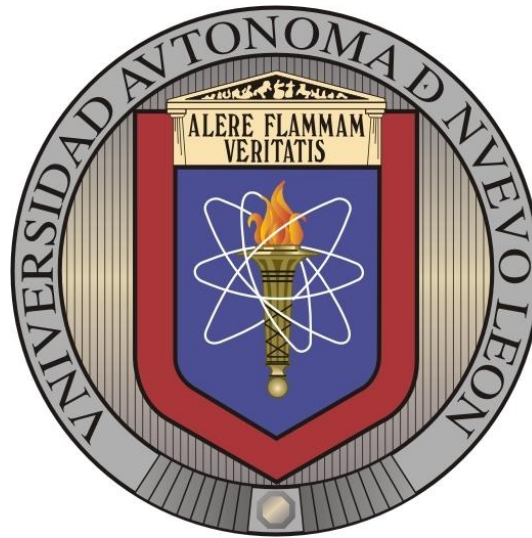


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**“SÍNTESIS DE GEOPOLÍMEROS MEDIANTE DIFERENTES
PRECURSORES”**

MONTERREY, NUEVO LEÓN

Por

MARÍA DE LOURDES BALANDRÁN TORRES

TESIS

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON
ESPECIALIDAD EN MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

FEBRERO, 2011

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**“SÍNTESIS DE GEOPOLÍMEROS MEDIANTE DIFERENTES
PRECURSORES”**

MONTERREY, NUEVO LEÓN

Por

MARÍA DE LOURDES BALANDRÁN TORRES

TESIS

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON
ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

CD. UNIVERSITARIA

FEBRERO, 2011

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis **“Síntesis de geopolímeros mediante diferentes precursores”** realizada por la L.Q.I. María de Lourdes Balandrán Torres, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El comité de tesis

Dra. Lauren Y. Gómez Zamorano
Asesor

Dra. Bertha Alicia Vázquez Méndez
Revisor

Dr. Jorge Leobardo Acevedo Dávila
Revisor

Vo. Bo.

Dr. Moisés Hinojosa Rivera
Subdirector de Estudios de Posgrado

Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L. a Febrero de 2010

Agradecimientos

Agradezco primeramente a Dios por la grandeza de su amor y por haberme permitido llevar a cabo el término de este gran logro.

A mis padres Isabel y Reymundo por su amor, consejos y apoyo en todas las decisiones a lo largo de mi vida, logrando forjar la mujer que ahora soy, a mis hermanos Mundo y Omar por esos bellos momentos que hemos pasado juntos, a Ricardo el amor de mi vida por su confianza y fortaleza brindada, a mis amigos y todos aquellos que en algún momento de sus vidas se permitieron brindarme su apoyo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo económico con la beca para la realización de la tesis.

A la Dra. Lauren Y. Gómez Zamorano mi asesora, por su invaluable apoyo académico, tiempo y confianza para la libertad de trabajo otorgada durante la realización de la tesis.

A la Dra. Bertha Alicia Vázquez Méndez y el Dr. Jorge Leobardo Acevedo Dávila, por su valioso apoyo en la revisión de la tesis.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (CINVESTAV) del IPN Unidad Saltillo, por su apoyo en la realización de las pruebas mecánicas.

A mis compañeros del área de geopolímeros y cementos, por compartir sus conocimientos conmigo.

A la Facultad de Ciencias Químicas, del área de CELAES y posgrado por el apoyo en los análisis mediante FT-IR y DRX, especialmente al L.Q.I Alejandro y a la Dra. Anabel.

Dedicatoria

*A mi amigo siempre fiel,
gran tesoro, fortaleza, mi
vida, mi Dios y mi todo.*

*Y especialmente a mis
padres quienes son el pilar
fundamental de mi vida.*

Con todo mi amor, Lulú

CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	i
ÍNDICE DE TABLAS.....	iii
SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS.....	iv
RESUMEN.....	v
CAPÍTULO 1.....	1
1. INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 2.....	5
2. ANTECEDENTES.....	5
2.1 Geopolímeros.....	6
2.1.1 Definición.....	6
2.1.2 Nomenclatura.....	6
2.2 Síntesis.....	8
2.2.1 Precursores y agentes activadores.....	9
2.3. Variables que intervienen en la síntesis de materiales geopoliméricos.....	13
2.3.1 Efecto de la relación H_2O/M_2O	13
2.3.2 Temperatura y tiempo de curado.....	13
2.3.3 Composición química.....	14
2.3.4 Aspectos a considerar.....	15
2.4 Propiedades y aplicaciones.....	18
2.4.1 Resistencia mecánica.....	18
2.4.2 Resistencia química y térmica.....	19
2.4.3 Aplicaciones.....	20
2.4.3.1 Aplicación en morteros.....	21
2.5 Justificación.....	23
2.6 Hipótesis.....	25
2.7 Objetivo.....	25
2.8 Metas.....	25
CAPÍTULO 3.....	26
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	26

3.1 Materiales.....	27
3.2 Metodología experimental.....	27
3.2.1 FASE I. Caracterización de la materia prima	29
3.2.1.1 Caolín	29
3.2.1.2 Ceniza Volante	29
3.2.2 FASE II. Estudio preliminar	30
3.2.2.1 Preparación de agentes activadores.....	30
3.2.2.2 Pruebas exploratorias	30
3.2.3 FASE III. Estudio Intensivo.....	35
3.2.3.1 Síntesis de pastas	35
3.2.3.2 Síntesis de morteros	39
3.2.3.3 Caracterización de las muestras	40
CAPÍTULO 4.....	45
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	45
4.1 FASE I. Caracterización de la materia prima	46
4.1.1 Caolín.....	46
4.1.1.1 Análisis termogravimétrico	46
4.1.1.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	46
4.1.1.3 Difracción de rayos X (método de polvos).....	49
4.1.1.4 Análisis químico	49
4.1.2 Ceniza volante	50
4.1.2.1 Análisis químico	50
4.1.2.2 Microscopía electrónica de barrido	51
4.2 FASE II. Estudio preliminar	51
4.2.1 Preliminares I	51
4.2.2 Preliminares II	54
4.3 FASE III. Estudio intensivo	57
4.3.1 Caracterización de pastas	57
4.3.1.1 Resistencia a la compresión	57
4.3.1.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	64
4.3.1.3 Difracción de rayos X	70
4.3.1.4 Microscopía electrónica de barrido	73

4.3.2 Caracterización de morteros	82
4.3.2.1 Resistencia a la compresión	83
4.3.2.2 Microscopía electrónica de barrido	85
CAPÍTULO 5.....	89
5. DISCUSIÓN GENERAL.....	89
CAPÍTULO 6.....	96
6. CONCLUSIONES	96
REFERENCIAS	98

Índice de figuras

Figura 1. Emisiones de CO ₂ , directas de la producción de cemento (1970-2050), adaptado de Taylor ³	3
Figura 2. Representación esquemática de la red sialato.....	6
Figura 3. Estructura representativa del geopolímero polisialato de sodio (Na-PS).....	6
Figura 4. Estructura de la caolinita presente en el caolín (2SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·2H ₂ O).	9
Figura 5. Combustión del carbón y formación de la CV. Adaptado de Helmut R.....	10
Figura 6. Modelo descriptivo de la activación alcalina de la CV ²⁴	12
Figura 7. Viscosidades de soluciones alcalinas en función de la molaridad.....	17
Figura 8. Esquema formación de carbonatos en la superficie del material.	17
Figura 9. Interfaz entre el agregado y el geopolímero (mortero, CV:agregado=1:4), muestra a 28 días de curado ⁴⁶	22
Figura 10. Etapas de la metodología experimental.	28
Figura 11. Diagrama de flujo de preparación y acondicionamiento de pastas geopoliméricas de sistemas finales.....	38
Figura 12. Diagrama del procedimiento de la síntesis de morteros.....	40
Figura 13. Representación esquemática de las probetas cúbicas.....	41
Figura 14. Gráfica de ATG de caolín.	46
Figura 15. Espectro de FT-IR del caolín sin calcinar y el caolín calcinado a 700°C durante 6 horas.	48
Figura 16. Patrón de DRX caolín y Mk.	49
Figura 17. Micrografía a detalle de la morfología de la CV sin activar.	51
Figura 18. <i>Preliminares I</i> , muestras curadas durante a) 2, b) 4, c) 6 y d) 12 h a 85°C. 52	52
Figura 19. Muestras curadas durante 24 h a 85°C.....	52
Figura 20. Impacto en la trabajabilidad de pastas geopoliméricas al usar diferentes mezclas de activadores a) Mk con NaOH+SS, b) Mk con KOH+SS, c) CV con NaOH+SS y d) CV con KOH+SS.	59
Figura 21. Gráfico de resistencia a la compresión para los sistemas primarios a diferentes días de curado.	60
Figura 22. Resultados de resistencia a la compresión para sistemas S-Na _x	61
Figura 23. Resultados de resistencia a la compresión para sistemas S-NaK _x	63
Figura 24. Espectros de FT-IR de GP a 3 y 28 días de curado activados con: NaOH y SS a)GP-Na(3) y c)GP-Na(28); KOH y SS b)GP-NaK(3) y d)GP-NaK(28).	65
Figura 25. Espectros de FT-IR de GP a 3 días de curado para sistemas binarios, activados con NaOH+SS a) y c), KOH+SS b) y d).	68
Figura 26. Espectros de FT-IR de GP a 28 días de curado para sistemas binarios, activados con NaOH + SS a) y c), KOH + SS b) y d).....	69
Figura 27. Patrones de DRX Mk y CV sin activar.	70
Figura 28. Patrones de difracción de GP de sistemas primarios a 28 días de curado. .	71
Figura 29. Patrones de DRX de GP de sistemas binarios a 28 días de curado.	72

Figura 30. Microestructuras del Mk y CV obtenidas a 500x, utilizando diferentes activadores: NaOH con SS, a)Mk-Na y b)CV-Na ₁ ; KOH con SS, c)Mk-NaK y d)CV-NaK ₁	74
Figura 31. GP de sistema Binario S-Na ₃ (28); 70% Mk-Na y 30% CV-Na ₁	75
Figura 32. GP de sistema Binario S-NaK ₃ (28); 70% Mk-NaK y 30% CV-NaK ₁	76
Figura 33. Mapeo químico del sistema S-Na ₃ a 28 días de curado.....	77
Figura 34. Mapeo químico del sistema S-NaK ₃ a 28 días de curado.....	80
Figura 35. Comparación de la trabajabilidad de las mezclas de morteros geopoliméricos a) Mortero MS-Na ₃ , b) Mortero MS-NaK ₃	82
Figura 36. Resistencia a la compresión de morteros con sus respectivas pastas de S-Na ₃ y S-NaK ₃	84
Figura 37. Mapeo químico del mortero MS-Na ₃ a 28 días de curado.....	86
Figura 38. Mapeo químico del mortero MS-NaK ₃ a 28 días de curado.....	87
Figura 39. Variables que afectan directamente los valores de resistencia a la compresión de los GP.	89
Figura 40. Muestras curadas durante 24 horas a alta temperatura de 85°C.	90
Figura 41. Morfología de la CV; A) CV sin activar a 500X, B) CV activada con NaOH+SS a 28 días de curado a 1,500X.	92
Figura 42. Resistencia a la compresión de los GP con diferentes porcentajes de remplazo y utilización de distintos agentes alcalinos.	93
Figura 43. Incremento en la trabajabilidad de pastas y morteros al utilizar una mezcla de activadores a) NaOH+SS y b) KOH+SS.....	94
Figura 44. Acabado superficial de a) Pasta y b) Mortero.	95

Índice de tablas

Tabla 1. Clasificación y uso de Geopolímeros.	7
Tabla 2. Datos de resistencia a la compresión de geopolímeros sintetizados con diferentes precursores.....	18
Tabla 3. Aplicaciones de geopolímeros a partir de 1972.....	20
Tabla 4. Estudios realizados sobre morteros geopoliméricos.	21
Tabla 5. Relación de las cantidades de agentes alcalinos en porcentajes (%), utilizando una solución del MOH de [5] molar.	31
Tabla 6. Relación de las cantidades de agentes alcalinos en porcentajes (%), utilizando una solución del MOH de [10] molar.....	31
Tabla 7. Relaciones molares reportados en literatura.....	32
Tabla 8. Formulaciones para el Mk variando las relaciones S/A, H/M y M/S.....	33
Tabla 9. Formulaciones para la CV variando las relaciones S/A, M/A y H/M.....	34
Tabla 10. Tabla de composiciones para sistemas finales.	36
Tabla 11. Muestras analizadas mediante MEB.....	43
Tabla 12. Bandas características para los diferentes enlaces en materiales geopoliméricos ⁵⁷	47
Tabla 13. Composición química del Mk en porcentajes de óxidos.	50
Tabla 14. Composición química de la ceniza en porcentajes de óxidos.....	50
Tabla 15. Composición química de SiO ₂ y Al ₂ O ₃ en las diferentes fases.	50
Tabla 16. Tabla representativa de las características más importantes en la selección de muestras.	53
Tabla 17. Resistencia a la compresión a 7 días de curado de los mejores experimentos de preliminares I.....	54
Tabla 18. <i>Preliminares II</i> , Resultados de los experimentos seleccionados para el Mk variando las relaciones S/A, H/N y N/S.	55
Tabla 19. <i>Preliminares II</i> , mejores experimentos para la CV variando las relaciones molares de S/A, H/N y N/S.	56
Tabla 20. Resistencia a la compresión de GP a diferentes días de curado expresado en MPa.	58
Tabla 21. Relaciones molares calculadas para los sistemas binarios.	62
Tabla 22. Microanálisis en la matriz del geopolímero S-Na ₃	78
Tabla 23. Microanálisis en la matriz del geopolímero S-NaK ₃	81
Tabla 24. Resistencia a la compresión de morteros de los sistemas MS-Na ₃ y MS-NaK ₃	83

Símbolos y abreviaturas

Abreviatura	Significado
Mk	Metacaolín
CV	Ceniza Volante
EAH	Escoria de Alto Horno
CPO	Cemento Portland Ordinario
GP	Geopolímero
MOH	Hidróxido del Metal (Sodio o Potasio)
SM	Silicato del Metal (Sodio o Potasio)
SS	Silicato de Sodio
SP	Silicato de Potasio
S/A	Relación molar Sílice/Alúmina
M/A	Relación molar óxido del Metal (M=Na o Na+K)/Alúmina
H/M	Relación molar agua/óxido del Metal (Na o Na+K)
N	Óxido de sodio
K	Óxido de potasio
PS	Polisialato
PSS	Polisialato-siloxo
PSD	Polisialato-disiloxo
RC	Resistencia a la Compresión
FT-IR	Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier
DRX	Difracción de Rayos X
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
FRX	Fluorescencia de Rayos X
ATG	Análisis Termogravimétrico
EDS	Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X

RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron geopolímeros base metacaolín, mediante la adición de ceniza volante al 10, 20 y 30% de reemplazo utilizando soluciones activadoras de silicato de sodio con hidróxido de potasio y de sodio. Se llevaron a cabo una serie de pruebas preliminares donde se varió la composición química del caolín y la ceniza con respecto a las relaciones molares de $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ y $\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}$; para encontrar la composición adecuada para realizar la síntesis. En el caso del metacaolín se encontró que los mejores experimentos fueron con la composición de $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=3.9$, $\text{M}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3=0.26$, $\text{H}_2\text{O}:\text{M}_2\text{O}=10$. Por otro lado, para la ceniza volante se tomaron los dos mejores resultados de las pruebas preliminares, de manera que se diera seguimiento al comportamiento de ésta para preparar formulaciones binarias. La composición empleada fue $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=8.3$ y 8.5 , $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.24$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}=9$ y 10 ; donde M puede ser K ó Na; dependiendo del hidróxido utilizado. Posteriormente se realizaron mezclas de caolín y reemplazo de ceniza al 10, 20 y 30%. Estos especímenes fueron sometidos a ensayos de compresión a 3, 7, 14 y 28 días de curado. Los mejores resultados se obtuvieron utilizando silicato de sodio (SS) e hidróxido de potasio (KOH) como activadores con resultados superiores a los 80 MPa. Se analizaron los diferentes sistemas primarios y binarios a 28 días de curado, mediante las técnicas de difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y microscopía electrónica de barrido encontrando las características comúnmente reportadas para la mayoría de los sistemas geopoliméricos. Para un intensivo estudio del comportamiento de la síntesis de geopolímeros mediante diferentes precursores se fabricaron morteros de los sistemas con mayor porcentaje de ceniza volante (CV); observando que los resultados a la compresión aumentaron con respecto a los valores obtenidos en las pastas. Mediante MEB, se observaron microestructuras homogéneas, lo que impactó de manera positiva en los resultados de resistencia a la compresión tanto en pastas como en morteros.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

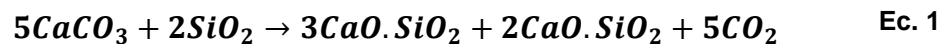
Hoy en día al tratar de satisfacer las necesidades humanas y tecnológicas se ha obtenido un considerable crecimiento industrial y desarrollo económico lo que ha generado más empleos y competitividad nacional e internacional. Sin embargo, este crecimiento ha impactado también de manera negativa; ya que las industrias de la transformación, en particular; la del cemento, la metalmecánica y la eléctrica, generan toneladas de residuos, desechos y gases tóxicos que afectan el medio ambiente.



Debido a esto, se requiere de manera inmediata controlar la contaminación ambiental, ya que ésta ha producido severas consecuencias como el calentamiento global y el cambio climático, impactando en la estabilidad del planeta.

Entre los desechos de mayor impacto que se generan en las industrias antes mencionadas, están las cenizas, la escorias de producción de acero y gases de CO_x y SO_x. Actualmente existen pocas alternativas en nuestro país para reutilizar, disminuir o confinar estos desechos, sin embargo se utilizan filtros, precipitadores electrostáticos para gases y polvos y su disposición en lagunas o terrenos baldíos, que son poco eficientes y generan costo extra sobre el producto final.

En particular, para la industria del cemento es de gran importancia disminuir la producción de CO₂, ya que se ha calculado que por una tonelada de cemento portland se genera una tonelada de CO₂¹ que se libera a la atmósfera, producto de la descomposición de la materia prima (Ec. 1) y de la emisión de contaminantes provenientes de la quema de combustibles. Esto impacta con el 8% de las emisiones totales de CO₂ a nivel mundial².



Se estima que para el año 2050 de acuerdo a la IEA (Internacional Energy Agency) las emisiones mundiales de CO₂ seran de aproximadamente 28,000 Mt, impactando la industria del cemento con más de 2500 Mt³, como se muestra en el gráfico de la Figura 1.



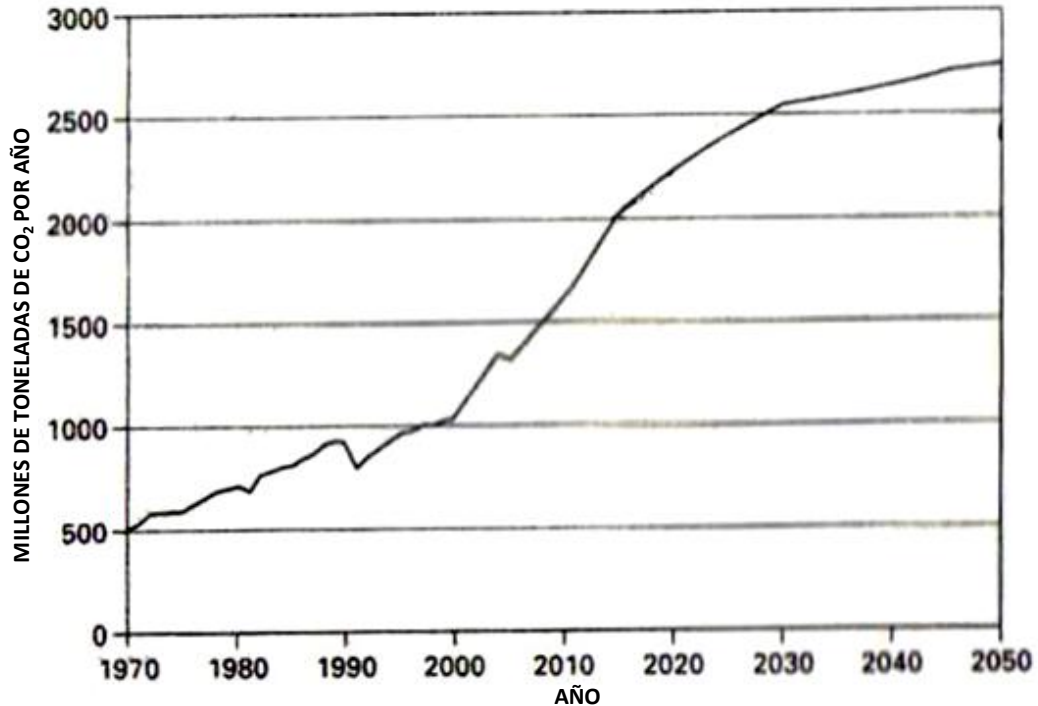


Figura 1. Emisiones de CO₂, directas de la producción de cemento (1970-2050), adaptado de Taylor³.

Debido a esto, se han buscado nuevas alternativas para poder disminuir la emisión de estos contaminantes. Una de estas alternativas ha consistido en utilizar subproductos de otras industrias como reemplazo parcial o total del cemento, así como emplear una menor cantidad de materias primas y combustibles. En la actualidad es necesario implementar nuevas tecnologías que cumplan con las siguientes características:

- No generen costo o que sea poco.
- Sean amigables con el medio ambiente.
- Optimicen el uso de recursos.

Entre los materiales que se pueden emplear como reemplazo total o parcial del cemento portland están:

- a) Materias primas naturales como las arcillas (Metacaolín).
- b) Subproductos industriales como la escoria de alto horno, la ceniza volante y el humo de sílice.



Estos materiales son susceptibles a la activación química mediante el uso de agentes alcalinos⁴, los cuales son necesarios para iniciar la reacción de geopolimerización. En general los aluminosilicatos pueden ser activados por hidróxidos alcalinos o silicatos. Entre los más utilizados están el hidróxido de sodio (NaOH), comúnmente utilizado por tener bajo costo y baja viscosidad a altas concentraciones y el silicato de sodio (SS), que confiere muy buenas propiedades mecánicas a los materiales sintetizados. Sin embargo, pocos estudios se han llevado a cabo utilizando otros activadores, como el caso del hidróxido de potasio (KOH), que promete mejores propiedades de resistencia tanto química como mecnica⁵, además de mayor estabilidad⁶. Es importante señalar que existen dudas sobre el comportamiento de geopolímeros en presencia de este activador, debido a la naturaleza de los estudios realizados con dicho activador. Algunos reportes indican que la cristalización es más lenta en sistemas geopoliméricos KOH/Metacaolín comparada con sistemas de NaOH/metacaoln⁷ y apreciablemente suprimida en sistemas con KOH/ceniza volante comparados con geopolímeros NaOH/ceniza volante⁶. No obstante, existe poca información en la literatura sobre el efecto de este material como activador, por lo que su investigación puede resultar una muy importante aportación científica y tecnológica en la industria de la construcción.



CAPÍTULO 2

2. ANTECEDENTES

El término “geopolímero” fue propuesto por el científico francés Joseph Davidovits; cuyo concepto es aplicado a materiales sólidos sintetizados mediante la reacción de aluminosilicatos con soluciones alcalinas^{8,9} lo cual permite que se lleven a cabo las reacciones de hidratación y policondensación de aluminosilicatos naturales como metacaolín (Mk) o de desechos industriales como escoria de alto horno (EAH) y ceniza volante (CV).



Estos materiales fueron originalmente nombrados como “polisialatos”; 9 años después Davidovits los nombró “Geopolímeros”, término que hoy en día es ampliamente aceptado. En la literatura se pueden encontrar como polímeros minerales, polímeros inorgánicos, cerámicos enlazados alcalinamente e hidrocerámicos, entre otros.

2.1 Geopolímeros

2.1.1 Definición

Los geopolímeros son materiales sólidos formados por unidades tetraédricas de aluminio y silicio unidas alternadamente compartiendo átomos de oxígeno; que forman la red sialato (Figura 2), la cual presenta una estructura con carga balanceada por medio de la presencia de iones positivos (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{+2} , Ba^{+2} , NH^{+4} , H_3O^+), para compensar la carga del Al^{+3} (Figura 3) que está en coordinación tetraédrica¹⁰.

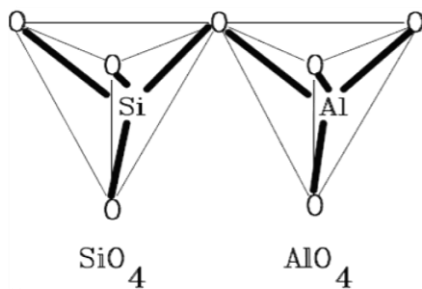


Figura 2. Representación esquemática de la red sialato.

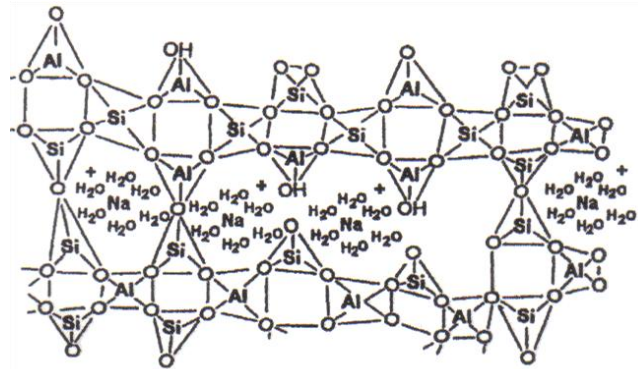


Figura 3. Estructura representativa del geopolímero polisialato de sodio (Na-PS).

2.1.2 Nomenclatura

La fórmula general empírica de un geopolímero se presenta a continuación:

$$Mn\{-(\text{SiO}_2)_z - \text{AlO}_2\}_n, w\text{H}_2\text{O} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde M es el catión como el Na^+ o K^+ , n es el grado de policondensación, z es 1, 2 y 3¹¹ y w es la cantidad de agua enlazada.

