV (*): use of natural andesite volcanic sand (not crushed)*. 36–43.

Deb, P. S., Nath, P., & Sarker, P. K. (2014). The effects of ground granulated blast-furnace slag blending with fly ash and activator content on the workability and strength properties of geopolymer concrete cured at ambient temperature. *Materials and Design*, 62, 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.05.001>

Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J. L., Lukey, G. C., Palomo, A., & Van

- Deventer, J. S. J. (2007a). Geopolymer technology: The current state of the art. *Journal of Materials Science*, 42(9), 2917–2933. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z>
- Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J. L., Lukey, G. C., Palomo, A., & Van Deventer, J. S. J. (2007b). Geopolymer technology: The current state of the art. *Journal of Materials Science*, 42(9), 2917–2933. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z>
- Džunuzović, N., Komljenović, M., Nikolić, V., & Ivanović, T. (2017). External sulfate attack on alkali-activated fly ash-blast furnace slag composite. *Construction and Building Materials*, 157, 737–747. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.159>
- Elahi, M. M. A., Shearer, C. R., Naser Rashid Reza, A., Saha, A. K., Khan, M. N. N., Hossain, M. M., & Sarker, P. K. (2021). Improving the sulfate attack resistance of concrete by using supplementary cementitious materials (SCMs): A review. *Construction and Building Materials*, 281, 122628. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122628>
- Farhan, N. A., Sheikh, M. N., & Hadi, M. N. S. (2018). Behaviour of Ambient Cured Steel Fibre Reinforced Geopolymer Concrete Columns Under Axial and Flexural Loads. *Structures*, 15, 184–195. <https://doi.org/10.1016/j.istruc.2018.07.001>
- Fernández-Jimenez, A., De La Torre, A. G., Palomo, A., López-Olmo, G., Alonso, M. M., & Aranda, M. A. G. (2006). Quantitative determination of phases in the

alkali activation of fly ash. Part I. Potential ash reactivity. *Fuel*, 85(5–6), 625–634. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.08.014>

Fernández-Jimenez, A., Palomo, A., & Criado, M. (2005). Microstructure development of alkali-activated fly ash cement : a descriptive model. *Cement and Concrete Research*, 35, 1204–1209. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.08.021>

Fernández-Jiménez, A., & Puertas, F. (2003). Effect of activator mix on the hydration and strength behaviour of alkali-activated slag cements. *Advances in Cement Research*, 15(3), 129–136.

Ferraz, D. F. (2016). Aditivos reductores de agua para concreto premezclado. *Instituto Mexicano Del Cemento y Del Concreto A.C.*, 22–23. www.revistacyt.com.mx

Gómez-Zamorano, L. Y., García-Guillén, G., & Acevedo-Dávila, J. L. (2015). Estudio de la hidratación de pastas de cemento portland reemplazadas con escoria granulada de alto horno, ceniza volante y metacaolín: efecto del empleo de dos aditivos superplastificantes. *Revista ALCONPAT*, 5(3), 193–208. <https://doi.org/10.21041/ra.v5i3.89>

Gomez Zamorano, L. Y. (2015). *Empleo De Materiales Alternativos En La Industria De La Construcción Para Vivienda Económica : Mejoramiento De Calidad De Vivienda Y Confort Térmico* .

Görhan, G., & Kürklü, G. (2014). The influence of the NaOH solution on the properties of the fly ash-based geopolymer mortar cured at different

- temperatures. *Composites Part B: Engineering*, 58, 371–377.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.10.082>
- Gülşan, M., Rasheed, A., Alzeebaree, R., Niş, A., & Kurtoğlu, A. (2019). Development of fly ash/slag based self-compacting geopolymer concrete using nano-silica and steel fiber. *Construction and Building Materials*, 211.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.228>
- Gunasekera, C., Setunge, S., & Law, D. W. (2019). Creep and drying shrinkage of different fly-ash-based geopolymers. *ACI Materials Journal*, 116(1), 39–49.
<https://doi.org/10.14359/51706941>
- Hadi, M., Al-Azzawi, M., & Yu, T. (2018). Effects of fly ash characteristics and alkaline activator components on compressive strength of fly ash-based geopolymer mortar. *Construction and Building Materials*, 175.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.092>
- Hajimohammadi, A., Provis, J. L., & Van Deventer, J. S. J. (2010). Effect of alumina release rate on the mechanism of geopolymer gel formation. *Chemistry of Materials*, 22(18), 5199–5208. <https://doi.org/10.1021/cm101151n>
- Hardjito, D., & Rangan, B. V. (2005). *DEVELOPMENT AND PROPERTIES OF LOW-CALCIUM FLY ASH-BASED GEOPOLYMER CONCRETE*.
- Hardjito, Djwantoro. (2005). Studies on Fly Ash-Based Geopolymer Concrete. *Curtin University of Technology*, November, 94.
<https://doi.org/10.1177/1049909113506980>
- Huaquisto Cáceres, S., & Belizario Quispe, G. (2018). Use of the flying ash in the

dosing of the concrete as a substitute for the cement. *Journal of High Andean Research*, 20(2), 225–234.