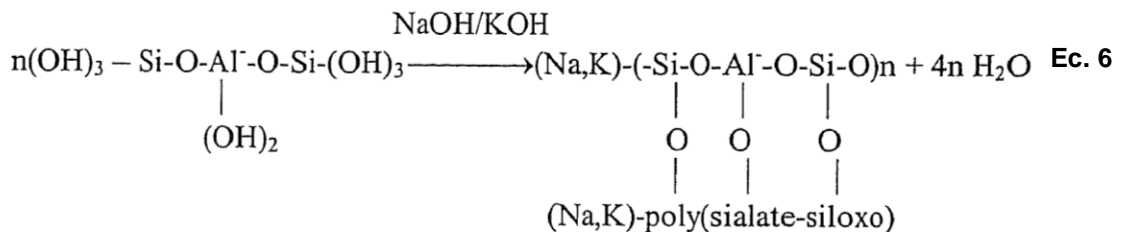
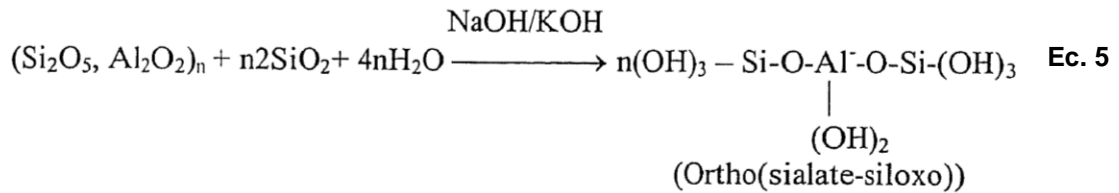
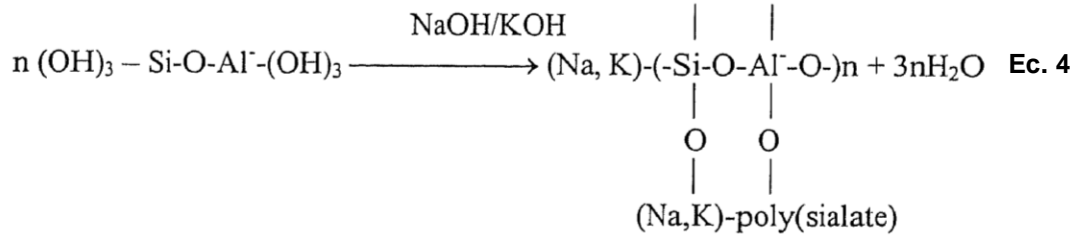
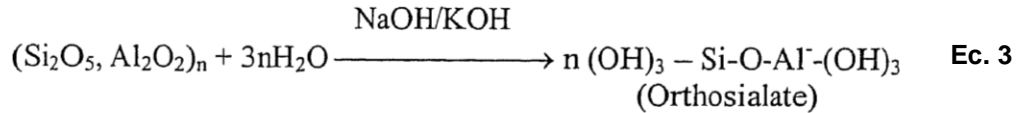
Los tetraedros de SiO_4 y AlO_4 enlazados alternadamente forman redes de Polisialato (-Si-O-Al-O-), Polisialato-siloxo (-Si-O-Al-O-Si-O-), Polisialato-disiloxo (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-), para dar paso a la producción de geopolímeros. Esatos diferentes tipos de geopolímeros se presentan en la Tabla 1, donde la relación Si:Al afecta directamente en las propiedades del material.

Tabla 1. Clasificación y uso de Geopolímeros¹².

Precursor	Estructura	Catión	Uso
Polisialato (PS)	$(-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-)$	K-PS	Aislante térmico
	Si:Al 1:1	Na-PS	Resistencia al fuego
Polisialato-siloxo (PSS)	$(-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-)$	K-PSS	Refractario
	Si:Al 2:1	Na-PSS	Resistencia al fuego
Polisialato-disiloxo (PSDS)	$\left[\begin{array}{c} -\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{Si} \\ \\ \text{O} \end{array} \right]$	K, Ca-PSS	Cementos para desechos tóxicos
		K-PSDS	Compósitos
		Na-PSDS	Refractarios
	Si:Al 3:1	K, Na-PSDS	Materiales con resistencia al fuego

Aún cuando no está bien definido el mecanismo mediante el cual se forman estos geopolímeros, estudios recientes mencionan que para el metacaolín¹³ en presencia de una solución altamente alcalina de sodio y/o potasio ocurren reacciones de disolución (Ec. 3) y condensación (Ec. 4 a Ec. 6) que van generando especies de monómeros, dímeros, oligómeros y finalmente geopolímeros, lo que se puede representar esquemáticamente de la siguiente manera:





Los cationes como el Na^+ y K^+ ocupan huecos en el arreglo polimérico, balanceando la carga negativa de la estructura provocada por el Al^{+3} en coordinación tetraédrica. Las unidades tetraédricas formadas se distribuyen al azar en la estructura, generando desorden a largo alcance, el cual confiere a estos materiales sus propiedades de estabilidad térmica¹⁴, química¹⁵ y mecánica¹⁶.

2.2 Síntesis

Generalmente los geopolímeros se forman en condiciones de pH básico, a temperaturas relativamente bajas, desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 90°C, comparadas con la necesaria para formar un material cerámico (> 1000 °C).



2.2.1 Precursores y agentes activadores

En general, las materias primas deben de poseer un alto contenido de silicio y aluminio (materiales silicoaluminosos) y al mismo tiempo, que presenten alta inestabilidad termodinámica (estructura amorfa).

Los materiales comúnmente utilizados como precursores para sintetizar geopolímeros son: arcillas calcinadas y cenizas volantes, los cuales han sido ampliamente estudiadas de forma individual como reemplazo parcial del cemento portland ordinario (CPO).

(a) Las *arcillas naturales calcinadas* (como el caolín) son materiales que han sido analizados como precursores primarios de los geopolímeros. La calcinación del caolín para transformarlo al estado metaestable se lleva a cabo alrededor de los 600-900C dependiendo de las impurezas presentes. Esta calcinación ocasiona la pérdida de los grupos -OH en la estructura (deshidroxilación), lo que origina la pérdida del orden de largo alcance, por lo que el compuesto se vuelve amorfo¹⁷ y se genera un estado de alta energía interna, ya que el aluminio sufre un cambio de coordinación octaédrica a tetraédrica. En la Figura 4 se puede observar la coordinación octaédrica del aluminio presente en la caolinita antes de la calcinación.

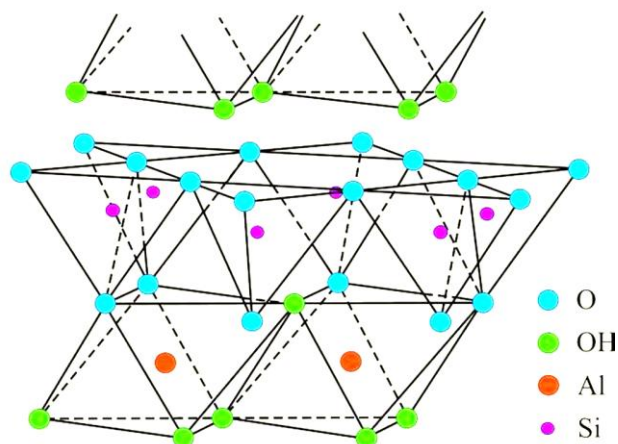


Figura 4. Estructura de la caolinita presente en el caolín ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

(b) Otro material recientemente utilizado es la *ceniza volante* (CV), el cual es un residuo silicoaluminoso derivado de la combustión de carbón en plantas de generación de energía eléctrica y se recolecta mediante precipitadores electrostáticos o casas de bolsas. En México este material no tiene costo alguno al ser un desecho poco utilizado, por lo que se requiere de manera inmediata su utilización. En la actualidad se le han dado algunos usos, entre los que destaca su uso como reemplazo parcial del cemento portland en bajos porcentajes (5-20% en peso), como agregado en el concreto y en la construcción como relleno; sin embargo aquí en el país este material es acumulado en grandes volúmenes cerca de las plantas o dispuesto en lagunas.

Existen dos tipos de cenizas volantes, clase F, la cual tiene un bajo contenido de calcio (< 5% peso de CaO) y clase C con alto contenido de calcio (>15% peso de CaO) según la norma ASTM C618. Las características de la CV dependen del tipo de carbón utilizado en la combustión y de la temperatura utilizada en el proceso, la cual es de aproximadamente 1600°C. El tamaño de partícula varía de 0.1 a 50 μm ¹⁸ (Figura 5).

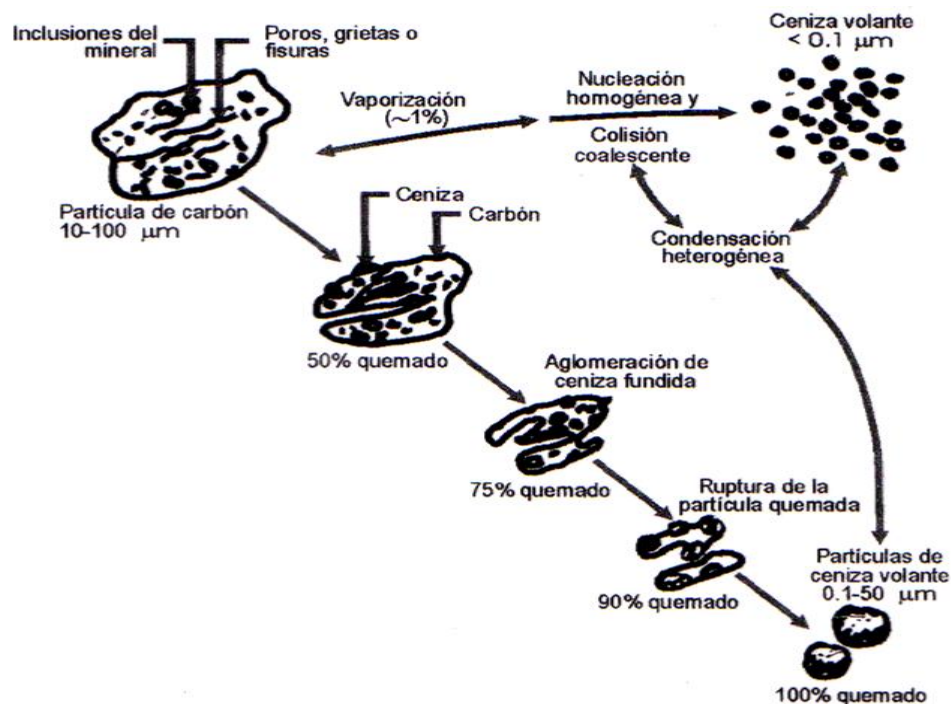


Figura 5. Combustión del carbón y formación de la CV. Adaptado de Helmuth R¹⁸.

En la Termoeléctrica “José López Portillo” ubicada en Nava Coahuila, se producen más de un millón de toneladas de este desecho por año, que actualmente no tiene uso sistemático, por lo que fue elegido como uno de los materiales para el desarrollo de este proyecto.

Como agentes activadores se han empleado combinaciones de MOH con silicato de sodio o potasio (SM= corresponde al silicato del metal, en este caso de sodio o potasio) o por separado, sin embargo estudios han demostrado que los mejores resultados se obtienen usando una mezcla de activadores^{19,20,21}. El NaOH es ampliamente utilizado como activador en la síntesis de geopolímeros base metacaolín o ceniza volante, por tener un bajo costo y amplia viabilidad. Su solubilidad es de 28.57 m ($n/L_{sol'n}$) a 25°C, la cual decrece al disminuir la temperatura hasta 10.73 m con la formación de especies hidratadas ($NaOH \cdot nH_2O$) a temperaturas de 0-25°C y altas concentraciones²². De esta manera al estar el sodio ligado químicamente y no interactuar con las especies silicoaluminosas, puede afectar significativamente en el proceso de activación. Otro hidróxido poco usado es el KOH, el cual tiene una solubilidad de 21 m ($n/L_{sol'n}$) a 25°C y ésta no decrece dramáticamente con la disminución de la temperatura, además promete mejores propiedades mecánicas y químicas. Al comparar el catión de K^+ con el del Na^+ puede notarse la diferencia en su tamaño (K^+ - 1.33 Å y Na^+ - 0.97 Å), indicando que el potasio tiene una menor densidad de carga superficial, por lo tanto se espera que el K^+ se asocie con un número mayor de moléculas de agua que el Na^+ , de esta manera entre mayor sea el tamaño del catión, mayor será el grado de condensación durante la formación de la estructura de aluminosilicatos²³.

Al igual que el metacaolín, el mecanismo de activación para la CV aún no está establecido, sin embargo A. Fernández-Jiménez²⁴ propuso un modelo de activación como se muestra en la Figura 6.



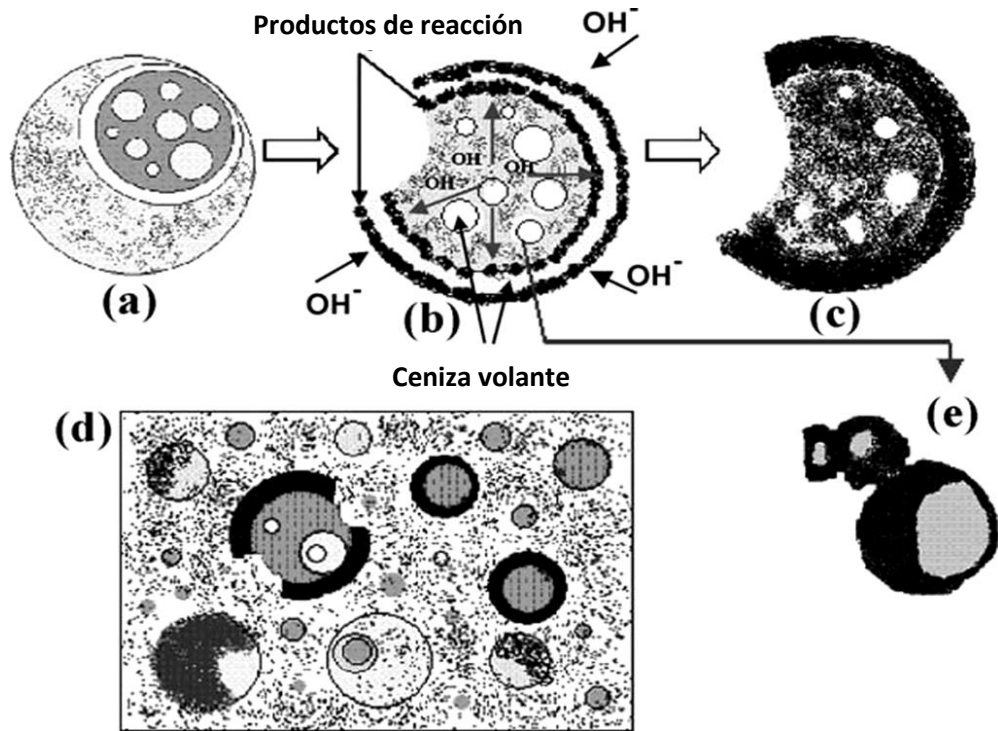


Figura 6. Modelo descriptivo de la activación alcalina de la CV²⁴.

En la Figura 6a se muestra el ataque químico inicial en un punto de la superficie de la partícula de CV, lo que posteriormente se expande y puede observarse en la Figura 6b, exponiendo otras partulas de CV más pequeñas en el interior de la partícula grande, presentado en la Figura 6e, por lo que la reacción emigra desde el interior al exterior y del exterior al interior, hasta que la partícula de CV reacciona casi por completo, ver Figura 6c. El proceso descrito no se lleva a cabo de manera uniforme en la formación del gel geopolimérico, variando de un punto a otro en la matriz dependiendo de la distribución del tamaño de partícula y la composición local e inicial de la CV, así como del tipo y concentración del activador. De esta manera diversas morfologías pueden existir en la pasta geopolimérica como partulas sin reaccionar, partulas semi-reaccionadas atacadas por la solución alcalina y los productos de reacción, como se muestra en la Figura 6d.

2.3. Variables que intervienen en la síntesis de materiales geopoliméricos

A través de estudios intensivos en el área de geopolímeros se ha encontrado que estos materiales son susceptibles a diferentes variables experimentales, entre las que destacan:

- i) Contenido de agua.
- ii) Temperatura y tiempo de curado.
- iii) Composición química.

2.3.1 Efecto de la relación H_2O/M_2O

Se ha reportado que la presencia de un mayor contenido de agua aumenta la trabajabilidad²⁵ en geopolímeros base Mk o CV, además de la homogeneidad en las estructuras obtenidas. Sin embargo el incremento de ésta disminuye la resistencia a la compresión²⁰, debido a que aumenta la concentración de iones OH^- y por ende la porosidad causada por la evaporación de la misma, impactando las propiedades mecánicas del producto final. Adicionalmente, la segregación de los activadores alcalinos puede incrementarse con el aumento en la cantidad de agua, lo que genera heterogeneidad en el sistema. Debido a esto, una de las variables más críticas en la síntesis de geopolímeros es el contenido de agua.

2.3.2 Temperatura y tiempo de curado

Las condiciones de temperatura y tiempo de curado reportados son ampliamente variadas, resultando en ocasiones contradictorias. Inicialmente estudios realizados por Davidovits²⁶ proponían temperaturas inferiores a los $100^{\circ}C$, sin embargo en estudios recientes la temperatura puede variar entre $40^{\circ}C$ ²⁷, $60^{\circ}C$ ²⁰ y $85^{\circ}C$ ²⁸. Además de la temperatura, el tiempo de curado ha sido un factor importante en el desarrollo de buenas propiedades mecánicas en los



sistemas geopoliméricos; en investigaciones recientes se ha encontrado que el tiempo varía desde 2 hasta 24 horas^{29,30}.

Dependiendo del material utilizado en la síntesis de geopolímeros se puede emplear diferentes temperaturas de curado. El curado a temperatura ambiente ha sido llevado a cabo exitosamente cuando se utiliza como material de partida productos calcinados de origen puro geológico como el metacaolín³¹. En el caso de la CV se ha reportado que la síntesis a alta temperatura es necesaria ya que la CV es poco reactiva a temperatura ambiente. Palomo y col.²⁸ encontraron que la temperatura óptima varía entre 65-85°C, sin embargo observaron que conforme se aumenta el tiempo de curado (desde 2-24 horas), las propiedades mecánicas pueden disminuir.

Altas temperaturas aceleran el proceso de geopolimerización, por lo cual la síntesis a estas condiciones es preferida, al obtener el producto final en un tiempo menor, que puede variar desde 2 hasta 24 horas.

2.3.3 Composición química

Estudios recientes concluyen que no existen composiciones estandarizadas para cada sistema geopolimérico ya sean de Mk, CV o mezcla de estos y la composición final de cada sistema en estudio depende de las propiedades iniciales de los materiales. Algunos autores^{32,33} manejan las composiciones con respecto a la relación $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (S/M), donde M puede ser Na o K. De acuerdo con Rahier y col.,³⁴ el efecto de incrementar la relación S/M hasta el límite que sea permitido por el material de partida implica:

- (1) Incremento en la resistencia a la compresión.
- (2) Retardo en los procesos de fraguado y endurecimiento.
- (3) Incremento en la temperatura de transición vítrea, indicando que las propiedades térmicas se mejoran en los sistemas geopoliméricos.
- (4) Incremento en el cambio de las bandas vibracionales de espectroscopía de infrarrojo (IR) y resonancia magnética nuclear de silicio 29 (RMN ²⁹Si)



a campos de mayor energía, sugiriendo que los enlaces químicos y la estructura de corto alcance están más polimerizadas y con menor sustitución de aluminio.

- (5) Disminución de la cristalinidad y aumento en la homogeneidad de los productos de reacción.

2.3.4 Aspectos a considerar

A continuación se presenta a detalle un mecanismo de geopolimerización propuesto por Xu³⁵ donde intervienen diferentes variables, además de las antes mencionadas:

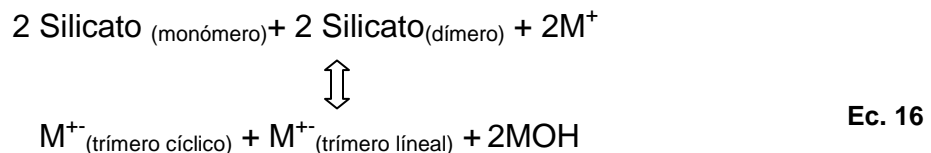
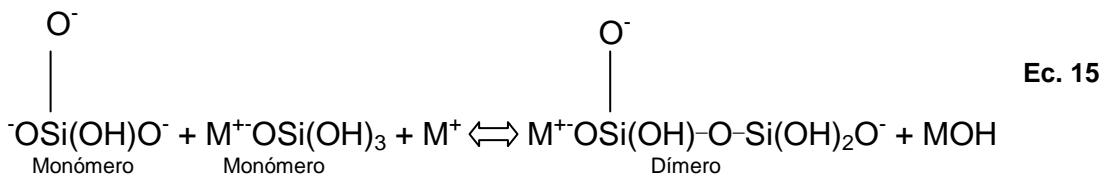
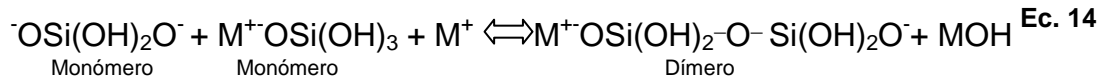
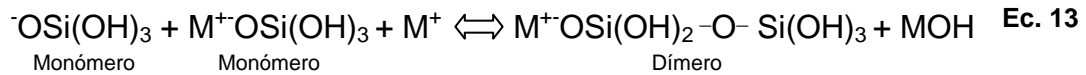
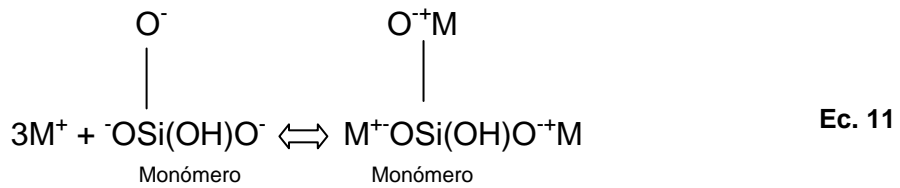
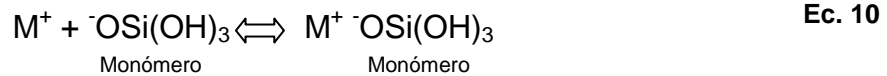
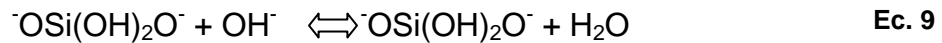
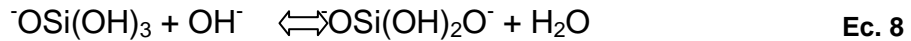
- a) En la Ec. 7 se presenta la disolución de los precursores sólidos silicoaluminosos, en este caso Mk y CV, en la solución alcalina (MOH, SS y H₂O), la cual depende del pH de la solución, estructura del precursor y propiedades superficiales de la partícula.
- b) En la Ec. 7 y Ec. 8 ocurren reacciones químicas de hidratación donde los iones OH⁻ reaccionan con la superficie del sólido Al-Si para formar iones de Al(OH)₄⁻ y -OSi(OH)₃⁻, iones de ácido ortosilícico divalente y trivalente.
- c) De la Ec. 9 a la Ec. 12 es posible observar que ocurren reacciones electrostáticas físicas, donde el catión M⁺ reacciona con Al(OH)₄⁻ y -OSi(OH)₃⁻, para balancear la repulsión electrostática.
- d) Finalmente, en las Ec. 9 a la Ec. 16 se presentan interacciones de condensación catión–anión basadas en la atracción electrostática.

Las ecuaciones 9 a la 12 sugieren que el catión afecta la extensión de la disolución del aluminosilicato. De esta manera, aún cuando el Na⁺ y K⁺ tienen la misma carga eléctrica, su efecto es diferente debido a la diferencia que existe entre sus radios iónicos.

Se ha demostrado que la interacción par catión-anión se vuelve más importante cuando el tamaño del catión incrementa y por lo tanto el catión con menor tamaño favorece la reacción ion-par con oligómeros de silicato pequeños, como



monómeros, dímeros y trimeros. En base a esto, se puede esperar que el Na⁺ sea más activo en las reacciones 9 a la 16 que el K⁺, lo cual puede incrementar la disolución de los minerales en la solución con Na⁺.



Además de lo anteriormente mencionado es de gran importancia considerar la viscosidad como otro factor relevante dentro de las soluciones activadoras, ya que adquiere un papel muy importante al momento de elegir el agente activador. Si este material es más viscoso, se requiere más cantidad de agua para que la mezcla sea fluida y trabajable, lo que puede impactar de manera negativa en las propiedades mecánicas de los sistemas producidos. En la Figura 7 se puede observar que al preparar una solución con KOH, ésta presenta menor viscosidad en comparación con el NaOH³⁶.

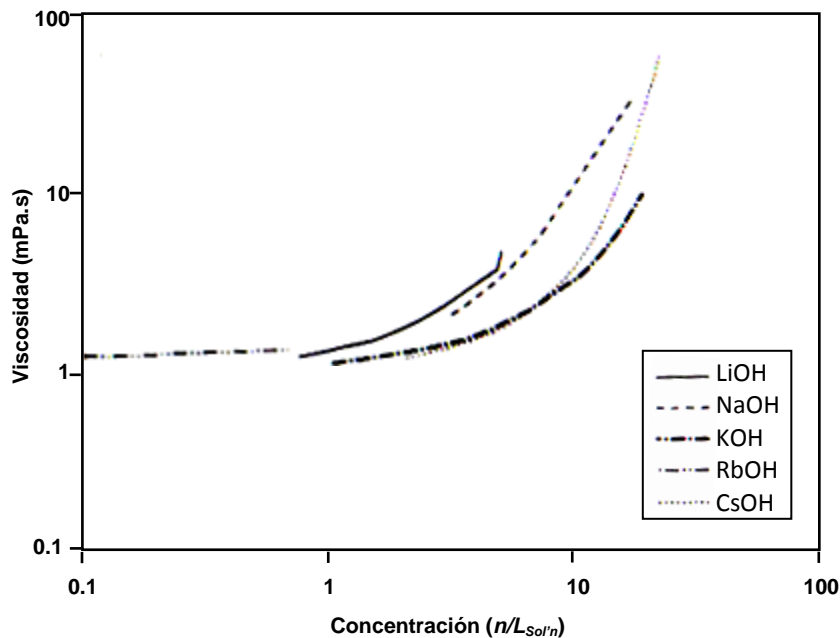


Figura 7. Viscosidades de soluciones alcalinas en función de la molaridad.

Además cuando la cantidad de álcalis es excesiva, éstos reaccionan con el CO₂ de la atmósfera formando carbonatos, generalmente en la superficie del material, como se muestra en la Figura 8.

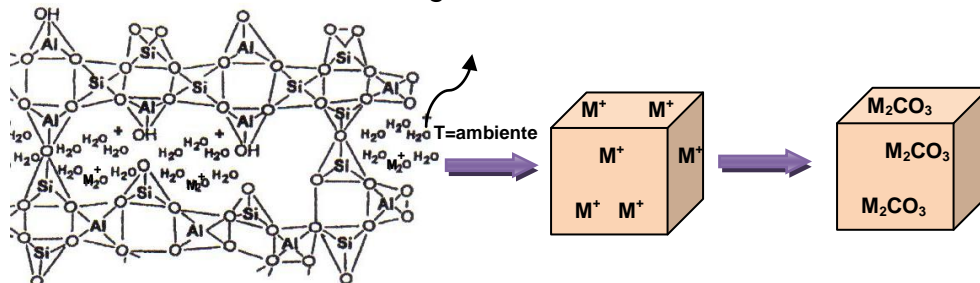


Figura 8. Esquema formación de carbonatos en la superficie del material.

La carbonatación ocurre cuando existe pérdida de agua en la superficie del material y el M^+ se queda libre e interactúa con el CO_2 del medio ambiente formando carbonatos del metal³⁷ en este caso Na^+ o K^+ .

2.4 Propiedades y aplicaciones

2.4.1 Resistencia mecánica

Se ha reportado que la resistencia a la compresión de los materiales geopoliméricos depende directamente de los precursores utilizados, en este caso pueden ser Mk o CV, donde las resistencias varían desde 20 MPa, hasta aproximadamente 100 MPa. En la Tabla 2 se muestran algunos ejemplos de las diferencias al utilizar Mk o CV con relación a la resistencia a la compresión, de acuerdo con estudios realizados recientemente^{36,38}.

Tabla 2. Datos de resistencia a la compresión de geopolímeros sintetizados con diferentes precursores.

Precursor	Agentes alcalinos	Precurado	Temperatura de curado (°C)	Resistencia a la compresión a 28 días (MPa)
Mk ³⁶	SS	-----	23	65
Mk ³⁶	SS	28 días a 23 °C	95	35
CV ³⁸	SS	2-24 horas a temperatura ambiente	75-95	30-45
	NaOH			

Los factores que intervienen en las propiedades finales del material son muy variables, sin embargo cabe resaltar que la temperatura de curado es un factor relevante, ya que generalmente los geopolímeros base Mk pueden obtener buenas propiedades de resistencia mecánica a temperatura ambiente y a los pocos días de curado, mientras que la CV necesita una mayor temperatura para su activación y generalmente mayor tiempo de reacción.

2.4.2 Resistencia química y térmica

Se han realizado diferentes estudios sobre la resistencia de los geopolímeros bajo diferentes condiciones, especialmente en ambientes similares a los que el cemento portland ordinario es sometido con fines comparativos.

Diversos reportes han indicado que debido a la ausencia de fases con alto contenido de calcio, los geopolímeros presentan poca o nula reactividad a las condiciones altamente básicas. Palomo y col.³⁹ y Fernández-Jiménez y col.⁴⁰ reportaron el comportamiento de morteros geopoliméricos base Mk y CV sometidos en soluciones altamente agresivas como agua desionizada, agua de mar y sulfato de sodio (4.4% en peso); observando que después de más de 200 días la variación en la resistencia a la compresión no fue significativa, ya que sólo se presentaron pequeñas fluctuaciones, además de observar pocas diferencias en la composición y microestructura de las muestras.

De igual manera la resistencia a ambientes ácidos como ácido nítrico, sulfúrico o clorhídrico ha sido estudiada, siendo mucho mejor el comportamiento de los geopolímeros que el del CPO. De acuerdo con Davidovits y col.⁴¹ los geopolímeros base metacaolín inmersos durante 4 semanas en ácido sulfúrico al 5%, presentaron solamente una pérdida del 7% en peso.

Diversos autores han estudiado^{14, 41, 42,43} el comportamiento de geopolímeros a altas temperaturas, encontrando que presentan mejores propiedades con respecto a morteros o concretos de cemento portland ordinario. Investigaciones previas de Davidovits y col.^{41,42,43} reportaron un buen comportamiento de geopolímeros base Mk sintetizados con silicato de sodio (SS) y silicato de potasio (SP), teniendo buena estabilidad a temperaturas superiores a 1200°C. Bakharev¹⁴ encontró que CV activada con soluciones alcalinas (SM, MOH o sales) de K, presentan mejor resistencia que aquella que fue activada con Na.



2.4.3 Aplicaciones

La Tabla 3 presenta diferentes aplicaciones desarrolladas desde 1972, en Francia, Europa y EUA⁴⁴.

Tabla 3. Aplicaciones de geopolímeros a partir de 1972.

<p>Paneles de madera resistentes al fuego</p>	 <p>Wood chips + organic binder</p> <p>Na-Poly(sialate)</p>
<p>Fusibles eléctricos fabricados con PS-Na</p>	 <p>legrand</p>
<p>Ladrillos, precursor oligosialato de Na</p>	
<p>Artículos decorativos de PSS-K</p>	
<p>Compósito de geopolímero (C/SiC/GP) para aplicaciones en ingeniería aeroespacial</p>	
<p>Material de reparación en el pavimento de PSS-K-Ca</p>	
<p>Carrocería de carros Fórmula uno (compósito)</p>	

2.4.3.1 Aplicación en morteros

Debido a las propiedades prometedoras de resistencia mecánica y química de los geopolímeros, se ha tenido un profundo interés sobre estos materiales, lo cual ha llevado a investigadores a la incursión en el campo de aplicaciones directas⁴⁴, especialmente en el estudio del área de morteros^{45,46,47,48} que aún no ha sido homologado, por lo que queda un campo amplio sin explorar.

Algunos estudios con morteros de matriz geopolimérica se muestran en la Tabla 4. Donde Bernal y cols.⁴⁵ sintetizaron morteros geopoliméricos reforzados con fibras de carbono utilizando como precursores EAH y Mk y como agentes alcalinos SS y NaOH; los especímenes fueron sometidos a un curado a temperatura ambiente en una cámara húmeda durante 24 horas. František Škvára y col.⁴⁶ también sintetizaron morteros, utilizando como precursores EAH y CV y como agentes activadores SS y NaOH, sometiéndolos a un precurado en seco a diferentes temperaturas (60-90°C) y a distintos tiempos (4-16 h). Lee y col.⁴⁹ sintetizaron geopolímeros con Mk y CV como precursores y agentes activantes NaOH, KOH y SS por separado, obteniendo resistencias alrededor de 20 MPa a 28 días de curado. Sin embargo, a pesar de las diferencias en la síntesis de morteros en todos los estudios se obtuvieron resistencias inferiores a los 60 MPa.

Tabla 4. Estudios realizados sobre morteros geopoliméricos.

Precursor	Agentes alcalinos	Relación ligante /arena	Precurado	Temperatura de curado(°C)	Resistencia a la compresión a 28 días de curado(MPa)
Escoria de alto horno y Mk, reforzados con fibras de carbono ⁴⁵	SS + NaOH	1:2.1	cámara húmeda por 24 h	25	40-55
Escoria de alto horno y CV ⁴⁶	SS + NaOH	1:2-1:4	en seco a 60-90°C de 4-16 h	25	44
CV y Mk ⁴⁹	SS, NaOH, KOH, KCl y K ₂ CO ₃	1:2	40°C por 24 h	20	20

En la Figura 9 se presenta la microestructura del mortero de CV a 28 días de curado⁴⁶, donde se observa la buena unión que existe entre el ligante y el agregado, los estudios realizados en esta investigación mostraron que no existe diferencia composicional entre la matriz y la zona de transición. Al utilizar CV en la fabricación de morteros se obtienen estructuras porosas, debido a la naturaleza de la CV, ésta tiene una morfología esférica y con alta porosidad, lo cual juega un papel muy importante en la determinación de las propiedades mecánicas, tanto en pastas como en morteros⁵⁰.

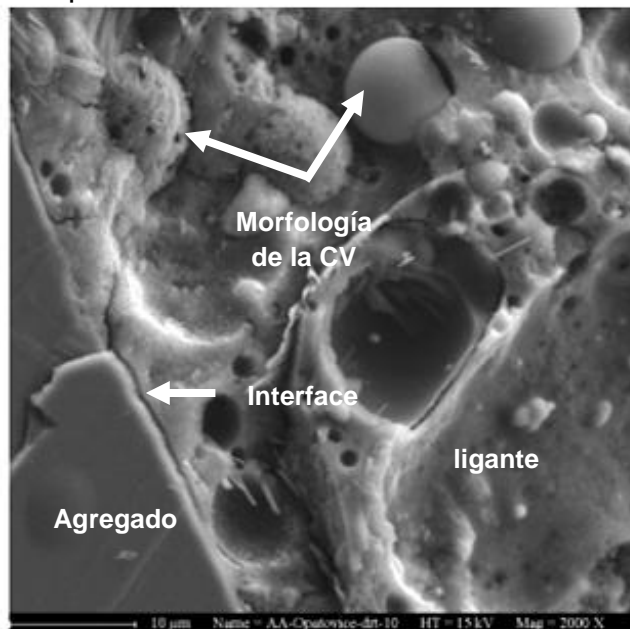


Figura 9. Interfaz entre el agregado y el geopolímero (mortero, CV:agregado=1:4), muestra a 28 días de curado⁴⁶.

2.5 Justificación

La producción mundial de cemento creció desde 594 millones de toneladas en 1970 a 2,284 millones de toneladas en el 2005 y finalmente en la actualidad ha llegado a 2500 millones de toneladas. Como se mencionó anteriormente, este incremento en la producción de cemento está asociado directamente con las emisiones de CO₂, que de igual manera han ido en aumento por la relación que existe entre la generación de cemento y emisiones de CO₂ de 1:1. De acuerdo a la Internacional Energy Agency (IEA) las emisiones mundiales de CO₂ para el 2050 serán de aproximadamente 28,000 millones de toneladas. Si se considera que las emisiones de la producción del cemento contribuyen con un 8-10%, sobre las emisiones mundiales, se requiere de manera inmediata la reducción o minimización de este tipo de contaminantes, los cuales impactan directamente sobre los gases de efecto invernadero, ya que el CO₂ representa el 60% de los mismos, afectando al calentamiento global.

Por otro lado, otro problema medioambiental muy importante es la acumulación de desechos industriales, sin algún uso directo en la actualidad en nuestro país. Algunos de estos materiales pueden ser reutilizables y empleados como materias primas de partida para generación de materiales útiles, donde los “geopolímeros” pueden ser una alternativa potencial. Se ha reportado en literatura que las emisiones de CO₂ de los geopolímeros en comparación con el CPO, puede reducirse hasta en un 80%⁵¹.

En la actualidad algunas investigaciones se han llevado a cabo con diferentes precursores como escoria de alto horno, ceniza volcánica y volante, desecho geotérmico y metacaolín, los cuales han sido activados con soluciones de MOH (donde M puede ser Na ó K), sus respectivos silicatos o mezclas de estos^{19,20,32}. Sin embargo, existen pocos estudios referentes a la utilización de KOH con silicato de sodio, que puede ser una mezcla de activadores muy promisoras y donde se requiere profundizar en las consecuencias que involucran la



utilización de estos activadores. En base a esto, la presente investigación se enfoca en la activación de geopolímeros base metacaolín con ceniza volante, donde el estudio del comportamiento de estos sistemas es de relevancia al ser la ceniza un material de desecho que requiere su utilización como precursor en la generación de materiales para la industria de la construcción.

Las cenizas volantes activadas alcalinamente constituyen la base de una nueva generación de cementos, ya que se ha demostrado que sus propiedades son mejores a las del cemento portland ordinario (CPO), además de que se producen 1,000 millones de toneladas de CV a nivel mundial¹⁵, lo cual es un buen argumento para discutir su aplicación en la fabricación de materiales geopoliméricos.



2.6 Hipótesis

Es posible la síntesis de geopolímeros base metacaolín, mediante la adición de ceniza volante y soluciones activadoras de silicato de sodio con hidróxido de sodio y de potasio respectivamente; obteniendo mejores propiedades que el cemento portland ordinario.

2.7 Objetivo

Evaluar las propiedades de geopolímeros sintetizados a partir de mezclas de metacaolín y ceniza volante utilizando silicato de sodio e hidróxidos de sodio y potasio como activadores.

2.8 Metas

- Realizar pruebas preliminares para encontrar las relaciones adecuadas de los diferentes sistemas geopoliméricos (para el metacaolín y la ceniza volante), con respecto a las características de porosidad, fragilidad y homogeneidad de las pastas.
- Sintetizar mezclas de metacaolín y ceniza volante a diferentes porcentajes utilizando mezclas de silicato de sodio con NaOH y silicato de sodio con KOH.
- Evaluación de las propiedades de pastas geopoliméricas, mediante pruebas a la compresión y análisis mediante espectroscopía infrarroja por transformada de fourier, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.
- Síntesis de morteros utilizando los sistemas con mayor contenido de ceniza volante.
- Evaluar las propiedades mecánicas mediante ensayos de resistencia a la compresión y la microestructura de los morteros sintetizados.



CAPÍTULO 3

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se plantea el procedimiento experimental para el desarrollo de este trabajo, para cada una de las fases, incluyendo la preparación de los materiales empleados y las pruebas preliminares realizadas con la finalidad de determinar los parámetros a emplear en esta investigación. Así como el estudio intensivo de los materiales sintetizados mediante diferentes técnicas de caracterización como ensayos de resistencia a la compresión (RC), DRX, FT-IR y MEB.



3.1 Materiales

Para la síntesis de los materiales geopoliméricos se utilizaron como precursores:

- (a) Caolín comercial blanco del estado de Hidalgo, el cual posteriormente se transformó al estado metaestable mediante el tratamiento térmico descrito en la sección 2.2.1.
- (b) CV clase F procedente de la Comisión Federal de Electricidad, Planta Río Escondido; localizada en Nava, Coahuila.
- (c) Como activadores alcalinos se utilizaron: NaOH, KOH en hojuelas y silicato de sodio (SS) módulo 3.25 (28.70% SiO₂, 8.83% Na₂O, 62.47% H₂O) todos grado industrial.
- (d) Las diferentes mezclas y soluciones empleadas en el trabajo fueron preparadas con agua bidestilada.

3.2 Metodología experimental

La metodología experimental consistió primordialmente en las 3 fases que se presentan en la Figura 10.

Inicialmente se llevó a cabo la caracterización de la materia prima, posteriormente se desarrolló un estudio preliminar para determinar las condiciones y formulaciones adecuadas de la síntesis de los geopolímeros con Mk y CV por separado para poder seleccionar los mejores sistemas en cuanto a sus propiedades de resistencia mecánica, trabajabilidad y poca porosidad.

Con los resultados del estudio preliminar se sintetizaron los geopolímeros base Mk con diferentes porcentajes de CV de acuerdo a los sistemas anteriormente seleccionados, así como morteros con las formulaciones que contenían un mayor contenido de CV. Las pastas fueron caracterizadas mediante ensayos de Resistencia a la Compresión (RC), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR) y Microscopía



Electrónica de Barrido (MEB), mientras que los morteros fueron caracterizados mediante ensayos de RC y MEB.

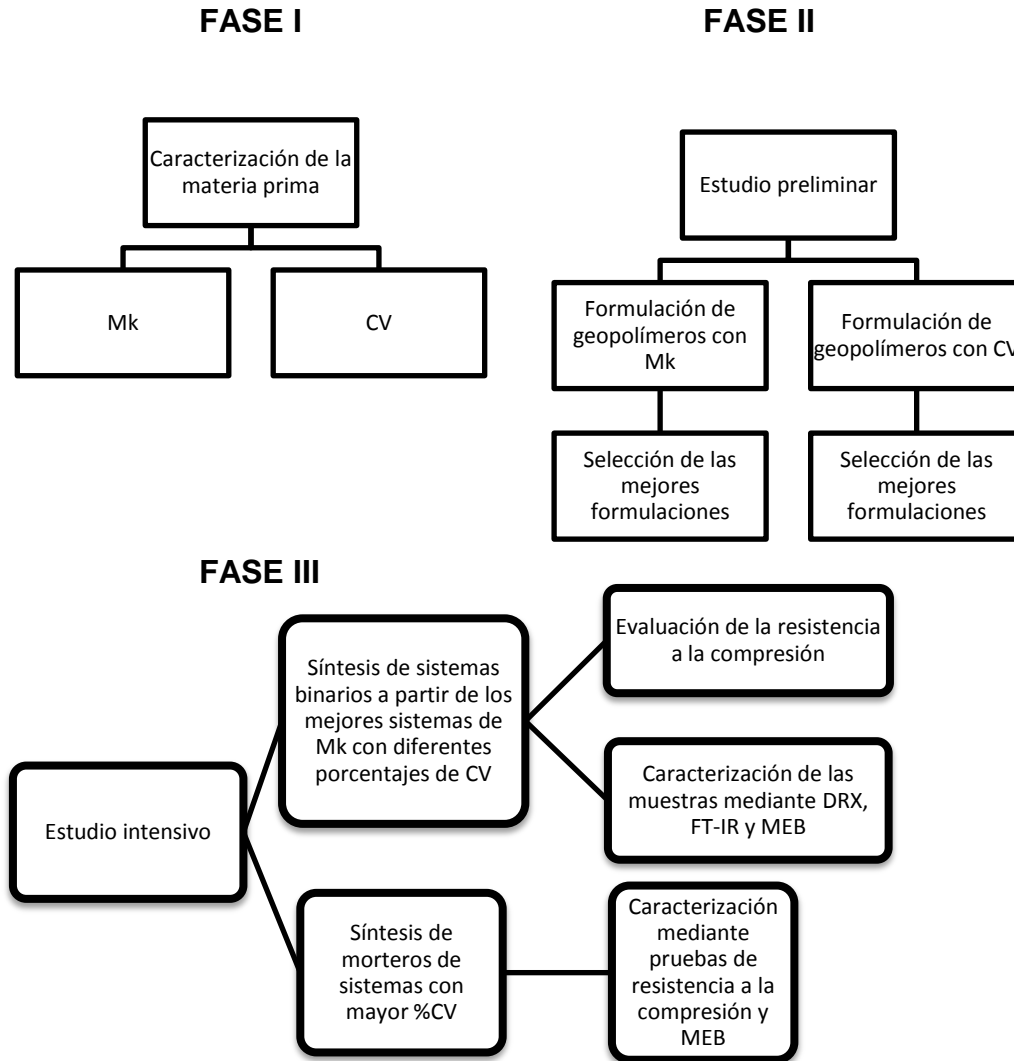


Figura 10. Etapas de la metodología experimental.

3.2.1 FASE I. Caracterización de la materia prima

3.2.1.1 Caolín

Para determinar la temperatura de calcinación de la caolinita, se realizó un Análisis Termogravimétrico (ATG) con lo cual se pudiera obtener una alteración de la estructura cristalina.

Se realizó un estudio preliminar de composición química del Mk mediante MEB, haciendo uso de la técnica de Espectroscopía por Dispersión de energía (EDS), realizando análisis puntuales en diferentes áreas del material. Este material se montó sobre una probeta cilíndrica de una aleación de aluminio, sobre la cual se le adhirió una cinta de grafito de doble cara para poder colocar directamente el polvo sobre ella. El resultado obtenido se comparó con el análisis composicional final.

El análisis de la composición química del Mk después del tratamiento térmico se realizó mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX). Adicionalmente el material fue analizado mediante DRX antes y después del tratamiento térmico, donde las condiciones de barrido fueron de 5° - 90° 2θ con un paso de 0.05° 2θ cada dos segundos, para poder observar las especies cristalinas presentes.

Mediante FT-IR se analizó la caolinita y el Mk, preparando películas transparentes de KBr con una relación de 1:10. La mezcla se homogenizó en un mortero de ágata para posteriormente ser prensada en una prensa hidráulica manual y de esta manera poder comparar la diferencia en las bandas de los espectros involucradas con los tipos de enlaces exhibidos en cada muestra.

3.2.1.2 Ceniza Volante

Para el caso de la ceniza volante la composición química también fue determinada mediante FRX. Adicionalmente se llevó a cabo un análisis cuantitativo de las fases cristalinas presentes mediante DRX, debido a que se ha reportado que este material posee un alto grado de cristalinidad, lo que



puede afectar los cálculos finales para su activación. Este análisis fue llevado a cabo mediante el método propuesto por Guttridge⁵², el cual se basa en la utilización de un estándar interno (rutilo).

El análisis está apoyado en un programa computacional que emplea el método de mínimos cuadrados para ajustar el patrón de la muestra con rutilo con un patrón simulado que incluye los patrones de DRX de un grupo de estándares. A partir de este ajuste se calculó la fracción de compuestos cristalinos presentes en la muestra, los cuales fueron restados a la composición química para obtener la composición final del material a ser activada, en donde únicamente se incluyó la parte amorfa.

Se realizó un estudio mediante MEB utilizando electrones secundarios, para poder observar la morfología de la CV. La muestra fue preparada utilizando el mismo procedimiento descrito para el caolín.

3.2.2 FASE II. Estudio preliminar

3.2.2.1 Preparación de agentes activadores

Como activadores se utilizaron soluciones de NaOH en escamas con SS y KOH en escamas con SS, ambas soluciones se prepararon con agua bidestilada. Inicialmente se pesó la cantidad del hidróxido del metal (MOH), SS y H₂O requerida para las diferentes relaciones molares establecidas, posteriormente todos los materiales se mezclaron y se mantuvieron en agitación constante. Las diferentes soluciones se dejaron reposar hasta llegar a temperatura ambiente (25°C).

3.2.2.2 Pruebas exploratorias

En este trabajo de investigación la parte de pruebas preliminares se dividió en dos etapas, esto para encontrar las condiciones adecuadas de síntesis de cada uno de los precursores, donde se variaron las condiciones tanto de temperatura



como para las diferentes relaciones de S/A, considerando los parámetros reportados por investigaciones previas.

A) Preliminares I

De acuerdo a Palomo y col.²⁸ y Monzó y col.³² es posible la síntesis de geopolímeros base CV o Mk, utilizando mezclas de soluciones alcalinas de NaOH y SS a un curado a alta temperatura de 85 C, durante un período menor a 24 horas. Por lo que para este estudio preliminar se utilizaron soluciones del MOH (donde "M" puede ser Na o K) entre 5 y 10 Molar, por separado para realizar respectivas mezclas con SS como agentes activadores, además se curaron en períodos desde 2 hasta 24 horas a 85 C.

Durante la experimentación realizada se utilizó la nomenclatura "Pm_x" la cual corresponde a la identificación de cada experimento, donde "P" es el precursor (en este caso Mk o CV), "m" var  dependiendo de la mezcla de activadores utilizados (NaOH+SS=Na y KOH+SS=Na-K) y "x" es el consecutivo de cada experimento. Por lo que se obtuvieron 10 sistemas utilizando NaOH y otros 10 con KOH de acuerdo a la Tabla 5 y Tabla 6.

Tabla 5. Relación de las cantidades de agentes alcalinos en porcentajes (%), utilizando una solución del MOH de [5] molar.

Exp.	% SS	% Sol'n MOH[5]	Temp. curado
Pm ₁	90	10	85�C
Pm ₂	80	20	
Pm ₃	70	30	
Pm ₄	60	40	
Pm ₅	50	50	

Tabla 6. Relación de las cantidades de agentes alcalinos en porcentajes (%), utilizando una solución del MOH de [10] molar.

Exp.	% SS	% Sol'n MOH[10]	Temp. curado
Pm ₆	90	10	85�C
Pm ₇	80	20	
Pm ₈	70	30	
Pm ₉	60	40	
Pm ₁₀	50	50	



B) Preliminares II

Estas pruebas se llevaron a cabo, de acuerdo a G. Kopalchuck y cols.¹⁶, donde establecen una temperatura de curado de 60°C durante 24 horas variando las siguientes relaciones:

- Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (**S/A**)
- Relación molar $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (**M/S**)
- Relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$ (**H/M**)

Donde M corresponde al Na o a la suma de los óxidos de Na + K, dependiendo de los activadores utilizados durante las pruebas.

En la Tabla 7 se presentan rangos de relaciones molares reportados en la literatura para el Mk con respecto a las relaciones molares de S/A, N/S y H/N. Lo cual permitió establecer las diferentes relaciones molares para las pruebas preliminares establecidas en la Tabla 8.

Tabla 7. Relaciones molares reportados en literatura⁵³.

S/A	H/N	N/S
2.0-4.0	10.0-17.5	0.15-0.4

Tabla 8. Formulaciones para el Mk variando las relaciones S/A, H/M y M/S.

S/A	H/M	M/S	Temp. curado
2.7	9, 10, 11	0.26, 0.27, 0.28, 0.30, 0.32	60 °C
2.8		0.26, 0.27, 0.28, 0.30, 0.32	
2.9		0.26, 0.27, 0.28, 0.30, 0.32	
3.0		0.26, 0.27, 0.28, 0.30, 0.32	
3.1		0.26, 0.27, 0.28, 0.30, 0.32	
3.2		0.26, 0.27, 0.28, 0.30, 0.32	
3.3		0.26, 0.27, 0.28, 0.30, 0.32	
3.4		0.26, 0.27, 0.28, 0.30, 0.32	
3.5		0.26, 0.27, 0.28, 0.30, 0.32	
3.6		0.26, 0.27, 0.28, 0.30, 0.32	
3.7		0.26, 0.27, 0.28, 0.30, 0.32	
3.8		0.26, 0.27, 0.28, 0.30, 0.32	
3.9		0.26, 0.27, 0.28, 0.30, 0.32	
4.0		0.26, 0.27, 0.28, 0.30, 0.32	

Para el caso de la formulación de la CV, se contó con la ayuda de estudios previos en la Universidad Autónoma de Nuevo León en la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, área de geopolímeros, donde se encontró que la formulación estaba entre S/A=8.5, M/A= 0.2 y H/M=11-14. Sin embargo, de igual manera se realizaron pruebas exploratorias, en rangos cortos, para poder

encontrar las condiciones óptimas de composición, la cuales se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9. Formulaciones para la CV variando las relaciones S/A, M/A y H/M.

S/A	M/S	H/M	Temp. Curado
8.5	0.2	11	60C
8.5	0.2	12	
8.5	0.2	13	
9	0.2	11	
9	0.2	12	
9	0.2	13	
10	0.2	13.5	
10	0.2	14	
10.5	0.2	15	
11	0.2	15	
11	0.2	16	

De acuerdo a las formulaciones anteriormente señaladas tanto en *preliminares I* y *II*, se siguió la metodología para preparación de las pastas presentada a continuación:

1. De acuerdo a las formulaciones presentadas se calcularon las cantidades necesarias de solución activadora, para 20 gramos de precursor (Mk o CV) por separado.
2. Se preparó la solución alcalina para cada caso (para las *Preliminares I* de acuerdo a la Tabla 5 y Tabla 6 y para las *Preliminares II* según lo especificado en la Tabla 8 y Tabla 9) dejándola enfriar a temperatura ambiente (25C).
3. Después se mezclaron los materiales durante 1 minuto a temperatura ambiente y se vaciaron en moldes de polietileno.
4. Se vibraron las pastas durante 30 segundos para eliminar todo el aire atrapado.
5. Inmediatamente se cubrió el molde con una película de plástico para evitar la pérdida de agua durante el proceso de curado.



6. Las pastas se mantuvieron en un pre-curado durante dos horas a temperatura ambiente para después someterlos a un curado:
 - a. *Preliminares I*: 85°C a diferentes tiempos (2, 4, 6, 12 o 24 horas).
 - b. *Preliminares II*: 60°C durante 24 horas.
7. Finalmente se desmoldaron las muestras para poder observar las características de cada una y elegir las mejores de acuerdo a sus propiedades de fragilidad, porosidad y segregación.

En el curado de las pastas se empleó el método denominado “Cured in covered molds” (CCM), el cual se ha reportado en investigaciones previas⁵⁴ y tiene como objetivo mantener las condiciones adecuadas de humedad mientras el material fragua y endurece para prevenir fraguados rápidos debidos a la pérdida de agua y/o procesos de carbonatacion⁵⁵. Este método consiste en introducir los moldes conteniendo la pasta fresca en contenedores de polietileno hermticos con el objeto de impedir la evaporación del agua durante el proceso de pre y curado. Los mejores experimentos fueron sometidos a ensayos de resistencia a la compresión para descartar aquellos con menores resistencias.

3.2.3 FASE III. Estudio Intensivo

3.2.3.1 Síntesis de pastas

En base a los resultados obtenidos de la experimentación preliminar, se sintetizaron los sistemas con mejores propiedades, de acuerdo con los rangos de composición presentados en la Tabla 10. Donde se presenta la nomenclatura P-m_x, y S-m_x, similar descrita en la sección 3.2.2.2.

- “P” puede ser Mk o CV para sistemas primarios y “S” para la mezcla de ambos en el caso de sistemas binarios.
- “m” representa la mezcla de los agentes alcalinos.
 - Na=NaOH+SS
 - NaK=KOH+SS



- En el caso de los sistemas primarios los números 1 y 2 de la CV hacen referencia a las diferencia de composiciones de S/A y H/M.
 - 1, corresponde a los valores de S/A=8.5 y H/M=9
 - 2, corresponde a los valores de S/A=8.3 y H/M=10
- En los sistemas binarios “x” es el consecutivo de los experimentos.
 - 1, 2, y 3, son experimentos con 10, 20 y 30% CV-m₁
 - 4, 5 y 6, los experimentos con 10, 20 y 30% CV-m₂
- S/A es la relación sílice/alúmina, H/M relación agua/óxido del metal y M/S relación óxido del metal/sílice, en donde M corresponde a Na₂O o K₂O+Na₂O.

Tabla 10. Tabla de composiciones para sistemas finales.