Ishwarya, G., Singh, B., Deshwal, S., & Bhattacharyya, S. K. (2019). Effect of sodium carbonate/sodium silicate activator on the rheology, geopolymerization and strength of fly ash/slag geopolymer pastes. *Cement and Concrete Composites*, 97(September 2018), 226–238. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.12.007>

Ismail, I., Bernal, S. A., Provis, J. L., San Nicolas, R., Hamdan, S., & van Deventer, J. S. J. (2014). Modification of phase evolution in alkali-activated blast furnace slag by the incorporation of fly ash. *CEMENT AND CONCRETE COMPOSITES*, 45, 125–135. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.09.006>

Jiang, X., Zhang, Y., Xiao, R., Polaczyk, P., Zhang, M., Hu, W., Bai, Y., & Huang, B. (2020). A Comparative Study on Geopolymers Synthesized by Different Classes of Fly Ash after Exposure to Elevated Temperatures. *Journal of Cleaner Production*, 122500. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122500>

John, S. K., Nadir, Y., & Girija, K. (2021). Effect of source materials, additives on the mechanical properties and durability of fly ash and fly ash-slag geopolymer mortar: A review. *Construction and Building Materials*, 280, 122443. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122443>

Juenger, M. C. G., Winnefeld, F., Provis, J. L., & Ideker, J. H. (2011). Advances in alternative cementitious binders. *Cement and Concrete Research*, 41(12), 1232–1243. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.11.012>

- Khale, D., & Chaudhary, R. (2007). Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: A review. *Journal of Materials Science*, 42(3), 729–746. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0401-4>
- Khan, M. Z. N., Shaikh, F. uddin A., Hao, Y., & Hao, H. (2016). Synthesis of high strength ambient cured geopolymer composite by using low calcium fly ash. *Construction and Building Materials*, 125. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.097>
- Kim, D., Lai, H. T., Chilingar, G. V., & Yen, T. F. (2006). Geopolymer formation and its unique properties. *Environmental Geology*, 51(1), 103–111. <https://doi.org/10.1007/s00254-006-0308-z>
- Kong, D. L. Y., & Sanjayan, J. G. (2010). Effect of elevated temperatures on geopolymer paste, mortar and concrete. *Cement and Concrete Research*, 40(2), 334–339. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.10.017>
- Kwasny, J., Aiken, T. A., Soutsos, M. N., McIntosh, J. A., & Cleland, D. J. (2018). Sulfate and acid resistance of lithomarge-based geopolymer mortars. *Construction and Building Materials*, 166, 537–553. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.129>
- Laskar, M. S., & Talukdar, S. (2018). Influence of Superplasticizer and Alkali Activator Concentration on Slag-Flyash Based Geopolymer. *Urbanization Challenges in Emerging Economies: Energy and Water Infrastructure; Transportation Infrastructure; and Planning and Financing - Selected Papers from the ASCE India Conference 2017*, 330–337.

- Li, N., Shi, C., Zhang, Z., Liu, Y., & Wang, H. (2019). A review on mixture design methods for geopolymer concrete. *Composites Part B: Engineering*, 178. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107490>
- Lizcano, M., Kim, H. S., Basu, S., & Radovic, M. (2012). Mechanical properties of sodium and potassium activated metakaolin-based geopolymers. *Journal of Materials Science*, 47(6), 2607–2616. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-6085-4>
- Luukkonen, T., Abdollahnejad, Z., Yliniemi, J., Kinnunen, P., & Illikainen, M. (2018). One-part alkali-activated materials: A review. In *Cement and Concrete Research* (Vol. 103). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.10.001>
- Ma, C. K., Awang, A. Z., & Omar, W. (2018). Structural and material performance of geopolymer concrete: A review. *Construction and Building Materials*, 186, 90–102. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.111>
- Martínez, E. D. R. (2009). Eficiencia de activadores alcalinos basados en diferentes fuentes de sílice para la producción de sistemas geopoliméricos de ceniza volante. *Tesis Doctoral*, 77.
- Mathew, G., & Joseph, B. (2017). Flexural Behaviour of Geopolymer Concrete Beams Exposed to Elevated Temperatures. *Journal of Building Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2017.09.009>
- Mehta, A., & Siddique, R. (2018). Sustainable geopolymer concrete using ground granulated blast furnace slag and rice husk ash: Strength and permeability properties. *Journal of Cleaner Production*, 205, 49–57.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.313>

Mehta, A., Siddique, R., Singh, B. P., Aggoun, S., Łagód, G., & Barnat-Hunek, D. (2017). Influence of various parameters on strength and absorption properties of fly ash based geopolymer concrete designed by Taguchi method. *Construction and Building Materials*, 150.