SISTEMAS PRIMARIOS		SISTEMAS BINARIOS		
Activación con NaOH+SS o KOH+SS				
Metacaolín (Mk-m)	Ceniza 1	CV-m ₁	%RE-CV	SISTEMA
	S/A=8.5		10	S-m ₁
	M/S=0.24		20	S-m ₂
S/A=3.9	H/M=9		30	S-m ₃
M/S=0.26	Ceniza 2	CV-m ₂	%RE-CV	SISTEMA
	S/A=8.3		10	S-m ₄
	M/S=0.24		20	S-m ₅
H/M=10	H/M=10		30	S-m ₆



El procedimiento de preparación de las pastas geopoliméricas de sistemas finales se presenta en la Figura 11. Adicionalmente se sintetizaron sistemas primarios de CV y Mk para poder compararlos con los sistemas binarios.

- Inicialmente se prepararon las soluciones activadoras (MOH+SS) con agua bidestilada, una solución con NaOH+SS y otra con KOH+SS, ambas se dejaron enfriar hasta llegar a temperatura ambiente.
- Después se pesaron los polvos:
 - Para sistemas primarios 600g de Mk ó 700g de CV.
 - Para los sistemas binarios se utilizaron 700 g de Mk + CV (variando el porcentaje de CV de 10, 20 y 30%).
- Posteriormente los polvos (de sistemas primarios o binarios) se mezclaron con la solución alcalina correspondiente durante 5 minutos empleando una mezcladora de paletas con movimiento planetario.
- A continuación se vació la mezcla en moldes cúbicos de acrílico de 2.5 cm, los moldes con la pasta se vibraron durante 30 segundos con el fin de eliminar el aire atrapado.
- Rápidamente los moldes se cubrieron con película plástica para evitar pérdidas de agua por evaporación durante el pre-curado (25C durante 2 horas) y curado a 60C.
- Las muestras se colocaron en una estufa a 60C, para su curado durante 24 horas, posterior al curado se dejaron a temperatura ambiente durante 1 hora para poder desmoldarlas, finalmente se desmoldaron y se colocaron en contenedores de polietileno herméticos, dentro de una cámara que se mantuvo a temperatura constante, durante los diferentes periodos de curado de 3 a 28 días, para su posterior caracterización.
- Las muestras curadas a 28 días se analizaron mediante DRX, FT-IR y MEB.



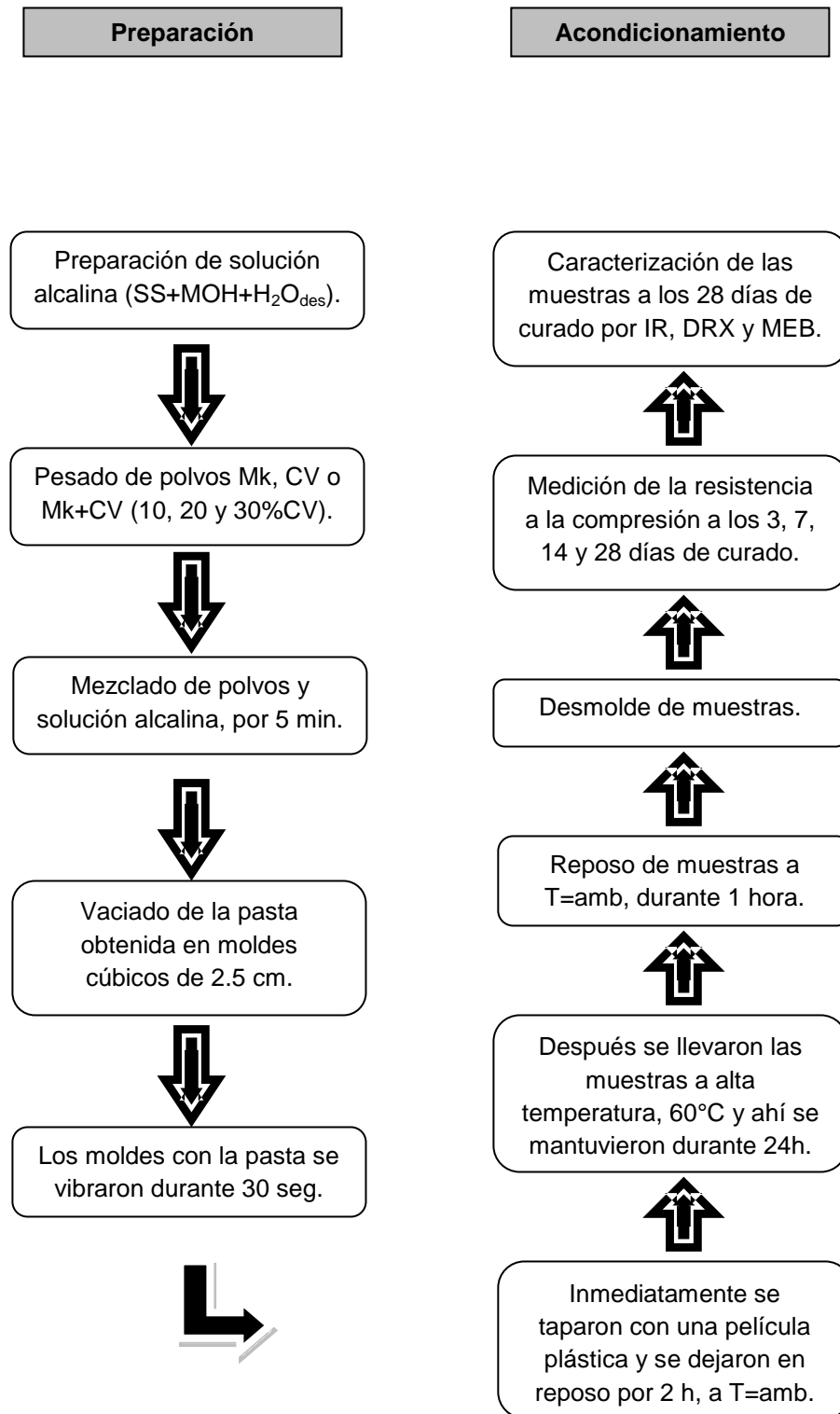


Figura 11. Diagrama de flujo de preparaci3n y acondicionamiento de pastas geopolim3ricas de sistemas finales.

3.2.3.2 Síntesis de morteros

Posterior a la síntesis de pastas geopoliméricas se efectuó un estudio intensivo de sistemas específicos (S-Na₃ y S-NaK₃), elaborando morteros de pastas con el mayor porcentaje de CV; el proceso de síntesis de morteros es muy similar al de las pastas, el cual se presenta en la Figura 12.

- De igual manera se mezclaron por separado las diferentes soluciones alcalinas (NaOH+SS+H₂O) y (KOH+SS+H₂O), para los sistemas MS-Na₃ y MS-NaK₃, manteniéndolas en agitación constante hasta llegar a temperatura ambiente.
- Posteriormente se incorporaron los polvos y la solución alcalina para cada sistema por separado, utilizando la mezcladora de paletas, durante 5 minutos.
 - MS-Na₃: 70% de Mk + 30% CV + solución alcalina de NaOH + SS + H₂O.
 - MS-Na-K₃: 70% de Mk + 30% CV + solución alcalina de KOH + SS + H₂O.
- Después se incorporó arena estándar (base sílice) lentamente en una relación de ligante:arena 1:2.75⁵⁶. La mezcla se mantuvo en agitación constante durante 5 minutos para lograr una mayor homogenización.
- La mezcla obtenida se vació en moldes cúbicos de acrílico de 5 cm⁵⁶ y se vibró durante 30 segundos con el objetivo de eliminar el aire atrapado.
- Inmediatamente después los moldes con la pasta se cubrieron con una película plástica para evitar la pérdida de agua por evaporación durante el proceso de curado.
- Las muestras fueron precuradas durante dos horas a 25°C, posteriormente se curaron en una estufa durante 24 horas. Finalmente las muestras fueron removidas de la estufa, dejándolas en reposo durante 1 hora a temperatura ambiente para poder ser desmoldadas y colocarlas en contenedores de plástico en una cámara isotérmica a



25°C, para su posterior análisis a los diferentes días de curado de 3, 7, 14 y 28 días.

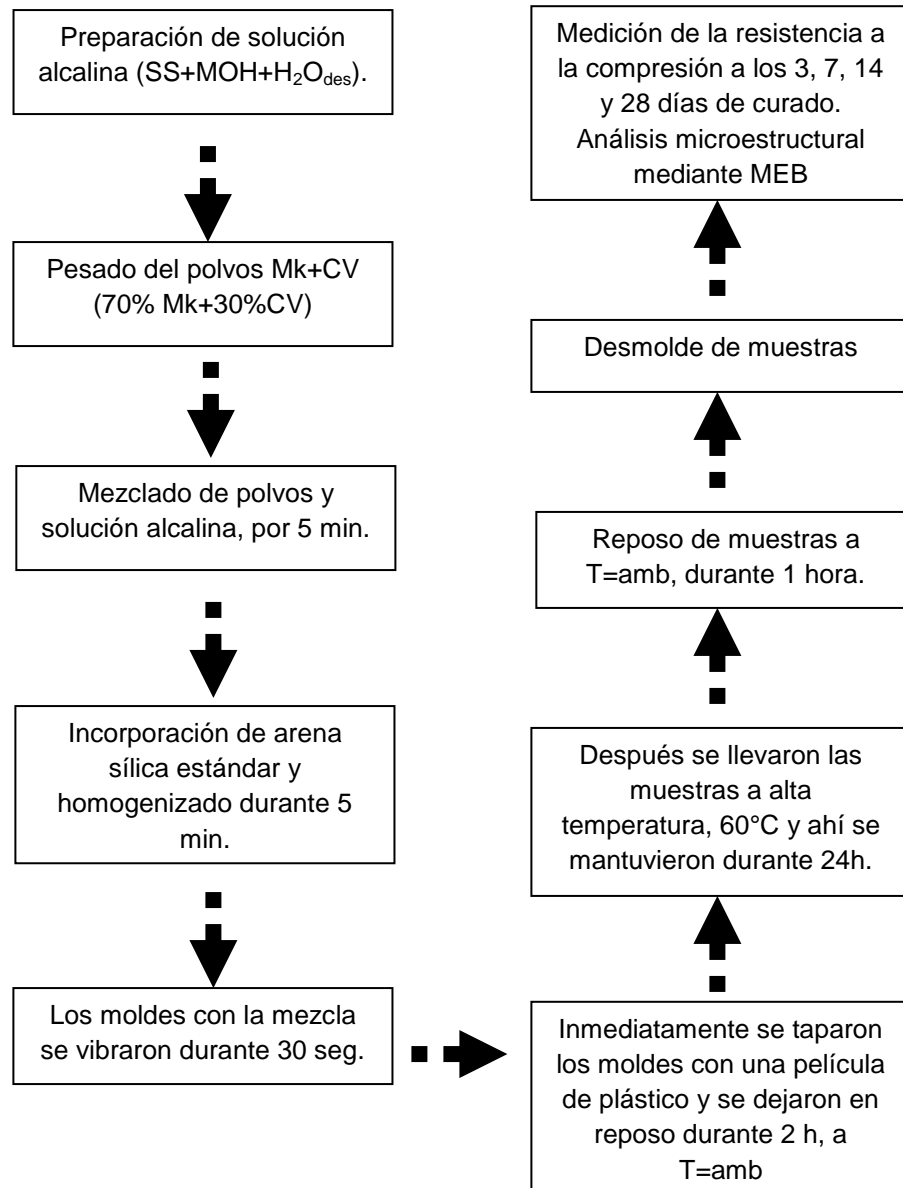


Figura 12. Diagrama del procedimiento de la síntesis de morteros.

3.2.3.3 Caracterización de las muestras

Las pastas fueron caracterizadas mediante ensayos de resistencia a la compresión (RC), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB),

mientras que los morteros por ensayos de RC y MEB, con la finalidad de analizar las propiedades de los diferentes sistemas sintetizados.

a) Resistencia a la compresión

Los ensayos de resistencia a la compresión se realizaron en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN (Unidad Saltillo), utilizando una máquina hidráulica automatizada (Controls modelo 50-C7024), con una celda de capacidad de carga de 250 kN y a una velocidad de carga constante de 300N/s. Para cada medición se tomaron 4 cubos de cada composición, desbastando ligeramente sus lados. Esto se llevo a cabo con la finalidad de medir sus dimensiones con mayor precisión (ver Figura 13), lo cual se realizó con un vernier digital, además para poder colocar el cubo de manera adecuada (Figura 13, sobre la cara A-B), en la extensión del porta-muestra, con una cara diferente a la del vaciado de la muestra para evitar que la muestra quedara mal alineada. El resultado final reportado de la resistencia a la compresión fue tomado del promedio de los 4 ensayos realizados.

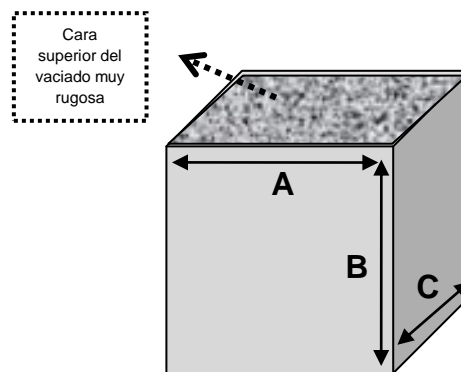


Figura 13. Representación esquemática de las probetas cúbicas.

Posterior al ensayo de RC se recolectaron las muestras fracturadas para obtener del centro de las mismas y secarlas con acetona a 50 C durante un período de 24 horas. Este material fue empleado para su posterior análisis mediante FT-IR, MEB y DRX.

b) Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Los sistemas geopoliméricos se analizaron mediante FT-IR con el fin de observar las bandas características de los geopolímeros sintetizados. Todos los sistemas primarios y binarios a 3 y 28 días de curado fueron analizados. Como acondicionamiento para el análisis mediante FT-IR las muestras se sometieron a molienda en un molino de impacto (ROCKLABS, modelo BENCHMILL serie 50) durante 6 minutos. Posteriormente el polvo obtenido de la molienda se homogenizó con KBr (estándar para Espectroscopía de infrarrojo marca MERCK) en una relación aproximada de KBr:muestra=10:1. La homogenización de los polvos se llevó a cabo en un mortero de ágata y se prepararon películas transparentes en una prensa hidráulica manual. Estas películas fueron analizadas en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 1000PC, en el intervalo de 4000-400cm⁻¹.

c) Difracción de rayos X (método de polvos)

Este análisis fue llevado a cabo con el objetivo de estudiar los productos de reacción obtenidos en los diferentes sistemas. Para llevar a cabo la DRX, las muestras fueron molidas durante 6 minutos en el molino de impacto antes mencionado a un tamaño menor a 100µm. Las muestras se colocaron en recipientes cerrados (desecadores), utilizando CaCl₂ como desecante para su análisis posterior. Todas las muestras a 28 días de curado se analizaron empleando un difractómetro Siemens modelo D5000 con un ánodo de Cu α ($\lambda=1.5406\text{}$) entre 5° y 90° en 2 θ , con un tiempo de paso de 0.05s y un tiempo de acumulación de 2 segundos.

d) Microscopía electrónica de barrido

Muestras selectas fueron analizadas (Tabla 11), para llevar a cabo un estudio microestructural mediante electrones retrodispersados, incluyendo el análisis químico de los productos de reacción mediante espectroscopía por dispersión de energía (EDS), utilizando un microscopio electrónico de barrido (JEOL



modelo JSM 6510LV). Las muestras analizadas mediante MEB se presentan en la Tabla 11, todas a 28 días de curado.

Tabla 11. Muestras analizadas mediante MEB.

Muestra	Especificación
Mk-Na(28)	Mk activado con NaOH+SS
Mk-NaK(28)	Mk activado con KOH+SS
CV-Na ₁ (28)	CV activada con NaOH+SS
CV-NaK ₁ (28)	CV activada con KOH+SS
S-Na ₃ (28)	70%Mk+30%CV, activados con NaOH+SS
S-NaK ₃ (28)	70%Mk+30%CV, activados con KOH+SS
MS-Na ₃ (28)	70%Mk+30%CV, activados con NaOH+SS
MS-NaK ₃ (28)	70%Mk+30%CV, activados con KOH+SS

Para el análisis de los sistemas se tomó una fracción del centro de la muestra sin moler para ser montada en resina epóxica de bajo calor de reacción, posteriormente se desbasto con lijas de SiC desde la 60, 80, 120, 240, 320, 600, 800, 1200 y 2400, lavando con alcohol entre cada lija, utilizando ultrasonido. Después las muestras se pulieron utilizando un paño y pasta de diamante de 1, 1/2 y 1/4 de micra, hasta un acabado del pulido tipo espejo, las muestras fueron lavadas con alcohol en un baño de ultrasonido. Finalmente se recubrieron con oro para hacerlas conductoras. La observación en MEB se realizó mediante el uso de la técnica de electrones retrodispersados, llevando a cabo análisis puntuales y mapeos en diferentes áreas de la muestra mediante EDS. Las condiciones de operación fueron de 20 kV durante 60 segundos de análisis para cada análisis.

En cada muestra se tomaron imágenes a 1500X y se realizaron mapeos puntuales a las mismas magnificaciones por cada sistema seleccionado. En imágenes por electrones retrodispersados, la intensidad de brillantez de las zonas irradiadas es directamente proporcional al número atómico promedio de la zona irradiada. Así, las fases más brillantes seran las de mayor número atómico. En orden descendiente de brillantez las fases o compuestos observados son: partículas de hierro, compuestos ricos en silicio y aluminio,

partículas de CV sin reaccionar, matriz de productos de reacción y finalmente los poros.

En el análisis mediante espectroscopía por dispersión de energía (EDS) se realizaron mapeos elementales de Si, Al Na y K con la finalidad de apreciar la distribución de dichos elementos en la microestructura y asociarlos a productos de reacción (matriz geopolimérica) y Mk y CV sin reaccionar. A cada muestra se le realizaron microanálisis puntuales con el fin de semicuantificar los elementos que conforman la matriz del geopolímero estableciendo una relación de S/A experimental y compararla con la relación S/A calculada.



CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de la materia prima, estudio preliminar y estudio intensivo, mediante diferentes técnicas de análisis como Análisis Termogravimétrico (ATG), Fluorescencia de Rayos X (FRX), ensayos de Resistencia a la Compresión (RC), Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR), Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).



4.1 FASE I. Caracterización de la materia prima

4.1.1 Caolín

4.1.1.1 Análisis termogravimétrico

La gráfica de ATG representada en la Figura 14 presenta un cambio de peso significativo entre los 500-700C, el cual se puede atribuir a la deshidroxilación de la caolinita¹⁷. En base a estos resultados se decidió calcinar el material a 700C durante 6 horas para transformar el caolín al estado metaestable y por tanto mejorar su reactividad para ser usado como precursor en los geopolímeros.

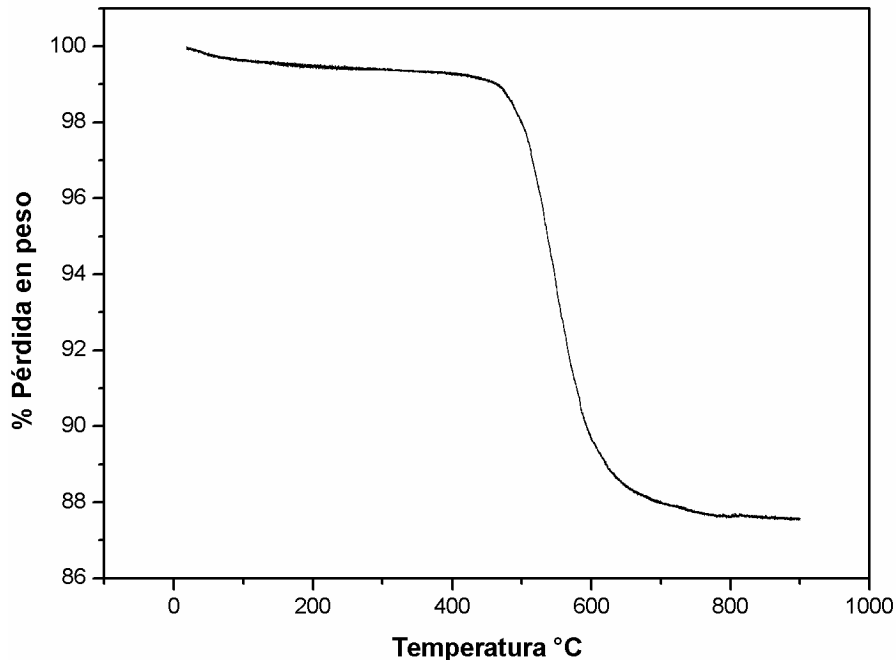


Figura 14. Gráfica de ATG de caolín.

4.1.1.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

En la Figura 15 se muestran los espectros de FT-IR del mineral sin tratar térmicamente y del mineral tratado a 700C durante 6 horas. La relación de las bandas características en geopolímeros reportadas por Lee y Van Deventer⁵⁷ se presentan en la Tabla 12.



Tabla 12. Bandas características para los diferentes enlaces en materiales geopoliméricos⁵⁷

Longitud de onda (cm ⁻¹)	Tipo de enlace
3700-3600	Vibraciones –OH
3600-2200	Tipo –OH(H-enlazado)
1700-1600	Vibraciones H-O-H
1460-1340	Presencia de Na ₂ CO ₃
1250-950	Vibraciones de tensión asimétrica Si-O-Si y Al-O-Si
1165-1100	Tensión asimétrica Si-O-Si
1115-1140	Tensión asimétrica Si-O-Si
1077	Tensión asimétrica Si-O y Al-O-Si
980-950	Tensión Si-O (Si-O-R ⁺)
913	Banda de enlace –OH (Al-OH)
882	Tensión Si-O y enlace –OH (Si-OH)
870 y 702	Presencia de Na ₂ CO ₃
800	Vibraciones de AlO ₄
798	Tensión asimétrica Si-O-Si
727-688	Tensión asimétrica Si-O-Si y Al-O-Si
561	Tensión asimétrica Al-O-Si
424-470	Enlaces Si-O-Si y O-Si-O

Antes del tratamiento térmico se observa la presencia de las siguientes bandas:

- 3700-3600 cm⁻¹ y 3400 aproximadamente, corresponden a la presencia de vibraciones de los enlaces –OH.
- 1700-1600 cm⁻¹, representan las vibraciones del enlace H-O-H, provocadas por la presencia de enlaces débiles de moléculas de H₂O absorbidas o atrapadas en la estructura.
- 1100-1250 cm⁻¹, indica la presencia de vibraciones de tensión asimétrica de enlaces de Si-O-Si y Al-O-Si.
- A 913 cm⁻¹ se presenta la banda de enlace –OH (Al-OH).
- A 798 cm⁻¹ existe una tensión simétrica Si-O-Si.
- 727-688 cm⁻¹ representan la tensión asimétrica de Si-O-Si y Al-O-Si.
- 538 cm⁻¹ aparece la banda asociada con el aluminio en coordinación octaédrica.
- Finalmente a partir de los 424-470 cm⁻¹ aparecen diferentes bandas correspondientes a enlaces Si-O-Si y O-Si-O.



Después del tratamiento térmico, el cambio del material a metacaolín, es confirmado mediante el ensanchamiento en las bandas de $3600-3300\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a las vibraciones de los enlaces $-\text{OH}$ e H-enlazado, atribuido a la deshidroxilación de la caolinita y disminución en el grado de cristalinidad⁵⁸. La banda de $1100-1250\text{ cm}^{-1}$ se relaciona con los enlaces Si-O-Si y Al-O-Si que aún permanecen. Por otro lado se puede observar la desaparición de la banda a 913 cm^{-1} , debido a pérdida de grupos $-\text{OH}$. Enseguida se presenta una banda entre 800 y 870 cm^{-1} , con el cambio de coordinación octaédrica a tetraédrica del aluminio en el Mk (AlO_4). También aparece una banda de $696-600\text{ cm}^{-1}$ mostrando que existe tensión asimétrica de los enlaces Si-O-Si y Al-O-Si. La ausencia de la banda a 538 cm^{-1} asociada a la coordinación octaédrica del aluminio indica la transformación de la caolinita a Mk. A partir de $421-470\text{ cm}^{-1}$ aparece una banda representativa de los enlaces Si-O-Si y O-Si-O, que indica la presencia de este tipo de enlaces en la muestra.

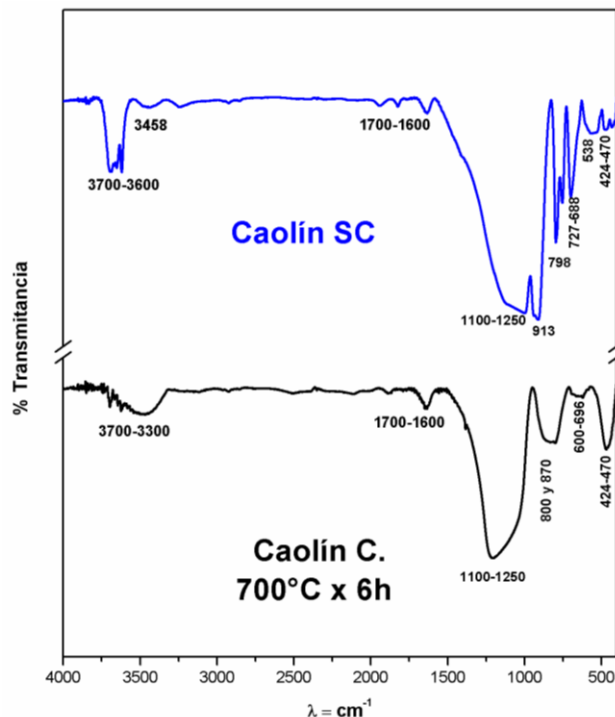


Figura 15. Espectro de FT-IR del caolín sin calcinar y el caolín calcinado a 700°C durante 6 horas.

4.1.1.3 Difracción de rayos X (método de polvos)

En la Figura 16, se presentan los patrones de DRX del mineral sin calcinar y calcinado a 700C durante 6 horas. En estos patrones es posible observar que previo al tratamiento térmico el espectro muestra reflexiones características de la caolinita, anatasa y cuarzo. Posterior al tratamiento estas reflexiones en su mayoría desaparecieron, manteniéndose las de anatasa y cuarzo. Además se presentó el halo amorfo entre 20-30 2 característico de los materiales silicoaluminosos amorfos o con alteraciones en su estructura cristalina.

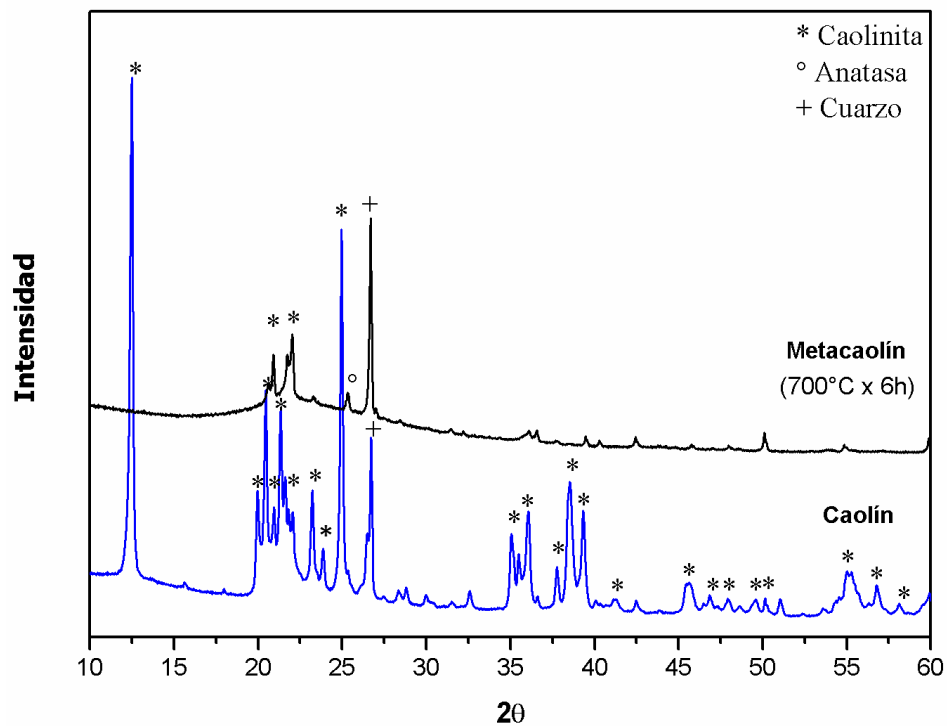


Figura 16. Patrón de DRX caolín y Mk.