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.066>

Muhammad, F., Huang, X., Li, S., Xia, M., Zhang, M., Liu, Q., Shehzad Hassan, M. A., Jiao, B., Yu, L., & Li, D. (2018). Strength evaluation by using polycarboxylate superplasticizer and solidification efficiency of Cr⁶⁺, Pb²⁺ and Cd²⁺ in composite based geopolymer. *Journal of Cleaner Production*, 188, 807–815.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.033>

Najamuddin, S. K., Megat Johari, M. A., Maslehuddin, M., & Yusuf, M. O. (2019). Synthesis of low temperature cured alkaline activated silicomanganese fume mortar. *Construction and Building Materials*, 200, 387–397.

<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.056>

Nasir, M., Megat Johari, M. A., Yusuf, M. O., Maslehuddin, M., Al-Harhi, M. A., & Dafalla, H. (2019). Impact of Slag Content and Curing Methods on the Strength of Alkaline-Activated Silico-Manganese Fume/Blast Furnace Slag Mortars. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 44(10), 8325–8335.

<https://doi.org/10.1007/s13369-019-04063-7>

Nath, P., & Sarker, P. K. (2013). Fracture properties of geopolymer concrete cured in ambient temperature. *ISEC 2013 - 7th International Structural Engineering*

and Construction Conference: New Developments in Structural Engineering and Construction. <https://doi.org/10.3850/978-981-07-5354-2-M-53-430>

Nath, P., Sarker, P. K., & Rangan, V. B. (2015). Early age properties of low-calcium fly ash geopolymer concrete suitable for ambient curing. *Procedia Engineering*, 125, 601–607. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.11.077>

Nematollahi, B., & Sanjayan, J. (2014). Effect of different superplasticizers and activator combinations on workability and strength of fly ash based geopolymer. *Materials and Design*, 57, 667–672. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.01.064>

Ontiveros, C., Dávila, P., Vidaud, E., Manrique, I., & Loza, R. (2017). Aprovechamiento de la ceniza volante generada de las termoeléctricas de carbón de México como una adición en el concreto. *Alianza FiiDEM AC Innovación En Infraestructura*, 26–27. https://issuu.com/victorfernandez1/docs/concreto_-_cenizas_volantes

Palomo, Á., & Fernández-Jiménez, A. (2007). Factores que afectan al desarrollo inicial de resistencias a compresión en hormigones de ceniza volante activados alcalinamente (sin OPC) Factors affecting early compressive strength of alkali activated fly ash (OPC-free) concrete. *Materiales de Construcción*, 57, 7–22.

Palomo, Á., Grutzeck, M., & Blanco, M. (1999). Alkali-activated fly ashes: a cement for the future. *Cement and concrete research*. *Cement and Concrete Research*, 29(8):(May 2014), 1323-1329.

Palomo, A., Krivenko, P., Garcia-Lodeiro, I., Kavalerova, E., Maltseva, O., &

- Fernández-Jiménez, A. (2014a). A review on alkaline activation: New analytical perspectives. *Materiales de Construcción*, 64(315).
<https://doi.org/10.3989/mc.2014.00314>
- Palomo, A., Krivenko, P., Garcia-Lodeiro, I., Kavalerova, E., Maltseva, O., & Fernández-Jiménez, A. (2014b). A review on alkaline activation: new analytical perspectives. *Materiales de Construcción*, 64(315), e022.
<https://doi.org/10.3989/mc.2014.00314>
- Palomo, A., Monteiro, P., Martauz, P., & Bilek, V. (2019). Hybrid binders : A journey from the past to a sustainable future (opus caementicium futurum) Cement and Concrete Research Hybrid binders : A journey from the past to a sustainable future (opus caementicium futurum). *Cement and Concrete Research*, 124(January 2020), 105829. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105829>
- Part, W. K., Ramli, M., & Cheah, C. B. (2016). An Overview on the Influence of Various Factors on the Properties of Geopolymer Concrete Derived From Industrial Byproducts. *Handbook of Low Carbon Concrete*, 77, 263–334.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804524-4.00011-7>
- Parveen, Singhal, D., Junaid, M. T., Jindal, B. B., & Mehta, A. (2018). Mechanical and microstructural properties of fly ash based geopolymer concrete incorporating alccofine at ambient curing. *Construction and Building Materials*, 180(2018), 298–307. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.286>
- Provis, J. L. (2018a). Alkali-activated materials. *Cement and Concrete Research*, 114, 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.009>