4.1.1.4 Análisis químico

La composición química del Mk fue obtenida mediante FRX y es presentada en la Tabla 13. Los resultados obtenidos son similares a los encontrados mediante EDS en MEB: SiO₂ con 59.14% y Al₂O₃ con 39.18%.

Tabla 13. Composición química del Mk en porcentajes de óxidos.

% óxido											
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	CaO	BaO	P ₂ O ₅	SO ₃	SrO	ZrO ₂	LOI
57.22	39.66	0.307	0.873	0.105	0.054	0.083	0.149	0.239	0.019	0.147	1.04

4.1.2 Ceniza volante

4.1.2.1 Análisis químico

El análisis general de composición química realizado mediante FRX se observa en la Tabla 14.

Tabla 14. Composición química de la ceniza en porcentajes de óxidos.

% óxido								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	CaO	Na ₂ O	SO ₃	MgO
60.67	26.08	5.473	1.23	1.8	2.687	0.729	0.532	0.749

Para calcular el porcentaje de fase amorfa de la CV, fue necesario realizar un análisis cualitativo y cuantitativo mediante DRX, a partir del cual se determinó la cantidad de las fases cristalinas de la CV y por diferencia se obtuvo el porcentaje de fracción amorfa. El método empleado para llevar a cabo la DRX cuantitativa fue el reportado por Guttridge⁵² descrito en la sección 3.2.1.2. En la Tabla 15 se muestra la composición de la fase cristalina y amorfa considerando los óxidos más importantes para las reacciones de geopolimerización y que se afectaron por la presencia de fases cristalinas en la ceniza volante.

Tabla 15. Composición química de SiO₂ y Al₂O₃ en las diferentes fases.

% Fases cristalinas	Compuesto	Composición de los óxidos de la fase amorfa + fase cristalina	Composición de los óxidos en la fase amorfa
Mullita=22.63	SiO ₂	60.67	37.88
Cuarzo=16.41	Al ₂ O ₃	26.08	9.82



4.1.2.2 Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 17 se muestra la morfología de la CV sin activar, obtenida mediante MEB por electrones secundarios, observando que presenta una morfología en su mayoría esférica con alta porosidad como se puede ver en la ampliación de una partícula, lo que le confiere las propiedades microestructurales de porosidad y reactividad a los geopolímeros sintetizados.

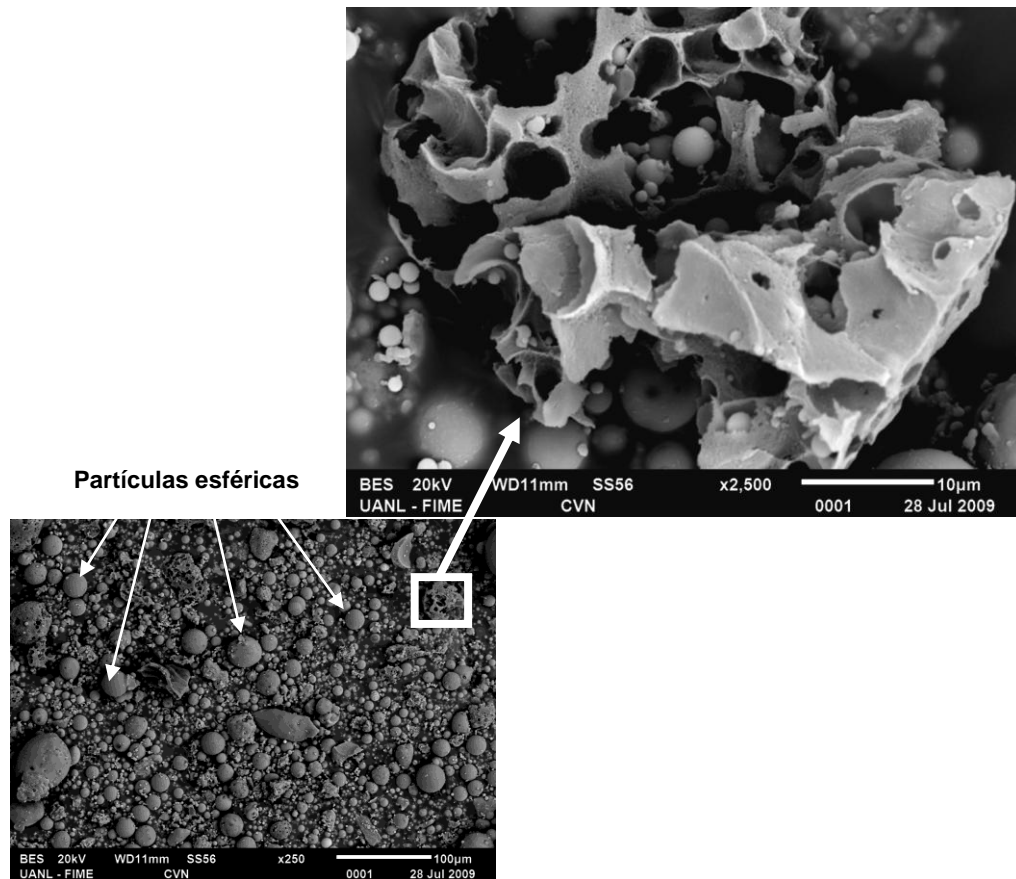


Figura 17. Micrografía a detalle de la morfología de la CV sin activar.

4.2 FASE II. Estudio preliminar

4.2.1 Preliminares I

En las pruebas realizadas identificadas como *preliminares I*, se descartaron los experimentos a los tiempos de curado de 2, 4, 6 y 12 horas a 85 °C, para el Mk activado con las diferentes soluciones Mk-Na y Mk-NaK ya que las muestras no

presentaron solidez al no estar completamente fraguadas, como se puede apreciar en Figura 18.

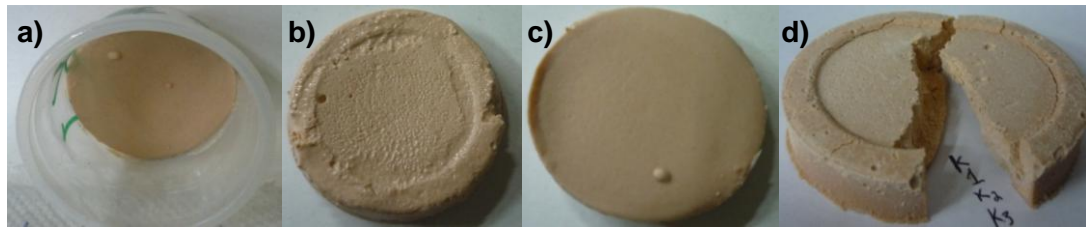


Figura 18. Preliminares I, muestras curadas durante a) 2, b) 4, c) 6 y d) 12 h a 85°C.

El mismo criterio fue tomado para las muestras de ceniza, ya que para realizar las mezclas de ambos precursores es necesario que se tengan las mismas condiciones de fraguado y curado.









El tiempo de curado para ambos precursores (Mk y CV), en el cual se obtuvieron los mejores resultados fue durante 24 horas a 85°C. A partir de las propiedades obtenidas (Tabla 5 y Tabla 6) se seleccionaron muestras para realizar los ensayos de resistencia a la compresión, evitando aquellas que presentaron fragilidad.



Figura 19. Muestras curadas durante 24 h a 85°C.

La selección de las muestras consistió en una evaluación visual de la fluidez de la pasta, porosidad, segregación y fragilidad de las muestras. En la Tabla 16 se presentan algunas muestras para ilustrar las características mencionadas.

Tabla 16. Tabla representativa de las características más importantes en la selección de muestras.

Característica	Positiva	Negativa
Fluidez de la pasta		
Porosidad		
Segregación		
Fragilidad		

Posterior a la selección de las mejores muestras, se sintetizaron cubos para realizar los ensayos de resistencia a 7 días de curado. Los resultados se presentan en la Tabla 17.

Tabla 17. Resistencia a la compresión a 7 días de curado de los mejores experimentos de preliminares I.

Experimento (P-m _x)	SS/MOH [10molar]	Resistencia a la compresión MPa.
Mk-Na₈	7:3	22.20
MK-Na₁₀	5:5	35.82
Mk-NaK₈	7:3	34.14
MK-NaK₁₀	5:5	32.16
CV-Na₉	6:4	9.73
CV-Na₁₀	5:5	16.08
CV-NaK₉	6:4	13.80
CV-NaK₁₀	5:5	11.67

De la misma forma en la que fue descrita en la sección 3.2.2.2, se asignó la nomenclatura “P-m_x”, donde MOH (M puede ser Na o K).

Los resultados de resistencia a la compresión para el Mk-Na aumentaron al disminuir la relación SS/MOH de 22 a 34 MPa aproximadamente. Los resultados del Mk-NaK presentan un comportamiento diferente, ya que al aumentar la relación SS/MOH, la resistencia a la compresión presenta un pequeño incremento sobrepasando en ambos casos los 30 MPa. Para el caso de la CV, el comportamiento es similar al obtenido en el Mk, la resistencia del sistema CV-Na incrementa al disminuir la relación SS/MOH y en los sistemas CV-NaK aumenta al elevar esta relación.

En general el comportamiento de los diferentes geopolímeros (GP) obtenidos se relacionan directamente con el aumento en la cantidad de SS, la cual reduce el número y tamaño de poros interconectados, ayudando a densificar la matriz formada por el gel geopolimérico y gel de sílice⁷.

4.2.2 Preliminares II

En la Tabla 18 y Tabla 19 se muestran los resultados de la resistencia a la compresión para los mejores experimentos seleccionados (de acuerdo a las



características de la Tabla 16) de todos los que se realizaron para el Mk y CV. En este caso solamente se realizaron pruebas de resistencia a la compresión para los GP-Na (geopolímeros de Mk o CV activados mediante una solución alcalina de NaOH+SS+H₂O).

Tabla 18. Preliminares II, Resultados de los experimentos seleccionados para el Mk variando las relaciones S/A, H/N y N/S.

# EXP	S/A	H/N	N/S	Res. (MPa)
137	3.7	11	0.26	56.81
124	3.8	10	0.26	61.53
132	3.8	10	0.28	68.21
144	3.8	11	0.28	41.4
112	3.9	10	0.26	76.35
116	3.9	10	0.27	68.91
92	3.9	10	0.28	69.79
108	3.9	11	0.26	38.08
120	3.9	11	0.27	47.88
113	4.0	10	0.26	62.52
117	4.0	10	0.27	55.17
121	4.0	11	0.27	53.5

En los valores de la resistencia a la compresión para los diferentes experimentos realizados con Mk presentados en Tabla 18, se puede observar que el incremento en la relación H₂O/Na₂O, afecta directamente en la decrecimiento de las propiedades mecánicas de manera significativa en todos los experimentos, lo cual concuerda con lo obtenido por Barbosa y col²⁰. Por mencionar un ejemplo, el experimento 132 cambia con respecto al 144 en la relación molar de H/N de 10 a 11 y esto produce una variación de 68 a 41 MPa, respectivamente, impactando hasta en un 40% las propiedades mecánicas.

En particular para la relación Na₂O/SiO₂ no se presenta un comportamiento estable ya que en ocasiones cuando la relación N/S disminuye las propiedades

de resistencia a la compresión decrecen o se incrementan, según sea el caso. El mejor experimento obtenido de acuerdo al valor de resistencia es el 112.

Los resultados de los experimentos de la CV se presentan en Tabla 19, donde de manera similar el contenido de agua en las mezclas afectó directamente en los resultados de resistencia mecanica²⁵. Considerando el experimento 4 se tiene una resistencia de aproximadamente 17 MPa, mientras que para el experimento 6 en el que la relación H/N aumentó de 11 a 13, se presenta una disminución en la resistencia con un valor de aproximadamente 10 MPa.

Tabla 19. Preliminares II, mejores experimentos para la CV variando las relaciones molares de S/A, H/N y N/S.

# EXP	S/A	H/N	N/S	Res. (MPa)
24	8.3	10	0.24	26.33
22	8.5	9	0.24	33.92
4	8.5	11	0.20	16.92
5	8.5	12	0.20	14.23
6	8.5	13	0.20	9.75
2	9	12	0.20	10.34
3	9	13	0.20	7.95

Los resultados muestran que el experimento con resultados positivos de acuerdo a su valor obtenido de resistencia a la compresión fue el 22.

A partir de los resultados de los estudios *preliminares I* y *II*, se concluyó que los mejores experimentos para la activación alcalina del Mk y la CV fueron aquellos con poca porosidad, segregación nula y altos valores de resistencia a la compresión obtenidos para los diferentes precursores. Descartando de esta manera los experimentos de las *preliminares I* y tomando como referencia los mejores experimentos de los estudios *preliminares II*, ya que resulta más fácil su manejo y combinación de precursores.

En general para los GP sintetizados en los estudios preliminares se presentaron variables a considerar como son el contenido de agua, SS y la temperatura de curado, que fueron discutidos previamente en el capítulo de Antecedentes. Un



mayor contenido de agua en las pastas puede aumentar la trabajabilidad²⁵, sin embargo, este incremento en la relación H/M redujo de manera crítica las propiedades mecánicas²⁰ de acuerdo a los experimentos realizados. Se ha reportado que la matriz se densifica con el aumento del contenido del silicato de sodio³⁷, aunado a la disminución en la cantidad de agua, sin embargo, cuando existe un exceso de SS se generan estructuras poco densas, por consiguiente la cantidad adecuada requerida para la activación crea materiales con resistencias muy altas por encima de los 80 MPa, al promover la formación del gel geopolimérico así como gel de sílice⁷.

Otro parámetro no menos importante en la síntesis de GP fue la temperatura a la cual las muestras fueron curadas después del pre-curado. La temperatura de 85°C no favoreció la síntesis, ya que a tiempos de 2, 4, 6 y 12 horas no se llevó a cabo la geopolimerización y a 24 horas las muestras presentaban agrietamiento a consecuencia de la pérdida excesiva de agua, que propició el debilitamiento de las muestras. Esto concuerda con estudios realizados por Palomo y col.²⁸ y Sindhunata y col.⁵⁹ indicando que después del endurecimiento del material, un incremento en el período de curado impacta en el decremento de las propiedades mecánicas. En base a esto, se optó por utilizar una temperatura de 60°C durante 24 horas.

4.3 FASE III. Estudio intensivo

Este apartado corresponde a los resultados del estudio intensivo de los 16 sistemas finales de pastas de acuerdo a la Tabla 10, además de los morteros MS-Na₃ y MS-NaK₃.

4.3.1 Caracterización de pastas

4.3.1.1 Resistencia a la compresión

Con el fin de hacer una comparación de los GP-Na y GP-NaK en Tabla 20 se muestran los resultados de resistencia a la compresión en Mega Pascales (MPa) de los sistemas primarios de Mk y CV; así como los binarios de las



mezclas de Mk y 10, 20 y 30% CV. La tabla presenta la nomenclatura P-m_x previamente descrita en la sección 3.2.3.1.

Tabla 20. Resistencia a la compresión de GP a diferentes días de curado expresado en MPa.

Tiempo de curado (Días)	S/A=3.9 H/M=10 M/S=0.26	S/A=8.5 H/M=9 M/S=0.24	S/A=8.3 H/M=10 M/S=0.24
Sistemas primarios activados con NaOH y SS			
	Mk-Na	CV-Na ₁	CV-Na ₂
3	81.12	38.8	26.43
7	81.12	40.09	29.93
14	84.74	43.27	32.63
28	80.83	48.51	34.42
Sistemas primarios activados con KOH y SS			
	Mk-Na	CV-NaK ₁	CV-NaK ₂
3	87.08	28.74	26.24
7	85.42	32.55	28.19
14	90.33	34.59	31.02
28	85.31	38.07	30.94
Sistemas secundarios activados con NaOH y SS			
Tiempo de curado (Días)	Mk-Na	S/A=3.9, H/N=10, N/S=0.26	
	CV-Na ₁	S/A=8.5, H/N=9, N/S=0.24	
	10% CV-Na _x	20% CV-Na _x	30% CV-Na _x
	S-Na ₁	S-Na ₂	S-Na ₃
3	64.02	55.72	52.94
7	80.97	76.14	64.49
14	76.64	74.66	66.07
28	73.86	71.2	66.31
Tiempo de curado (Días)	Mk-Na	S/A=3.9, H/N=10, N/S=0.26	
	CV-Na ₂	S/A=8.3, H/N=10, N/S=0.24	
	S-Na ₄	S-Na ₅	S-Na ₆
3	70.54	68.69	62.55
7	72.89	73.59	68.58
14	75.3	71.77	67.4
28	81.19	72.95	62.04
Sistemas secundarios activados con KOH y SS			
Tiempo de curado (Días)	Mk-NaK	S/A=3.9, H/NK=10, NK/S=0.26	
	CV-NaK ₁	S/A=8.5, H/NK=9, NK/S=0.24	
	10% CV-NaK _x	20% CV-NaK _x	30% CV-NaK _x
	S-NaK ₁	S-NaK ₂	S-NaK ₃
3	69	66.01	70.83
7	70.58	69.69	70.18
14	79.19	77.42	72.86
28	83.6	81.31	74.86
Tiempo de curado (Días)	Mk-NaK	S/A=3.9 H/NK=10 NK/S=0.26	
	CV-NaK ₂	S/A=8.3 H/NK=10 NK/S=0.24	
	S-NaK ₄	S-NaK ₅	S-NaK ₆
3	67.35	66.8	75.84
7	65.15	61.79	69.02
14	73.88	70.92	65.59
28	81.41	74.85	70.01



En la síntesis de las pastas se encontró que el uso de diferentes mezclas de activadores (NaOH+SS o KOH+SS) impacta fuertemente en la fluidez de los diferentes sistemas sintetizados. En general las pastas base Mk, presentan mejor trabajabilidad con respecto a las de CV (Figura 20), lo cual impactó directamente sobre la porosidad de los especímenes, ya que el existir poca o nula fluidez existe una mayor probabilidad que se quede aire atrapado en las probetas y de esta manera se genere porosidad, causando un decremento en las propiedades mecánicas del material.

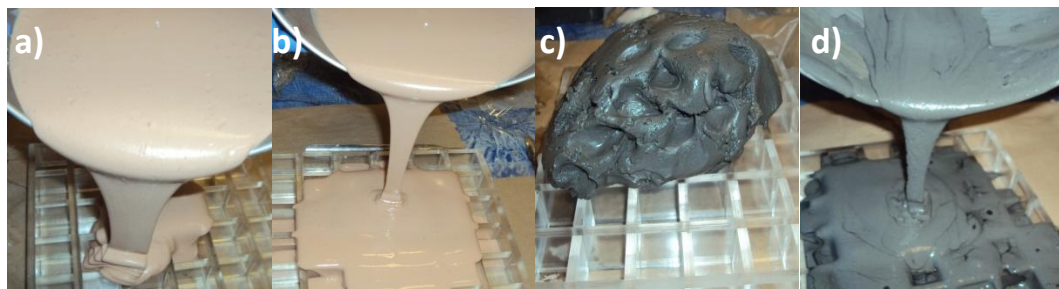


Figura 20. Impacto en la trabajabilidad de pastas geopoliméricas al usar diferentes mezclas de activadores a) Mk con NaOH+SS, b) Mk con KOH+SS, c) CV con NaOH+SS y d) CV con KOH+SS.

a) Sistemas primarios

Los resultados de resistencia a la compresión para los sistemas primarios se presentan en la gráfica de la Figura 21 a los periodos de curado de 3, 7, 14 y 28 días.

En la Figura 21 se observa que las líneas negras (—■—, —□—) correspondientes al Mk-Na y Mk-NaK, presentan altos valores de RC a edades tempranas (3 días), con respecto a los 28 días de curado, existiendo pequeñas fluctuaciones, reportadas previamente por otros autores³⁹, en ambos sistemas. Mientras que el comportamiento de la CV-m_x, líneas rojas (—●—, —○—) y azules (—▲—, —△—) es diferente, ya que la resistencia a la compresión aumenta paulatinamente con el tiempo de curado, hasta obtener valores de alrededor de 50 MPa al utilizar diferentes mezclas de activadores, lo cual está relacionado con la poca reactividad de la CV, al requerir temperaturas superiores a los 65°C²⁸, para

obtener buenas propiedades mecánicas, sin embargo todos los valores de RC obtenidos son superiores a los de un cemento portland ordinario.

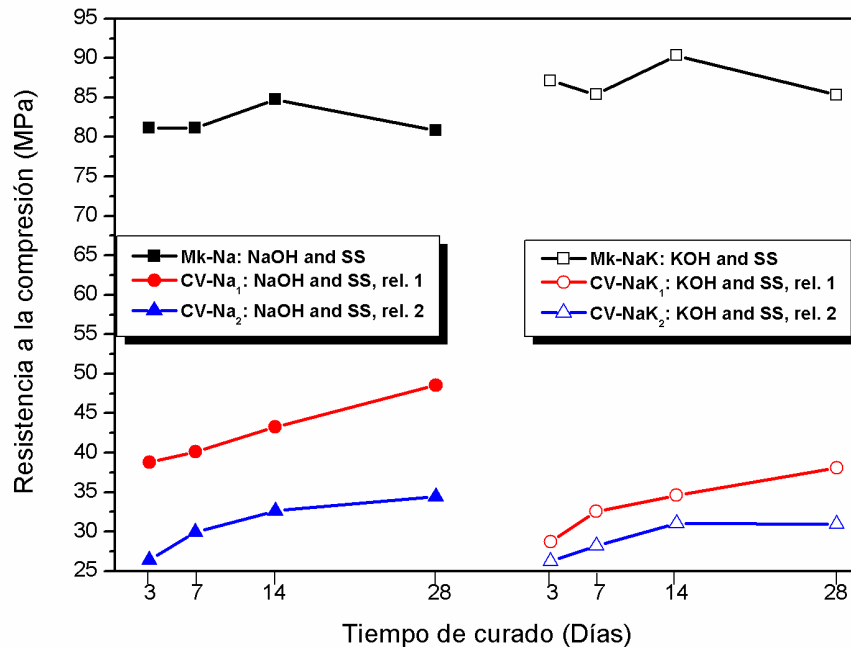


Figura 21. Gráfico de resistencia a la compresión para los sistemas primarios a diferentes días de curado.

La línea negra izquierda que representa el Mk-Na exhibe resistencias superiores a los 80 MPa, mientras que el Mk-NaK presenta valores por encima de los 85 MPa, lo cual concuerda con el comportamiento reportado por Panias y col.⁵, al presentar mejores resistencias los GP-NaK, con respecto a GP-Na.

Los valores para los sistemas de CV-Na_x, son superiores a los resultados de resistencia en sistemas de CV-NaK_x, donde el sistema CV-Na₁ presenta un valor de 48.5 MPa y el CV-NaK₁ de 38MPa, obteniendo una diferencia aproximada de 22%. Un comportamiento similar se presenta para CV-Na₂ y CV-NaK₂, donde la diferencia entre los resultados obtenidos de la resistencia a la compresión es de ~4 MPa, este comportamiento es opuesto al observado en geopolímeros base Mk y puede ser atribuido a lo observado por Fernández-Jiménez y col.⁶ que encontraron que la cristalización de geopolímeros base CV es suprimida, al utilizar precursores de potasio, lo que afecta directamente en las propiedades mecánicas del material. Para las diferentes formulaciones de la

CV se puede observar que el aumento en la relación H/M impacta directamente en el decremento de la resistencia a la compresión, lo que está en línea con lo reportado por otros investigadores⁶⁰.

b) Sistemas binarios

Los sistemas binarios analizados fueron aquellos GP base Mk con diferentes porcentajes de remplazo de CV; los primeros 3 sistemas corresponden a mezclas activadas con CV-m₁ (con 10, 20 y 30 % de CV), los siguientes 3 se relacionan con muestras activadas con CV-m₂ (10, 20 y 30% de CV).

La Figura 22 presenta los resultados de la resistencia a la compresión para todos los sistemas binarios S-Na_x curados durante 3, 7, 14 y 28 días. En esta figura es posible observar que la resistencia a la compresión para los sistemas S-Na₁, S-Na₂, S-Na₃, a partir de los 7 días de curado tendió a estabilizarse al exhibir variaciones menores a 6%. Los resultados para S-Na₄, S-Na₅, S-Na₆, muestran estabilidad a partir de los 3 días de curado, ya que la variación es mínima.

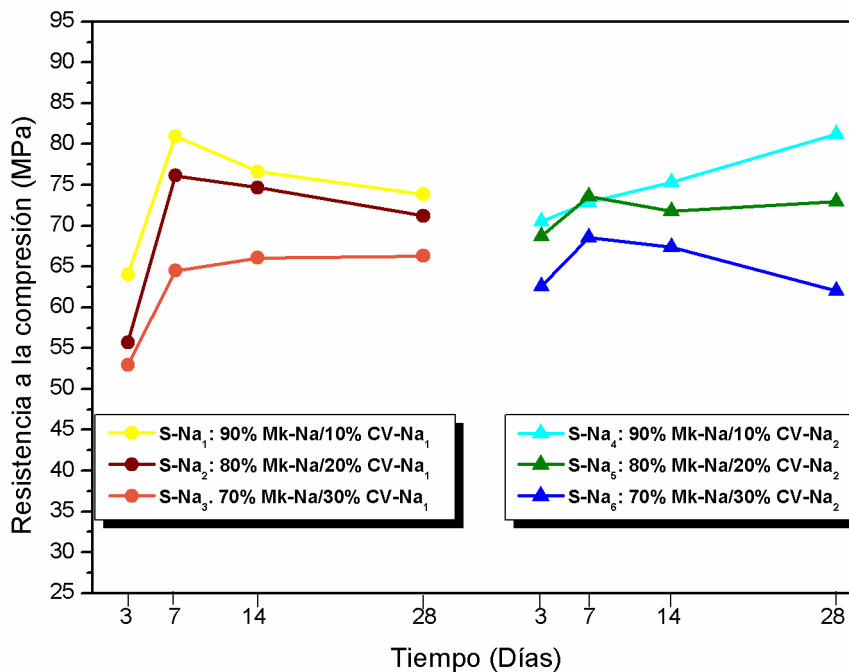


Figura 22. Resultados de resistencia a la compresión para sistemas S-Na_x.

De acuerdo con algunos autores este comportamiento es propio de los GP base Mk^{36} . La diferencia que existe entre los 3 primeros sistemas se debe a la cantidad de agua empleada, la cual es menor con respecto a los últimos, de acuerdo a la formulación presentada en la Tabla 21. Sin embargo, esto no afecta directamente en el decremento de la resistencia, ya que los valores a 28 días particularmente el $S-Na_1$ (73.86 MPa) presenta un valor menor con respecto a SNa_4 (81.19 MPa), mientras el comportamiento esperado era lo opuesto. Probablemente este comportamiento revela que la mezcla necesitaba un mayor contenido de agua para que ocurrieran las reacciones de disolución e hidratación, de acuerdo al mecanismo propuesto por Xu y col³⁵. Adicionalmente, al comparar los sistemas $S-Na_2$ y $S-Na_3$ con $S-Na_5$ y $S-Na_6$ es posible observar que los resultados son muy cercanos, presentando diferencias menores a 10%.