- Provis, J. L. (2018b). Alkali-activated materials. In *Cement and Concrete Research* (Vol. 114, pp. 40–48). Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.009>
- Provis, J. L., & Van Deventer, J. S. J. (2009). Geopolymers Structure, processing, properties and industrial applications. *Woodhead Publishing Limited*.
- Provis, J. L., & Van Deventer, J. S. J. (2014). *Alkali Activated Materials* (J. L. Provis & J. S. J. van Deventer (eds.); Vol. 13). Springer Netherlands.
<https://doi.org/10.1007/978-94-007-7672-2>
- Puertas, F, Alonso, M. M., & Rojo, G. (2018). Alkali-activated slag concrete : Fresh and hardened behaviour Alkali-activated slag concrete : Fresh and hardened behaviour. *Cement and Concrete Composites*, 85(October 2017), 22–31.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.10.003>
- Puertas, Fernanda, & Torres-Carrasco, M. (2017). Alkaline activation of different aluminosilicates as an alternative to Portland cement : alkali activated cements or geopolymers La activación alcalina de diferentes aluminosilicatos como una alternativa al Cemento Portland : cementos activados alcaliname. *Revista Ingeniería de La Construcción*, 32(2), 5–12.
- Rafique Bhutta, M. A., Hussin, W. M., Mohd, A., & Mohd Tahir, M. (2014). Sulphate Resistance of Geopolymer Concrete Prepared from Blended Waste Fuel Ash. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 26(11), 04014080.
[https://doi.org/10.1061/\(asce\)mt.1943-5533.0001030](https://doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0001030)
- Rangan, B. V. (2008). Fly ash-based geopolymer concrete. In *Engineering Faculty*

Curtin University of Technology Perth. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0523-8>

Rao, F., & Liu, Q. (2015). Geopolymerization and its potential application in mine tailings consolidation: A review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 36(6), 399–409. <https://doi.org/10.1080/08827508.2015.1055625>

Reddy Bellum, R., Nerella, R., Chand Madduru, S. R., & Reddy Indukuri, C. S. (2019). Mix Design and Mechanical Properties of Fly Ash and GGBFS-Synthesized Alkali-Activated Concrete (AAC). *Infrastructures*, 4(2), 20. <https://doi.org/10.3390/infrastructures4020020>

Rendón Belmonte, M., Fernández-Jiménez, A., Palomo Sánchez, Á., Martínez Madrid, M., Torres Acosta, A., & Pérez Quiroz, J. (2015). Desarrollo de nuevos cementos : “ C ementos alcalinos y cementos híbridos .” *Instituto Mexicano Del Transporte*, 44, 88.

Sam, A. De, & Deepa, R. S. (2018). Studies on ambient cured geopolymer concrete. *Emerging Trends in Engineering, Science and Technology for Society, Energy and Environment - Proceedings of the International Conference in Emerging Trends in Engineering, Science and Technology, ICETEST 2018*.

Samantasinghar, S., & Singh, S. P. (2019). Fresh and Hardened Properties of Fly Ash–Slag Blended Geopolymer Paste and Mortar. *International Journal of Concrete Structures and Materials*, 13(1), 1–12. <https://doi.org/10.1186/s40069-019-0360-1>

Scrivener, K. L., John, V. M., & Gartner, E. M. (2018). Eco-efficient cements:

- Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. *Cement and Concrete Research*, 114(March), 2–26. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.015>
- Singh, B., Ishwarya, G., Gupta, M., & Bhattacharyya, S. K. (2015). Geopolymer concrete: A review of some recent developments. *Construction and Building Materials*, 85, 78–90. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.036>
- Singh, B., Rahman, M. R., Paswan, R., & Bhattacharyya, S. K. (2016). Effect of activator concentration on the strength, ITZ and drying shrinkage of fly ash/slag geopolymer concrete. *Construction and Building Materials*, 118. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.008>
- Skoog, D. A., James Holler, F., & Crouch, S. R. (2008). *Principios de Análisis instrumental*.
- Soutsos, M., Boyle, A. P., Vinai, R., Hadjierakleous, A., & Barnett, S. J. (2016). Factors influencing the compressive strength of fly ash based geopolymers. *Construction and Building Materials*, 110. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.11.045>
- Torres-Carrasco, M., & Puertas, F. (2017). La activación alcalina de diferentes aluminosilicatos como una alternativa al Cemento Portland: cementos activados alcalinamente o geopolímeros. *Revista Ingeniería de Construcción*, 32(2), 05–12. <https://doi.org/10.4067/S0718-50732017000200001>
- Winnefeld, F., Gluth, G. J. G., Bernal, S. A., Bignozzi, M. C., Carabba, L., Chithiraputhiran, S., Dehghan, A., Dolenc, S., Dombrowski-Daube, K., Dubey,