Tabla 21. Relaciones molares calculadas para los sistemas binarios.

Sistema	S/A	H/M	M/S
S-m ₁	4.02	9.95	0.26
S-m ₂	4.17	9.89	0.26
S-m ₃	4.35	9.82	0.26
S-m ₄	4.02	10	0.26
S-m ₅	4.16	10	0.26
S-m ₆	4.33	10	0.26

La composición final para los diferentes sistemas fue calculada a partir de las mezclas realizadas y relaciones iniciales de los sistemas primarios implicados en los sistemas binarios (Tabla 21), la nomenclatura correspondiente a la Tabla 21, se presentó en la sección 3.2.3.1.

La Figura 23 presenta los resultados de los sistemas binarios activados con KOH y SS. Los tres sistemas iniciales ($S-NaK_1$, $S-NaK_2$ y $S-NaK_3$) poseen una menor cantidad de agua con respecto a los finales ($S-NaK_4$, $S-NaK_5$ y $S-NaK_6$), debido a que la relación molar H/M se incrementa a 10 (Tabla 21). Esta figura muestra que el comportamiento del $S-NaK_1$ y $S-NaK_2$ es muy similar,



obteniendo valores de resistencia a la compresión a 28 días de curado de 83.6 y 81.31 MPa respectivamente.

En los resultados obtenidos para el sistema S-NaK₃, se observa un decremento en su resistencia a 74.86 MPa, sin embargo este valor es muy alto considerando que este sistema contiene 30% de CV como remplazo.

Como se había mencionado con anterioridad las resistencias decrecen debido al incremento en la relación molar H/M⁶⁰ y este comportamiento se puede observar en los experimentos S-NaK₄, SNaK₅ y S-NaK₆, que presentaron valores de RC inferiores en comparación con los 3 primeros sistemas, con una diferencia menor a 8%.

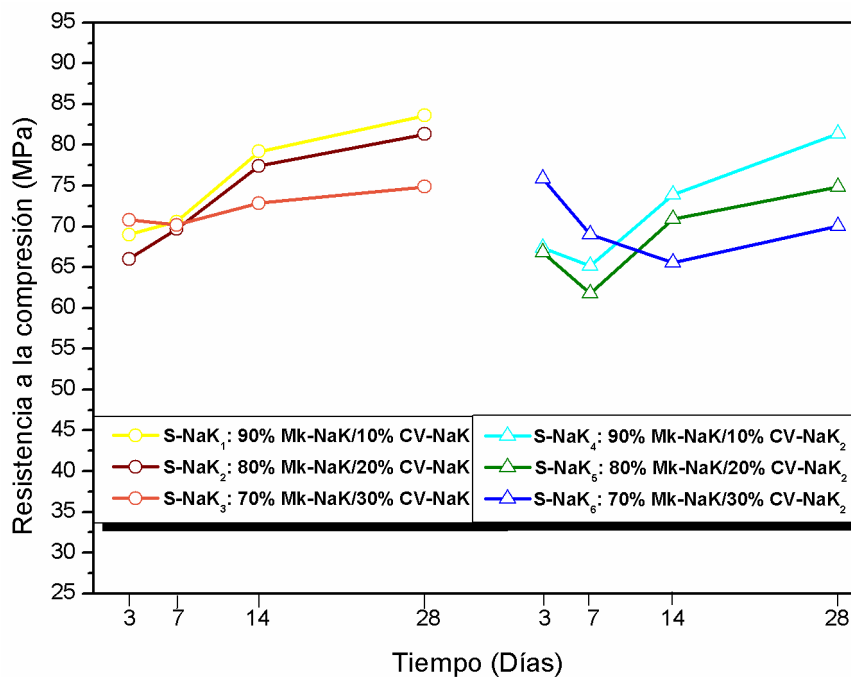


Figura 23. Resultados de resistencia a la compresión para sistemas S-NaK_x.

Al utilizar las mezclas de activadores para la síntesis de GP-Na y GP-NaK se obtuvieron valores de RC superiores para el Mk (85 MPa) con respecto a los resultados obtenidos en estudios recientes (65 MPa)³⁶, mientras que para la CV los valores alcanzados de RC (48 MPa) son muy cercanos a los reportados por

Bakharev³⁸ (45 MPa) y Van Jaarsveld²³ (51 MPa). Los sistemas binarios con 30% de CV presentaron resistencias mayores a 74 MPa similares al Mk-m.

Los resultados de resistencia a la compresión exhibidos en el estudio intensivo de los sistemas primarios y binarios son superiores hasta en un 200% con respecto a lo reportado para un cemento portland ordinario⁷².

4.3.1.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Todos los sistemas sintetizados fueron analizados mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier a 3 y 28 días de curado. Los espectros se interpretaron de acuerdo a lo presentado en la Tabla 12, donde se muestran los diferentes tipos de enlaces para cada banda específica en materiales geopoliméricos. En la Figura 24 se muestran los espectros correspondientes a los sistemas primarios activados con NaOH+SS a 3 y 28 días de curado, en los incisos a) y c) mientras, que los sistemas activados con KOH+SS a los 3 y 28 días de curado, corresponden a los incisos b) y d). En la figura se muestra como referencia el Mk y la CV sin activación para poder establecer una relación con los sistemas activados químicamente.

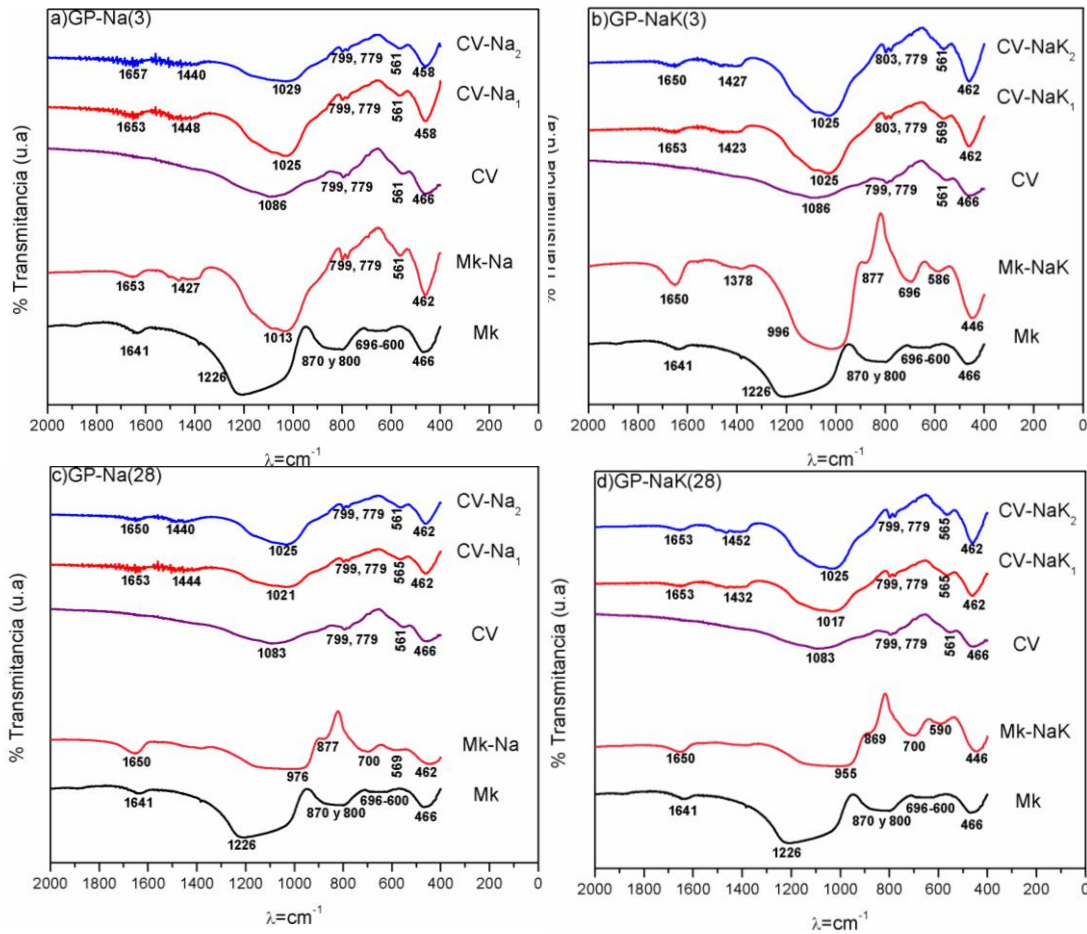


Figura 24. Espectros de FT-IR de GP a 3 y 28 días de curado activados con: NaOH y SS a)GP-Na(3) y c)GP-Na(28); KOH y SS b)GP-NaK(3) y d)GP-NaK(28).

En general para todos los sistemas geopoliméricos (Figura 24), se pudo apreciar una banda característica de las vibraciones H-O-H, entre 1640 cm^{-1} y 1660 cm^{-1} , probablemente debida al alto contenido de álcalis en la solución de los poros que evita la evaporación del agua⁶¹.

La aparición de las bandas alrededor de los 1400 cm^{-1} y 870 cm^{-1} , puede atribuirse a la formación de carbonatos los cuales se formaron debido al alto contenido de Na o Na+K, ya que al encontrarse libres quedan disponibles para reaccionar con el CO_2 del ambiente de acuerdo a la Figura 8.

La banda alrededor de los 800 cm^{-1} , está relacionada a las vibraciones AlO_4 , correspondiente a la coordinación tetraédrica del aluminio, donde se puede observar una disminución de la banda con respecto al Mk o CV, debida a

policondensación del metal (Na o Na y K), el cual balanceó la carga del Al para producir el gel silicoaluminoso del metal.

La banda alrededor de los 790cm^{-1} , corresponde a la tensión asimétrica del Si-O-Si. Mientras que las bandas de la región de $800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, corresponden a la disolución de especies silicoaluminosas, indicando que la activación de los precursores se está llevando a cabo⁶².

De igual manera se observa una banda amplia alrededor de los 1200cm^{-1} y 1000cm^{-1} , correspondiente a la vibración por tensión asimétrica del enlace T-O-Si (T puede ser Si o Al), exhibiendo un desplazamiento a frecuencias menores de 1000cm^{-1} para el Mk-m y para CV-m a $1100\text{-}1025\text{cm}^{-1}$. A partir de estos resultados, es posible observar que el corrimiento es mayor cuando el Mk es el precursor, debido a que generalmente el Mk es más reactivo en este tipo de sistemas en comparación con la CV²⁸, lo cual se relaciona directamente con el contenido de fracción amorfa, que es la que interviene en las reacciones de geopolimerización.

Las bandas ubicadas entre 400 y 600 cm^{-1} se pueden asociar a vibraciones por deformación del enlace Si-O-Si y Al-O-Si. En el caso del Mk sin activar se presenta alrededor de los $696\text{-}600\text{cm}^{-1}$ para después presentarse en el Mk-m alrededor de los 560cm^{-1} y con mayor intensidad. Con respecto a la CV, antes y después de la activación, las bandas no presentan corrimiento significativo, sin embargo, existe intensificación en las mismas. Algunos investigadores⁶³ mencionan que la intensidad de esta banda se puede relacionar con una mayor cristalinidad del material.

En la Figura 25 y Figura 26 se muestran los espectros de FT-IR para los sistemas binarios a los 3 y 28 días de curado, con sus respectivas bandas características de acuerdo a la Tabla 12.



Dichas bandas son similares a los resultados presentados en los sistemas primarios, observando la banda correspondiente a las vibraciones H-O-H aproximadamente entre 1640cm^{-1} y 1660cm^{-1} .

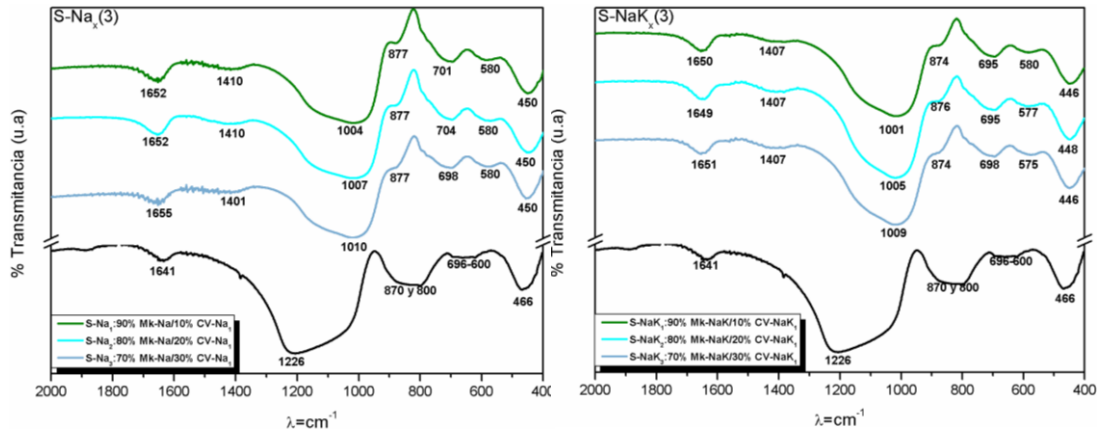
Las bandas a 1400cm^{-1} , 870cm^{-1} y 700cm^{-1} , son debidas a la posible presencia de carbonatos de sodio o potasio. Los cuales al encontrarse disponibles pueden reaccionar con el CO_2 del ambiente y formar compuestos carbonatados, mencionado anteriormente para los sistemas primarios.

De igual manera se observó otra banda amplia e intensa entre 1400cm^{-1} y 900cm^{-1} , que corresponde a la vibración por tensión asimétrica del enlace T-O-Si (T=Si o Al), la cual presenta un corrimiento hacia frecuencias menores entre 1200cm^{-1} y 900cm^{-1} con respecto a la del Mk centrada a 1226cm^{-1} . El corrimiento de la banda principal en todas las muestras indica que el proceso de geopolimerización se ha llevado a cabo⁶².

También se presentó una banda amplia y pronunciada entre los 800cm^{-1} y 650cm^{-1} , correspondiente a la tensión asimétrica de los enlaces Si-O-Si, Al-O-Si y Al-O-Si. La banda alrededor de los 800cm^{-1} , está relacionada a las vibraciones AlO_4 , correspondientes a la coordinación tetraédrica del aluminio, donde se puede observar que al compararla con el Mk, ésta desaparece y aparece una nueva banda alrededor de los 870cm^{-1} , correspondiente a la posible formación de Na_2CO_3 .

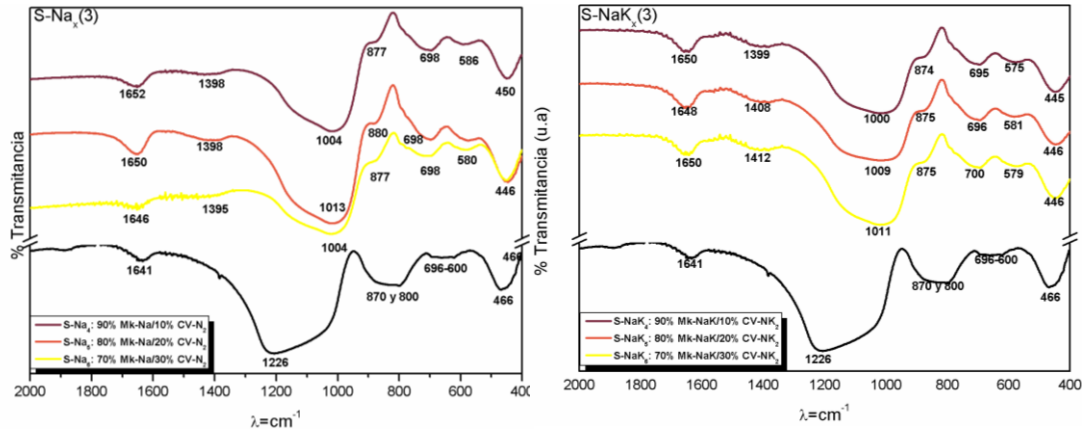
Aquellas bandas ubicadas entre 600cm^{-1} y 400cm^{-1} se pueden asociar a vibraciones por deformación del enlace Si-O-Si y Al-O-Si. En la Figura 25 para el Mk esta banda se observa en 466cm^{-1} y alrededor de los 450cm^{-1} para los diferentes sistemas. Se ha reportado que estas bandas también se presentan debido a la formación de especies de polisialato⁶⁴.





a) S-Na_x(3); utilizando la formulación CV-Na₁, con 10,20 y 30% de CV.

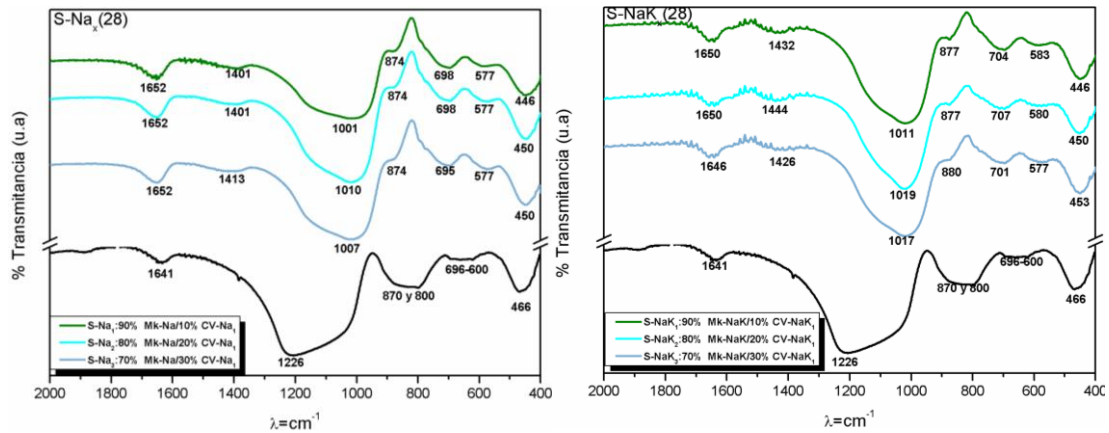
b) S-Na_K(3); utilizando la formulación CV-Na₁, con 10,20 y 30% de CV.



c) S-Na_x(3); utilizando la formulación CV-Na₂, con 10,20 y 30% de CV.

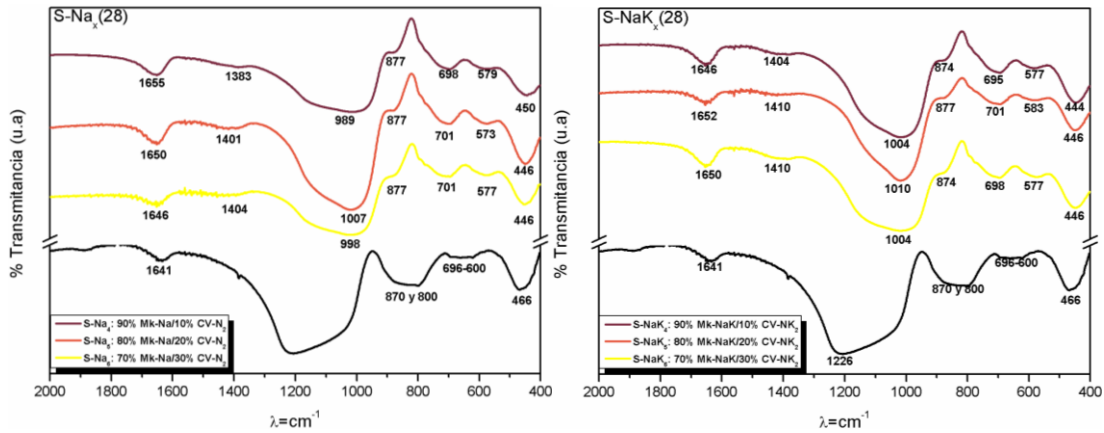
d) S-Na_K(3); utilizando la formulación CV-Na₂, con 10,20 y 30% de CV.

Figura 25. Espectros de FT-IR de GP a 3 días de curado para sistemas binarios, activados con NaOH+SS a) y c), KOH+SS b) y d).



a) S-Na_x(28); utilizando la formulación CV-Na₁, con 10,20 y 30% de CV.

b) S-Na_x(28); utilizando la formulación CV-NaK₂, con 10,20 y 30% de CV.



c) S-Na_x(28); utilizando la formulación CV-Na₂, con 10,20 y 30% de CV.

d) S-Na_x(28); utilizando la formulación CV-NaK₂, con 10,20 y 30% de CV.

Figura 26. Espectros de FT-IR de GP a 28 días de curado para sistemas binarios, activados con NaOH + SS a) y c), KOH + SS b) y d).

En general, en las mezclas binarias se puede observar que no existe diferencia significativa en los espectros de FT-IR a los diferentes días de curado, atribuyéndose a la alta estabilidad que presentan los geopolímeros a partir de los 3 días de curado. Este comportamiento puede ser corroborado mediante los resultados de resistencia a la compresión previamente presentados, donde se pueden observar resistencias por encima

de los 50 MPa con diferencias menores al 20% con respecto a los resultados obtenidos a 28 días.

4.3.1.3 Difracción de rayos X

En la Figura 27 se muestra la diferencia entre los patrones de Mk y CV y sus respectivas fases cristalinas, de caolinita, mullita y cuarzo en ambos casos, observando que ambos materiales presentan el halo amorfo ubicado en el rango 2θ comprendido entre 20° y 30° , característico de este tipo de materiales^{65, 66}. La remanencia de la caolinita en el Mk, indica que aún después del tratamiento térmico una pequeña fracción del mineral no se transformó completamente a Mk.

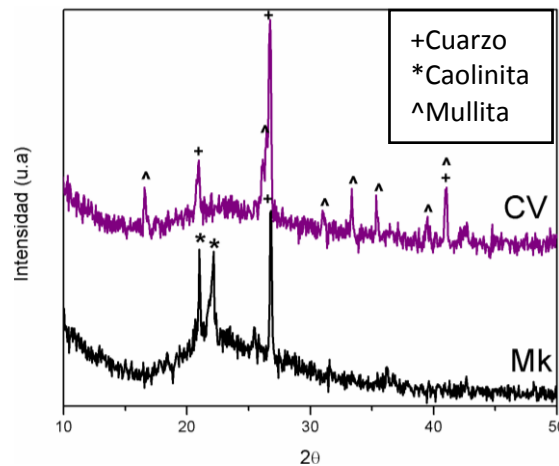


Figura 27. Patrones de DRX Mk y CV sin activar.

Los resultados de la caracterización mediante DRX de los geopolímeros se muestran en la Figura 28 y Figura 29 a 28 días de curado. Para los sistemas primarios los patrones de difracción se comparan con respecto a sus respectivos precursores Mk o CV (Figura 28) y para sistemas secundarios con respecto al MK (ver Figura 29).

Los patrones de DRX para sistemas con un componente se presentan en la Figura 28, donde el halo amorfo presenta un corrimiento con respecto al Mk y

CV sin activar respectivamente; propio de este tipo de materiales. Esto puede ser debido a la formaci3n del gel geopolimérico y gel de silice^{53, 67}, además de la ausencia de un ordenamiento de corto alcance de los 3xidos metalicos⁶⁸. Se observ3 también que no existe formaci3n de nuevas fases cristalinas, ni cambios significativos en las fases cristalinas presentes de acuerdo a la Figura 27. Comparando a los GP con su respectivo precursor (Mk o CV), se observa que la intensidad del halo amorfo de los espectros de GP-Mk, es mayor respecto a los GP-CV, atribuido probablemente a la mayor reactividad del primero y a su mayor contenido de fracci3n amorfa.

Comparando los patrones de difracci3n de GP-Na y GP-NaK, se puede observar que no se presentaron cambios significativos al utilizar diferentes activadores, ya que los resultados obtenidos son similares.

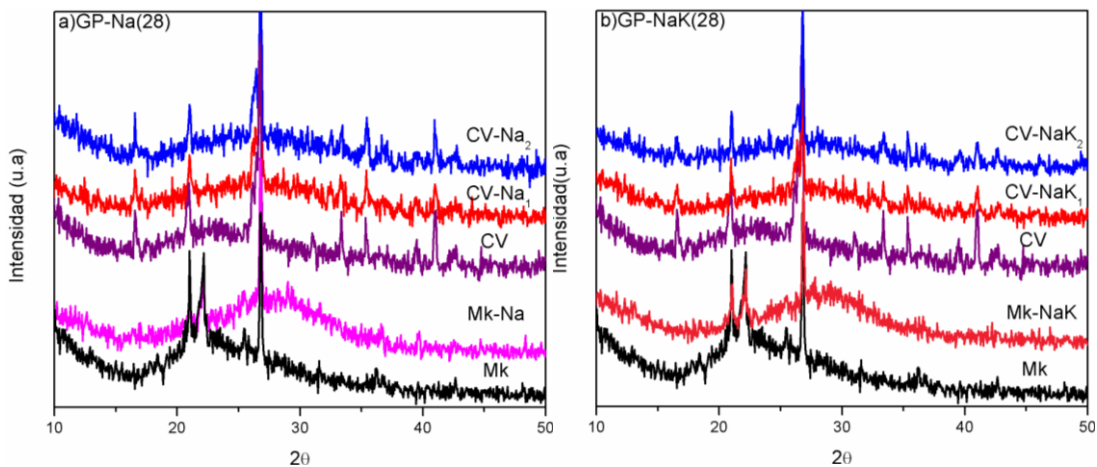


Figura 28. Patrones de difracci3n de GP de sistemas primarios a 28 días de curado.

Los resultados de DRX para sistemas binarios se presentan en la Figura 29, donde los patrones son comparados con respecto al Mk sin activar. Un corrimiento del halo amorfo entre 25° y 35° con respecto al Mk se presenta en todos los patrones de DRX mostrados. Esto ocurre debido a la formaci3n del gel geopolimérico descrito por Barbosa⁵³ y Palomo⁶⁷, y mencionado por Puertas y col⁶⁸. El desplazamiento observado en los difractogramas del halo concuerda con el corrimiento de los espectros de FT-IR (Figura 24, Figura 25 y Figura 26)

a frecuencias menores promovidos por el proceso de geopolimerización tras la activación alcalina y posterior geopolimerización, la cual es inducida por los cationes alcalinos que promueven la disolución y posterior destrucción de la estructura de silicoaluminatos del solido^{28,67,69} para dar lugar al gel aluminosilicato del metal⁶⁹, principal componente con propiedades de formador de enlaces y considerado un precursor de fases zeolíticas. En este sentido, algunos investigadores han propuesto denominar a este tipo de materiales como zeoceramicos o zeocementos⁷⁰.

En general los geopolímeros sintetizados presentan una estructura principalmente amorfa, lo cual se corrobora con los resultados obtenidos en los patrones de DRX presentados en la Figura 28 y Figura 29.