- A., Ducman, V., Jin, Y., Peterson, K., Stephan, D., & Provis, J. L. (2020). RILEM TC 247-DTA round robin test: sulfate resistance, alkali-silica reaction and freeze–thaw resistance of alkali-activated concretes. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 53(6), 1–17. <https://doi.org/10.1617/s11527-020-01562-0>
- Wu, Y., Wang, W., Wang, H., Cai, L., Bai, T., Zhang, Y., Lu, B., Du, F., & Jiang, C. (2019). Geopolymer, green alkali activated cementitious material: Synthesis, applications and challenges. *Construction and Building Materials*, 224. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.112>
- Xie, J., Wang, J., Rao, R., Wang, C., & Fang, C. (2019). Effects of combined usage of GGBS and fly ash on workability and mechanical properties of alkali activated geopolymer concrete with recycled aggregate. *Composites Part B: Engineering*, 164. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.11.067>
- Xu, H., & Van Deventer, J. S. J. (2000). The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *International Journal of Mineral Processing*, 59(3), 247–266. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00074-5](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00074-5)
- Yazdi, M. A., Liebscher, M., Hempel, S., Yang, J., & Mechtcherine, V. (2018). Correlation of microstructural and mechanical properties of geopolymers produced from fly ash and slag at room temperature. *Construction and Building Materials*, 191. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.037>
- Yip, C. K., Lukey, G. C., & Deventer, J. S. J. Van. (2005). The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline

activation. *Cement and Concrete Research*, 35, 1688–1697.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.10.042>

Yliniemi, J., Walkley, B., Provis, J. L., Kinnunen, P., & Illikainen, M. (2020). Influence of activator type on reaction kinetics, setting time, and compressive strength of alkali-activated mineral wools. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 0123456789. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09651-6>

Yu, J., Lu, C., Leung, C. K. Y., & Li, G. (2017). Mechanical properties of green structural concrete with ultrahigh-volume fly ash. *Construction and Building Materials*, 147, 510–518. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.188>

Yuan, J., Li, L., He, P., Chen, Z., Lao, C., Jia, D., & Zhou, Y. (2021). Effects of kinds of alkali-activated ions on geopolymerization process of geopolymer cement pastes. *Construction and Building Materials*, 293, 123536. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123536>

Zaetang, Y., Wongsas, A., Chindaprasirt, P., Sata, V., Nakhon, C. S., Campus, P., & Author, C. (2019). UTILIZATION OF CRUMB RUBBER AS AGGREGATE IN HIGH. *International Journal of GEOMATE*, 17(64), 158–165.

Zannerni, G. M., Fattah, K. P., & Al-Tamimi, A. K. (2020). Ambient-cured geopolymer concrete with single alkali activator. *Sustainable Materials and Technologies*, 23, e00131. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00131>

Zhang, P., Wang, K., Li, Q., Wang, J., & Ling, Y. (2020). Fabrication and engineering properties of concretes based on geopolymers/alkali-activated binders - A review. In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 258). Elsevier Ltd.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120896>

Zhang, Zuhau, Zhu, Y., Yang, T., Li, L., Zhu, H., & Wang, H. (2017). Conversion of local industrial wastes into greener cement through geopolymer technology: A case study of high-magnesium nickel slag. *Journal of Cleaner Production*. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.09.147>

Zhang, Zuhua, Provis, J. L., Reid, A., & Wang, H. (2014). Fly ash-based geopolymers: The relationship between composition, pore structure and efflorescence. *Cement and Concrete Research*, 64, 30–41. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.06.004>

Zhao, X., Liu, C., Zuo, L., Zhu, Q., Ma, W., & Liu, Y. (2020). Preparation and characterization of press-formed fly ash cement incorporating soda residue. *Materials Letters*, 259. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126852>

Zhuang, X. Y., Chen, L., Komarneni, S., Zhou, C. H., Tong, D. S., Yang, H. M., Yu, W. H., & Wang, H. (2016). Fly ash-based geopolymer: Clean production, properties and applications. *Journal of Cleaner Production*, 125, 253–267. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.03.019>