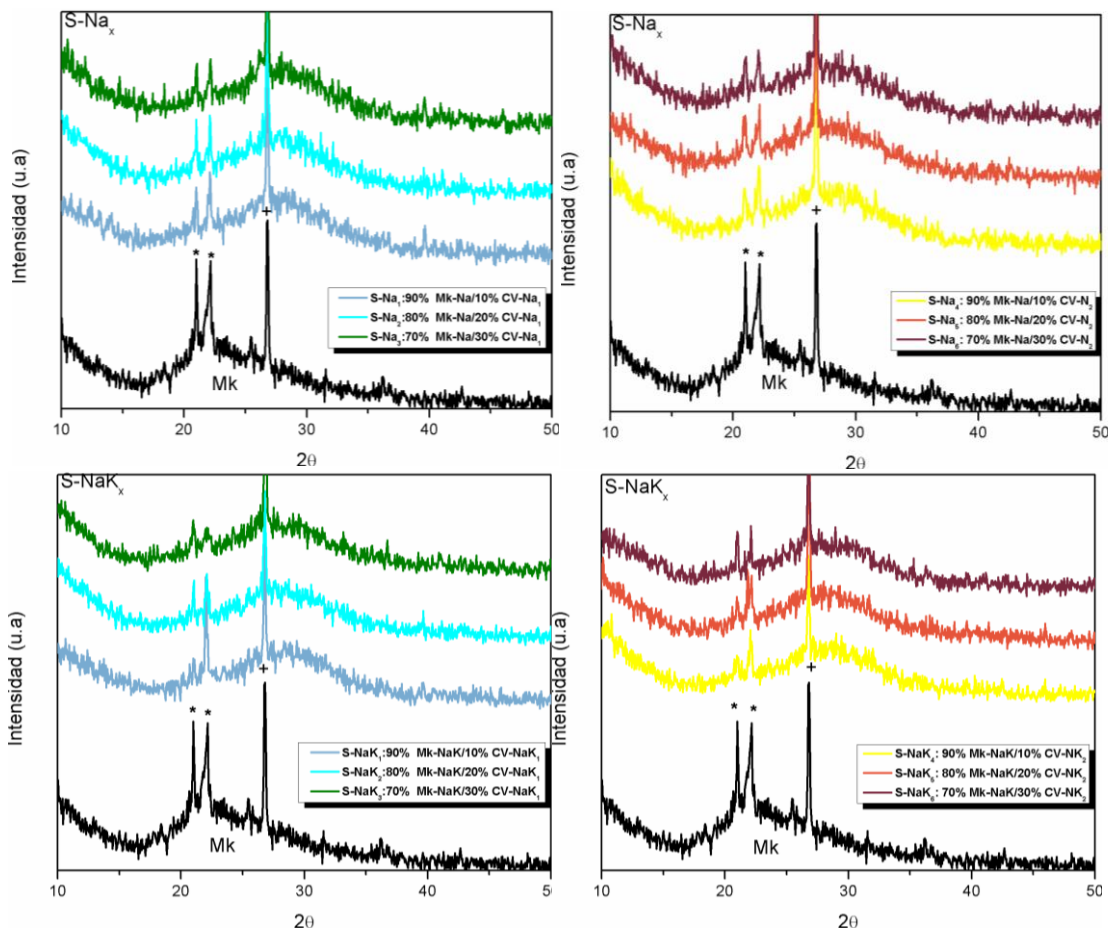


Figura 29. Patrones de DRX de GP de sistemas binarios a 28 días de curado.

4.3.1.4 Microscopía electrónica de barrido

a) Imágenes por electrones retrodispersados

La Figura 30 presenta las diferentes microestructuras para los GP primarios de Mk y CV. Las micrografías mostradas en el inciso a) y b) pertenecen a GP activados con NaOH y SS, mientras que los incisos c) y d) corresponden a los GP sintetizados con KOH y SS. Mediante una observación general de las mismas es posible notar que no existen diferencias estructurales significativas al utilizar los dos activadores; sin embargo, en ambos casos se puede observar lo siguiente:

Porosidad: se observa la presencia de poros distribuidos heterogéneamente, los cuales son producidos por el aire que se quedó atrapado en la pasta y que no fueron eliminados con el vibrado. Debido a que la porosidad se relaciona con la trabajabilidad de pastas, los GP-Mk presentan menor porosidad con respecto a los GP-CV, además se presenta otro tipo de porosidad generada por partículas huecas de CV como se observa en la Figura 17. Las micrografías nos pueden dar una idea de cuál sera el comportamiento de la resistencia a la compresión; ya que los sistemas con un número mayor de grietas, en este caso los de CV presentan valores de resistencia inferiores, comparados con el Mk (Tabla 20). Este agrietamiento puede estar relacionado no solamente con la porosidad presente en los sistemas, sino con el secado de las muestras y como consecuencia de las cargas generadas durante los ensayos de resistencia a la compresión.

Reactividad de la CV o Mk: inmersas en la matriz se puede observar partículas de CV sin reaccionar y otras semi-reaccionadas, mientras para sistemas de Mk, se observa heterogeneidad en la muestra propia de partículas ricas en Si o Al que no reaccionaron por completo. En ambos casos la matriz está compuesta por el gel geopolimérico, el cual es silicoaluminoso amorfo y se observa con una tonalidad gris más oscura⁷¹ y gel de sílice del SS, sin embargo es difícil



observar la diferencia entre ambos geles, debido a que la matriz presenta una mezcla íntima de estos.

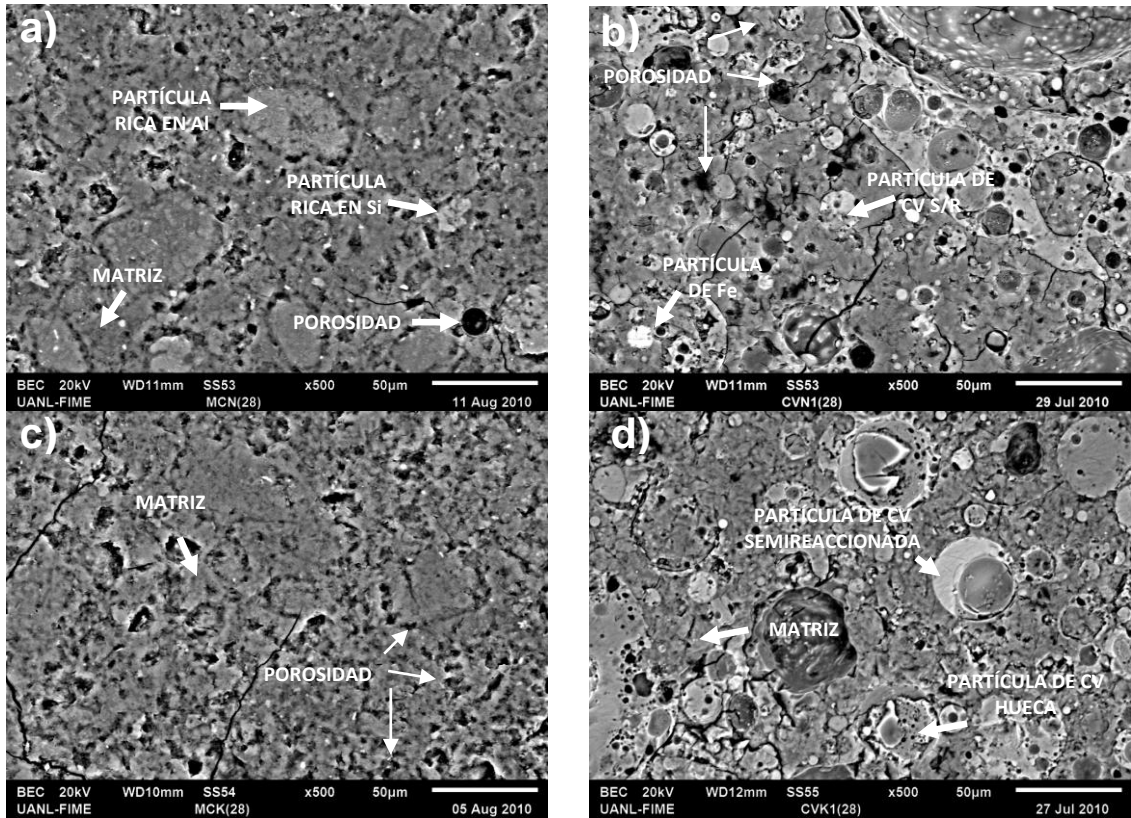


Figura 30. Microestructuras del Mk y CV obtenidas a 500x, utilizando diferentes activadores: NaOH con SS, a)Mk-Na y b)CV-Na₁; KOH con SS, c)Mk-NaK y d)CV-NaK₁.

A continuación en la Figura 31 se observa la microestructura del sistema binario S-Na₃(28) activado con NaOH y SS, utilizando 30% de CV como remplazo. La micrografía presenta una partícula de CV que no reaccionó por completo y otra altamente porosa, las cuales actúan como núcleos de propagación de grietas. La muestra exhibe también porosidad dispersa en toda la matriz, debido a lo mencionado anteriormente. Aún cuando la CV no reaccionó completamente, es posible observar una matriz homogénea, lo que le confiere las buenas propiedades de resistencia mecánica al sistema.

En la Figura 32 se observa la microestructura del sistema binario S-NaK₃(28) activado con KOH y SS, utilizando 30% de CV como remplazo. La composición

final en este sistema y en el presentado en la Figura 31 es la misma, con la finalidad de comparar la microestructura de ambos sistemas. En la Figura 32 se observa la presencia de partículas de CV porosas y partículas ricas en Si y Al, las cuales no reaccionaron por completo. Se observa una matriz geopolimérica con poca porosidad y grietas a lo largo de toda la matriz. En general en ambas figuras (Figura 31 y Figura 32) no se observan diferencias microestructurales significativas, solamente la aparición de grietas en el sistema S-Na₃(28) con respecto a S-NaK₃(28), lo cual se puede atribuir a los valores inferiores de resistencia a la compresión reportados en la Tabla 20.

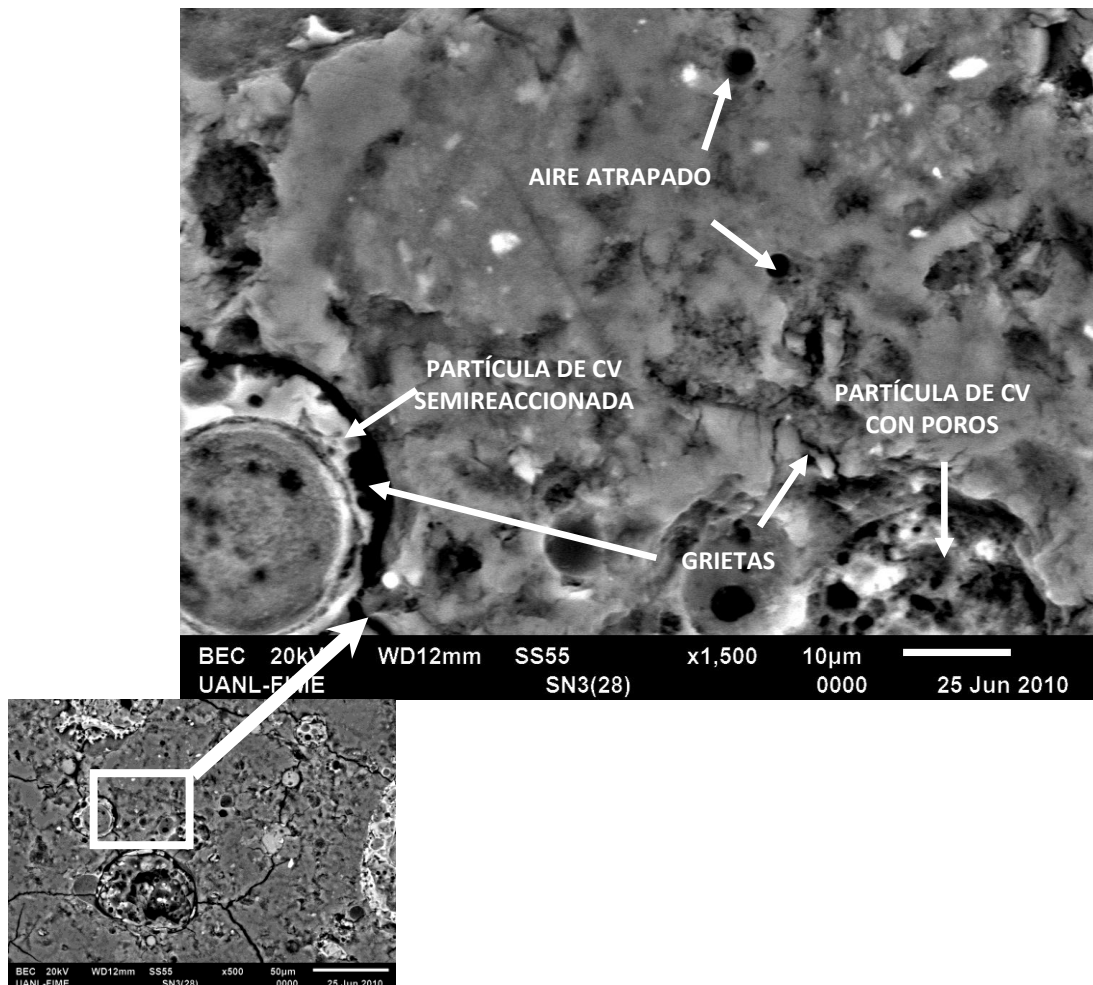


Figura 31. GP de sistema Binario S-Na₃(28); 70% Mk-Na y 30% CV-Na₁.

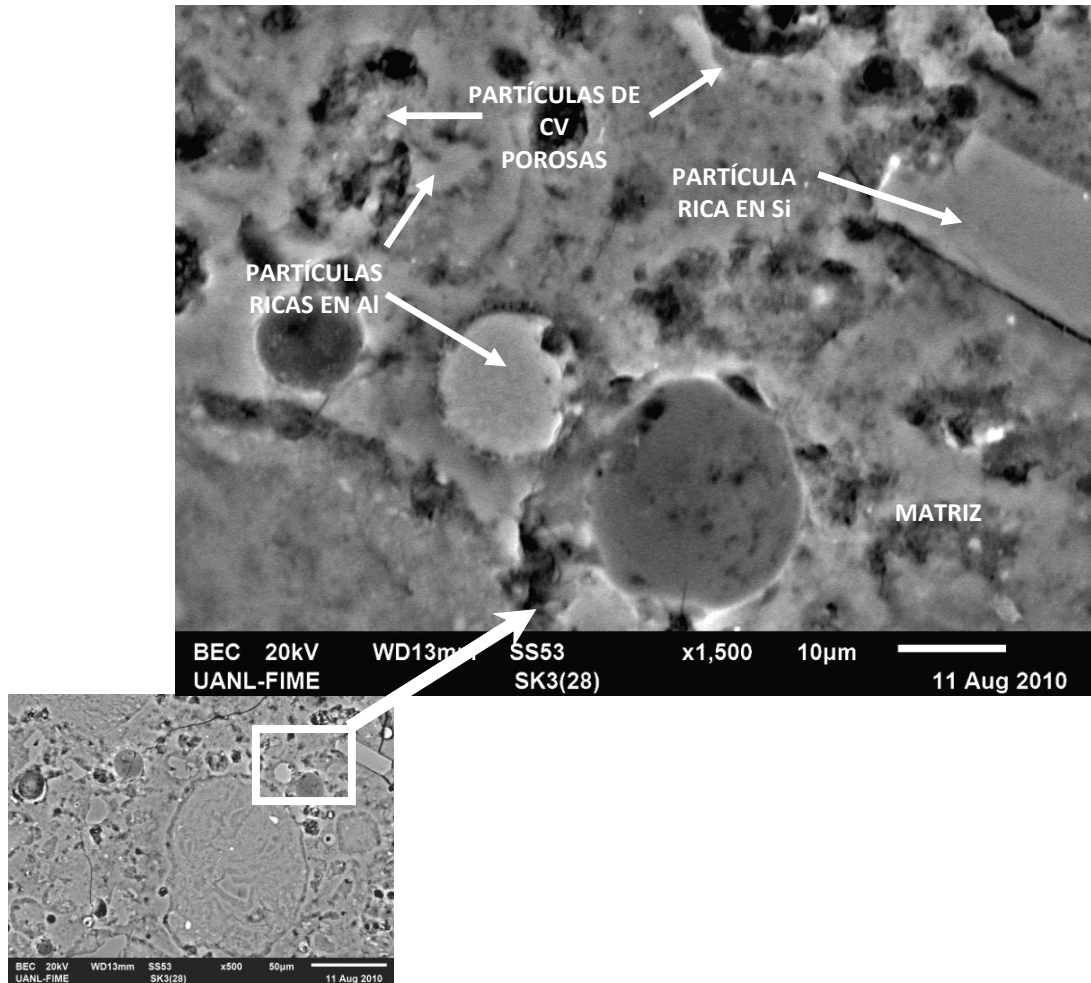


Figura 32. GP de sistema Binario S-NaK₃(28); 70% Mk-NaK y 30% CV-NaK₁.

Adicionalmente, se observó la presencia de grietas en los diferentes sistemas posiblemente debido a que partículas de Mk y CV sin reaccionar actuaron como centros de nucleación de grietas, las cuales se desplazaron de manera rápida hacia la matriz provocando un mecanismo de fractura en el geopolímero sometido a la acción de fuerzas externas de compresión, lo cual afecta directamente en el decremento de las propiedades mecánicas⁷¹.

b) Análisis mediante espectroscopía de dispersión de energía

Mapeos y microanálisis

El sistema S-Na₃ contiene un porcentaje de 30% de CV, al igual que S-Na₆, sin embargo, la formulación final calculada (Tabla 21) indica que en comparación

S-Na₃ posee un contenido de agua inferior, impactando directamente en la RC de las muestras de acuerdo a los resultados presentados en la Tabla 20.

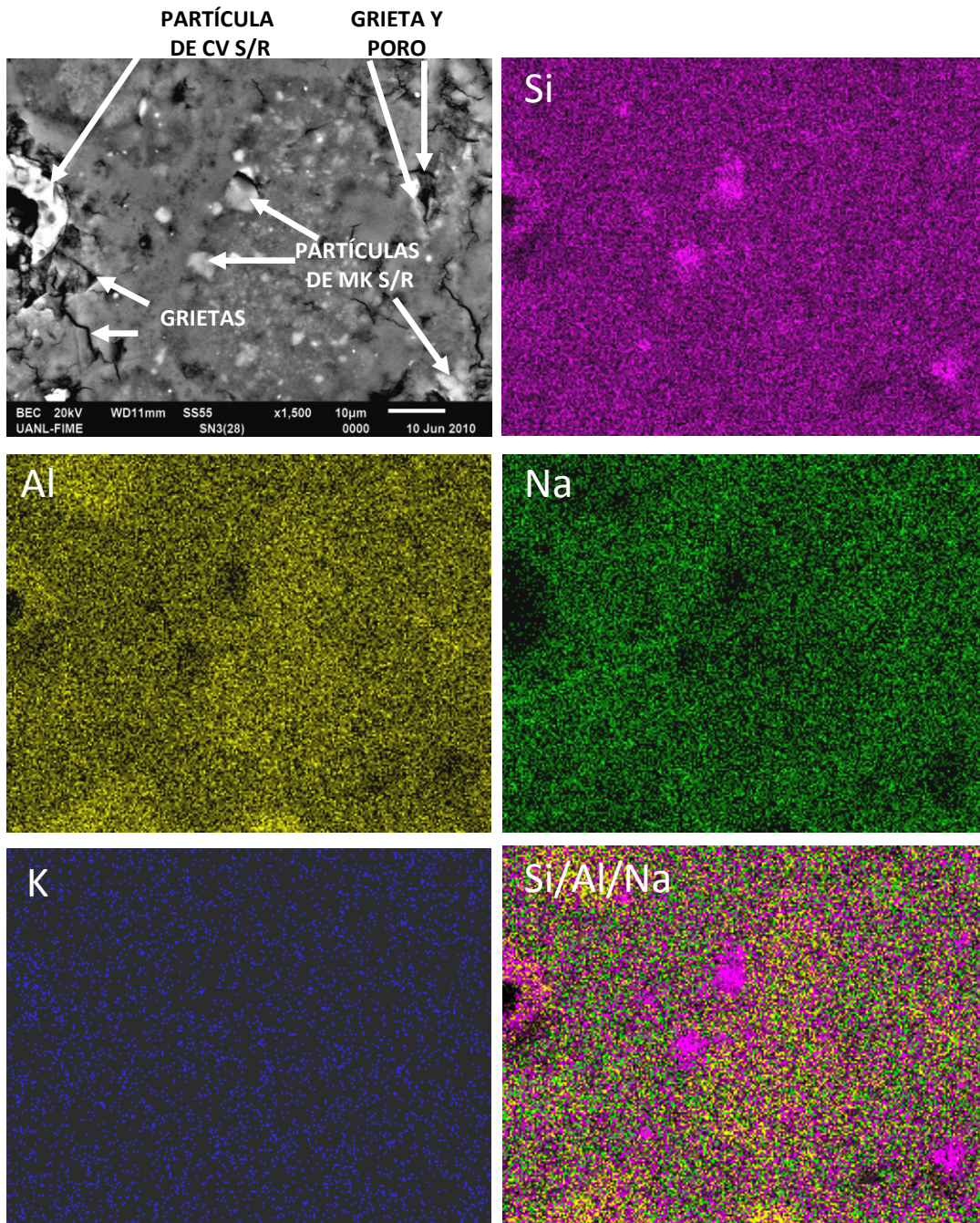


Figura 33. Mapeo químico del sistema S-Na₃ a 28 días de curado (S/A=4.35, H/N=9.82 y N/S=0.26).

La Figura 33 presenta el mapeo químico para el sistema S-Na₃ a 28 días de curado, donde se observa la imagen obtenida a 1500x por electrones

retrodispersados y los mapeos realizados a las mismas magnificaciones para poder hacer una comparación. Se realizaron traslapes de Si/Al/Na, con la finalidad de evaluar las diferentes relaciones de elementos presentes en la muestra. En la Figura 33 se observa una distribución homogénea de todos los elementos (Si, Al, Na y K) y en el caso del K se observa en menor cantidad, ya que proviene únicamente del Mk y CV (ver Tabla 13 y Tabla 14).

En general en la microestructura sobresalen algunas áreas ricas en Si o Al, correspondientes al Mk y CV sin reaccionar con el agente activador, que en este caso es el Na, esto se puede corroborar en el mapeo correspondiente al elemento, donde se muestra cómo el Na no forma parte de la composición química de estas partículas. Las partículas sin reaccionar se encuentran rodeadas de la matriz geopolimérica formada por la mezcla del gel geopolimérico (producto de la disolución de Mk+CV) y gel de sílice (proveniente del SS que no reaccionó).

En la Tabla 22 se muestra el promedio de los porcentajes atómicos obtenidos de los microanálisis realizados en diferentes zonas de la matriz geopolimérica. La relación S/A inicial corresponde a la calculada de acuerdo a la Tabla 21 y en la parte inferior se muestra el dato calculado a partir de los porcentajes de óxidos obtenidos mediante los microanálisis.

Tabla 22. Microanálisis en la matriz del geopolímero S-Na₃.

S-Na ₃ 30 %CV , S/A=4.35		
Elemento	% Atómico	% Óxido
O	46.96	-
Na	9.37	12.31
Mg	0.22	0.37
Al	13.46	24.79
Si	29.99	62.53
Relación S/A=4.28		

La diferencia de la relación S/A entre el valor teórico (4.35) y el real (4.28) es de 0.07, lo cual puede atribuirse a dos posibles razones, según Sindhunata y col.⁵⁹: (1) la relación molar verdadera Si/Al de las fracciones amorfas son menores a las calculadas y/o (2) las fracciones amorfas de sílice y alúmina de la CV no se encuentran completamente disueltas. Además es importante considerar el error de medición del equipo al ser un análisis semicuantitativo y la efectividad de la reacción química a los 28 días de curado de las muestras. También la relación N/S calculada es de 0.26, mientras que la obtenida experimentalmente es inferior con un valor de 0.19, atribuido a la combinación de los diferentes geles (de sílice y geopolimérico) y que no es posible diferenciar en las micrografías debido a que se ha reportado que están íntimamente mezclados y distribuidos homogéneamente en la matriz, además de tener números atómicos muy similares, lo que dificulta su identificación mediante imágenes por electrones retrodispersados.

El sistema S-NaK₃ fue seleccionado para su análisis mediante MEB, con el objetivo de realizar una comparación con respecto al sistema S-Na₃ y discutir los resultados de las diferencias existentes entre el uso de distintas mezclas de activadores. En este caso, el sistema también contiene el porcentaje mayor de remplazo de CV (30% de CV) con respecto a los demás experimentos y de igual manera se diferencia de S-NaK₆ por poseer una menor cantidad de agua, de acuerdo a la relación H/NK en la Tabla 21 (donde NK corresponde a la suma de los óxidos de Na y K), lo cual afecta directamente en los resultados de la resistencia a la compresión en los especímenes de acuerdo a la Tabla 20.

En la Figura 34 se muestra el mapeo químico para el sistema S-NaK₃ a 28 días de curado, donde se observa la imagen obtenida a 1500x por electrones retrodispersados y los mapeos realizados a las mismas magnificaciones para llevar a cabo una comparación entre éstos al momento de realizar los traslapes de Si/Al/K y poder apreciar la distribución de los elementos en la muestra.



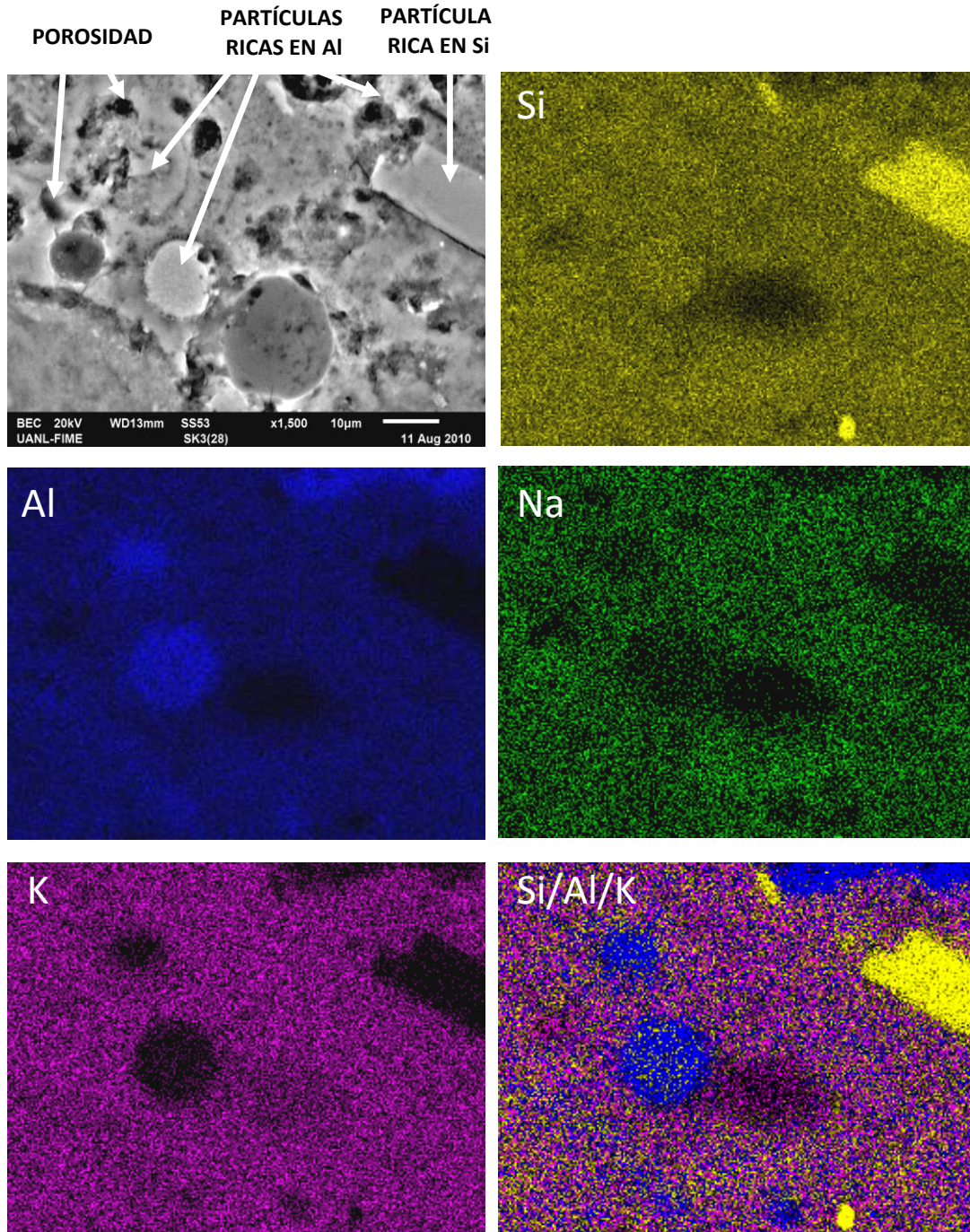


Figura 34. Mapeo químico del sistema S-NaK₃ a 28 días de curado (S/A=4.35, H/NK=9.82 y NK/S=0.26)

La Figura 34 muestra una homogéneas distribución de todos los elementos en la matriz (Si, Al, Na y K), sobresaliendo pequeñas áreas ricas en Si y/o Al, correspondientes al Mk y CV sin reaccionar con el agente activador (Na y K).

Estos agentes activadores se encuentran bien distribuidos en cantidades proporcionales a lo largo de la matriz de productos geopoliméricos y están ausentes en las partículas de los precursores que no reaccionaron. Al igual que en el sistema S-Na₃ las partículas sin reaccionar se encuentran rodeadas de la matriz geopolimérica.

De los microanálisis realizados en diferentes zonas en la matriz se obtuvo un promedio de los porcentajes atómicos que se muestran en la Tabla 23. La relación S/A inicial corresponde a la calculada de acuerdo a la Tabla 21 y en la parte inferior se muestra el dato calculado a partir de los porcentajes de óxidos obtenidos mediante los microanálisis.

Tabla 23. Microanálisis en la matriz del geopolímero S-NaK₃.

S-NaK ₃ S/A=4.35, 30 %CV		
Elemento	% Atómico	% Óxido
O	57.16	-
Na	4.90	4.98
K	3.28	9.69
Al	11.34	25.07
Si	23.31	60.27
Relación S/A=4.13		

La diferencia de la relación S/A entre el valor teórico (4.35) y el real (4.13) es de 0.4, lo cual puede atribuirse a la existencia de un mayor número de partículas sin reaccionar como se observa en la micrografía (Figura 34), además de los errores anteriormente mencionados según Sindhunata y cols⁵⁹.

La relación NaK/S calculada es de 0.26, mientras que la obtenida experimentalmente es superior, con un valor de 0.18, debido al comportamiento descrito con anterioridad para el sistema S-Na₃. Sin embargo, todas las relaciones obtenidas experimentalmente son muy similares a las teóricas, lo que proporciona un buen indicio de la interacción química de los materiales y de la formación de una adecuada matriz geopolimérica.



Adicionalmente, en ambos sistemas, S- Na_3 y S- NaK_3 se puede observar lo siguiente: (a) un poco de porosidad, posiblemente debida al aire que se quedó atrapado en los especímenes al momento de preparar las mezclas, (b) partículas de Mk o CV sin reaccionar y (c) para el sistema S- Na_3 se observó la presencia de microgrietas, mientras que para el sistema S- NaK_3 no existe la formación de éstas, lo cual concuerda con los valores superiores obtenidos en los ensayos de la resistencia a la compresión (Tabla 20).

4.3.2 Caracterización de morteros

Las imágenes presentadas en la Figura 35 muestran una comparación entre la trabajabilidad de los sistemas MS- Na_3 y MS- NKa_3 . Es posible observar claramente que la fluidez en el sistema con K es mayor, lo que pudo haber sido un factor importante en el desarrollo de las propiedades mecánicas, al tener una pasta más fluida y por tanto propiciar el asentamiento de arena y una mayor heterogeneidad en las muestras, causando un decremento en las propiedades mecánicas. Sin embargo, es importante resaltar que la diferencia en RC entre ambos sistemas es mínima y también puede atribuirse al grado de error existente durante la medición.

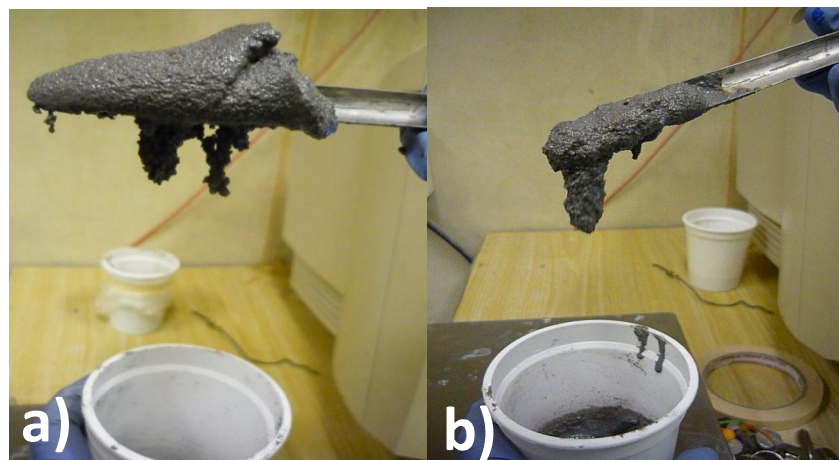


Figura 35. Comparación de la trabajabilidad de las mezclas de morteros geopoliméricos
a) Mortero MS- Na_3 , b) Mortero MS- NaK_3 .

4.3.2.1 Resistencia a la compresión

En esta sección se analizan los resultados de resistencia a la compresión para morteros curados a 3, 7, 14 y 28 días, los cuales fueron sintetizados de acuerdo a la norma ASTM C109, a partir de pastas geopoliméricas base metacaolín conteniendo 30% de remplazo de CV y utilizando diferentes agentes alcalinos (ver Figura 12).

La Tabla 24 contiene los resultados de RC para los sistemas MS-Na₃ y MS-NaK₃, donde se presenta el promedio obtenido de 4 cubos sometidos a compresión para cada sistema.

Tabla 24. Resistencia al a compresión de morteros de los sistemas MS-Na₃ y MS-NaK₃.

Morteros activados con NaOH y SS		Morteros activados con KOH y SS	
Tiempo de curado (Días)	S/A=4.35 H/N=9.82 N/S=0.26 30% CV-Na ₁	Tiempo de curado (Días)	S/A=4.35 H/NK=9.82 NK/S=0.26 30% CV-NaK ₁
	MS-Na ₃		MS-NaK ₃
3	88.46	3	87.93
7	88.12	7	86.56
14	87.6	14	84.3
28	90.71	28	81.75

Los resultados presentados en la Tabla 24 muestran que los valores de RC de ambos morteros MS-Na₃ y MS-NaK₃ a los diferentes días de curado son similares, al presentar diferencias inferiores al 4 %, sin embargo, a 28 días de curado el mortero MS-Na₃ presenta un resultado superior a un 9% con respecto al mortero MS-NaK₃.

En la Figura 36 exhibe los resultados de RC de los sistemas MS-Na₃ y MS-NaK₃ comparándolos con sus respectivas pastas de los sistemas. Se puede



apreciar que para el mortero MS-Na₃ no existe una diferencia significativa entre los resultados obtenidos a 3 y 28 días, al observar estabilidad en todos los periodos de curado y pocas fluctuaciones. Este comportamiento fue también obtenido en las pastas correspondientes y ha sido reportado previamente³⁹

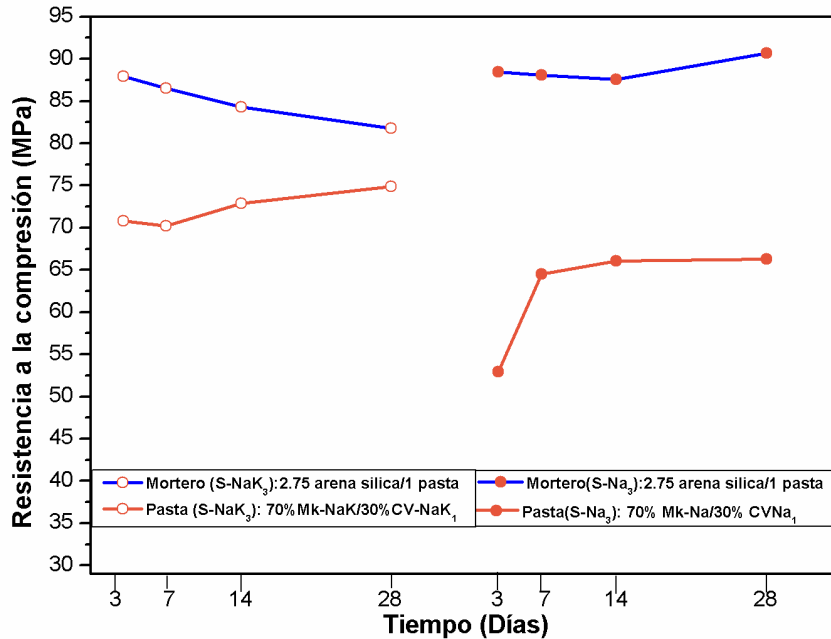


Figura 36. Resistencia la compresión de morteros con sus respectivas pastas de S-Na₃ y S-NaK₃.

Para el mortero MS-NaK₃, el comportamiento observado es ligeramente diferente ya que se muestran muy pequeñas variaciones aproximadas a un 7% a los distintos días de curado (3, 7, 14 y 28 días), lo cual puede considerarse como poco significativo, tomando en cuenta los altos valores de resistencia mecánica obtenidos.

Cabe señalar que los resultados de resistencia a la compresión obtenidos en los morteros son superiores a los de las pastas respectivas de cada sistema. Este comportamiento puede atribuirse a que probablemente la arena adsorb una parte del agua del sistema en los diferentes casos y de esta manera contribuyó al aumento en las propiedades mecánicas. Sin embargo no es posible definir completamente cuál es el mecanismo de reacción o interacción

de estos sistemas ya que en pasta el sistema MS-NaK₃ presenta mejores resistencias con respecto a MS-Na₃ esperando que el comportamiento en morteros fuera similar para ambos sistemas (Figura 36). Cabe señalar que aún cuando se realizaron pruebas de adsorción de agua para la arena utilizada en los experimentos, los resultados mostraron valores prácticamente nulos, por lo que no se decidió realizar una compensación de la cantidad de agua en los sistemas producidos, pero no es posible determinar su interacción en los sistemas con los activadores incluidos.

En general los resultados de resistencia a la compresión son superiores a los reportados en otras investigaciones^{45, 46, 49} donde sobrepasan los valores obtenidos hasta en un 200%.

4.3.2.2 Microscopía electrónica de barrido

a) Análisis mediante espectroscopía de dispersión de energía

En la Figura 37 se muestra la imagen obtenida a 1500X, mediante electrones retrodispersados para el mortero MS-Na₃ y los respectivos mapeos de Si, Al, Na y K a las mismas magnificaciones, donde se observa la distribución homogénea elemental en la matriz del mortero y como ésta presenta una excelente unión con el agregado de los granos de arena, lo que concuerda con los excelentes resultados de RC descritos previamente. El mapeo elemental del Na corresponde al que se encuentra presente en los precursores (Mk y CV) y en los agentes alcalinos (NaOH y SS). La zona de transición entre la matriz y el agregado no muestra diferencia en la composición química de los elementos, lo cual le confiere al material las buenas propiedades de resistencia a la compresión. Lo previamente descrito para la pasta correspondiente al mortero MS-Na₃, se observa nuevamente en la Figura 37, al ver como las grietas se propagan a partir de un hueco o partículas sin reaccionar, así como a través de la unión de la matriz geopolimérica y agregado. A pesar de las grietas que se observan en la microestructura, los resultados de resistencia a la compresión no se ven afectados de manera significativa, al presentar un comportamiento

estable (Tabla 24), por lo que es de esperarse que hayan sido originadas durante el tratamiento de la misma. Esto puede ser debido a que antes de ser analizadas fueron sometidas a ensayos de compresión y trituradas para obtener un pequeño trozo de ésta y caracterizarla.

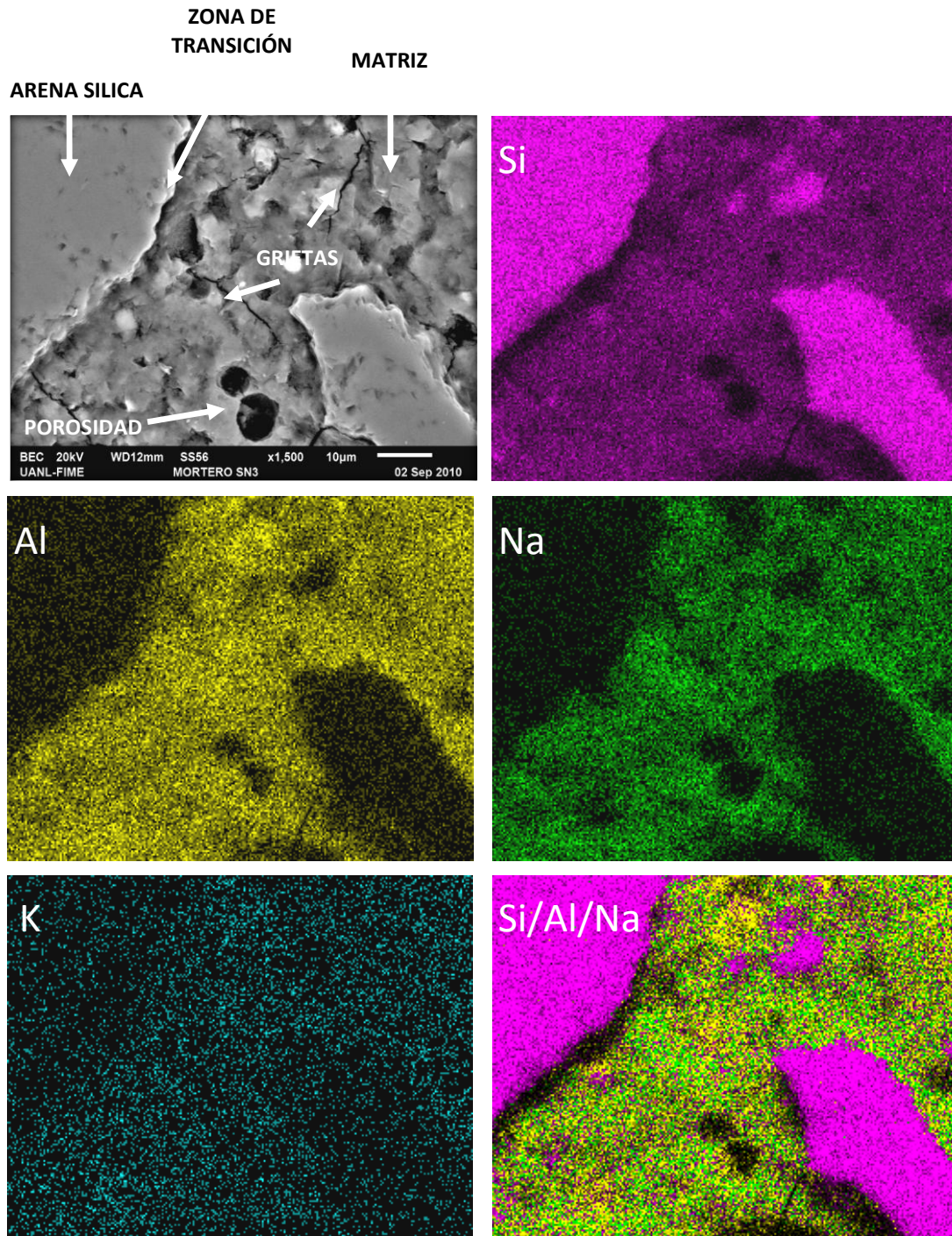


Figura 37. Mapeo químico del mortero MS-Na₃ a 28 días de curado.

En la Figura 38 se muestra la imagen obtenida a 1500X para el mortero MS-NaK₃ y los respectivos mapeos de Si, Al, Na y K a las mismas magnificaciones. Estos resultados concuerdan con lo observado para el mortero MS-Na₃, sobre la distribución homogéneo elemental en la matriz y la buena unión entre la matriz y el agregado observada en la zona de transición, lo que le confiere al sistema las buenas propiedades de RC.

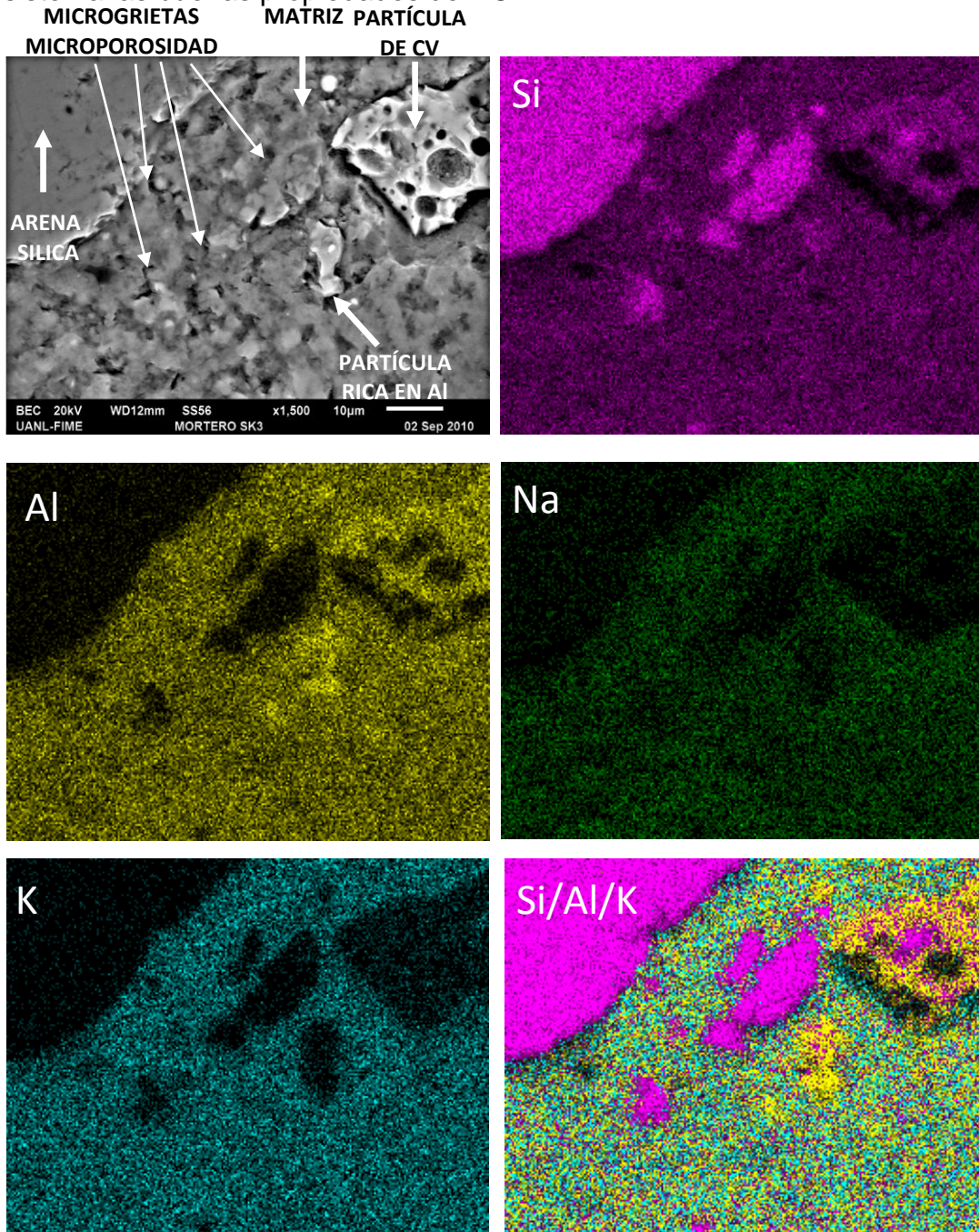


Figura 38. Mapeo quemico del mortero MS-NaK₃ a 28 días de curado.

En el traslape Si/Al/K, se observa que tanto el K como el Na (utilizados como activadores) se encuentran distribuidos homogéneamente en la matriz.

De igual manera están presentes partículas ricas en Al provenientes de Mk y CV sin reaccionar. En la microestructura no se observa la presencia de poros y grietas de gran tamaño, sin embargo se pueden apreciar microgrietas y microporosidad distribuidos en toda la matriz lo cual puede ser un factor que cause el decremento en las propiedades de resistencia a la compresión a los 28 días de curado, de acuerdo con la Tabla 24 en comparación con MS-Na₃.

En general los sistemas analizados presentan un patrón similar a las pastas descritas con anterioridad con respecto a la microestructura y los elementos principales que conforman la matriz geopolimérica. Es posible observar mediante las diferencias en las tonalidades de grises, que existe una excelente unión entre la matriz y el agregado, lo que sitúa a estos materiales muy por encima de los convencionales para construcción, ya que en la mayoría de los morteros base cemento portland, la zona de transición es muy débil y presenta una clara diferencia en composición química⁷², lo que origina concentración de esfuerzos en esa zona y por tanto una reducción en las propiedades mecánicas en todo el sistema.



CAPÍTULO 5

5. DISCUSIÓN GENERAL

Los resultados obtenidos de la a) síntesis de pastas utilizando diferentes precursores y distintos niveles de remplazo de CV (10, 20 y 30%), y de la b) síntesis de morteros de sistemas específicos, han sido analizados y discutidos en este documento y en base a lo anterior se plantea lo siguiente:

a) Síntesis de pastas geopoliméricas mediante diferentes precursores

De acuerdo a estudio exploratorio realizado se observó que la temperatura de curado, pre-curado, tiempo de curado a alta temperatura, la utilización de diferentes activadores, las diferentes relaciones molares de S/A, H/M, M/S y el porcentaje de remplazo de CV afectaron directamente en la síntesis y propiedades finales de las pastas obtenidas.

Las variables que afectan la RC de los GP se presentan de manera esquemática en la Figura 39. Con la reducción de la relación molar H/M, el porcentaje de remplazo de CV, la temperatura y el tiempo de curado en las pastas geopoliméricas las propiedades de resistencia (RC) a la compresión aumentan.

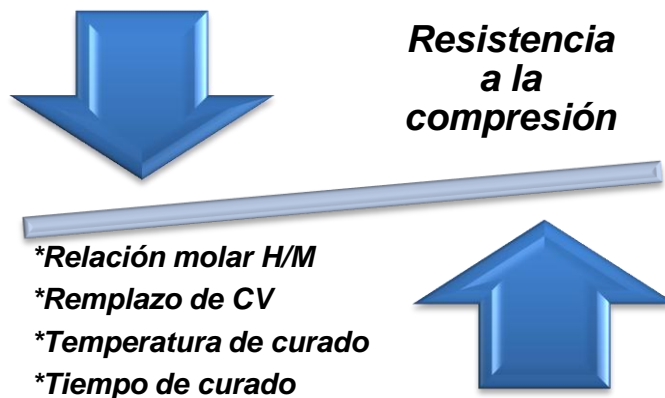


Figura 39. Variables que afectan directamente los valores de resistencia a la compresión de los GP.

Se presentaron también factores importantes a considerar durante la síntesis de las pastas, como el tiempo de fraguado y la trabajabilidad durante tiempos aceptables ya que de otra manera los especímenes no podrían vaciarse correctamente y no desarrollarían resistencias mecánicas adecuadas por la presencia de imperfecciones en la macroestructura como porosidad. Las pruebas preliminares muestran que el aumento en la temperatura y en el tiempo de curado genera estructuras débiles impactando de manera negativa en la resistencia a la compresión de los especímenes, debido a que se generan un gran número de grietas ocasionadas por la rápida pérdida de agua causada por el exceso de calor presente en la cámara de curado, lo cual se muestra en la Figura 40.



Figura 40. Muestras curadas durante 24 horas a alta temperatura de 85°C.

De acuerdo a los resultados de la Tabla 21 se observa que conforme aumenta la relación molar S/A la resistencia a la compresión decrece, lo cual se relaciona directamente con el contenido de SS presente en los geopolímeros sintetizados, favoreciendo la formación del gel de sílice, el cual hasta cierto punto ayuda a densificar la matriz, sin embargo su resistencia es menor en comparación a la de la matriz proveniente del gel geopolimérico base aluminosilicato.

En general al existir un aumento en la relación molar H/M las propiedades mecánicas decrecen, sin embargo debe proporcionarse la relación molar H/M adecuada para poder manipular las pastas, ya que si existe una menor cantidad de agua los especímenes pueden desarrollar resistencias menores debido a los

defectos generados por el aire atrapado creados durante el vaciado, como macroporosidad y grietas.

En esta investigación el comportamiento de las muestras al variar la relación molar M/S no tuvo un patrón general, ya que al aumentar la relación molar M/S se incrementaban o decrecían las propiedades mecánicas para sistemas primarios y en el caso de los sistemas binarios la relación molar M/S se mantuvo constante. En base a esto, es posible mencionar que no se puede establecer un comportamiento con respecto a esta relación. La literatura tampoco ha reportado hasta ahora relaciones estandarizadas para obtener los especímenes, como en el caso del cemento portland ordinario. Sin embargo, es importante señalar que la variación en dichas relaciones empleadas en este proyecto no fue muy grande, por lo que se presenta una mayor dificultad en establecer un patrón determinado para esta relación. En general se encontró que las propiedades dependen de diferentes variables y entre las más importantes destacan la morfología de los precursores y la composición química, lo que ha sido reportado previamente³⁷.

Además con el incremento en el contenido de remplazo de CV la resistencia a la compresión decrece significativamente, esto puede ocurrir debido a: (a) la morfología de la CV la cual consiste de esferas que contienen gran cantidad de poros de diferentes tamaños que varían desde 25 μm a 0.1 μm (Figura 41 inciso A) los cuales pueden actuar como centros de propagación de grietas (Figura 41 inciso B) y (b) la baja reactividad del material (Figura 33), que posee una fracción amorfa relativamente pobre del 60% en comparación con lo reportado para cenizas provenientes de otras regiones del mundo⁷².



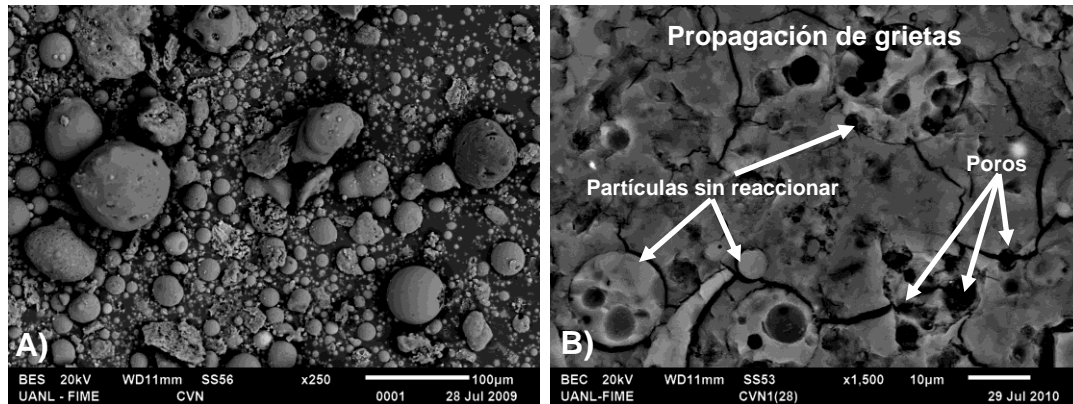


Figura 41. Morfología de la CV; A) CV sin activar a 500X, B) CV activada con NaOH+SS a 28 días de curado a 1,500X.

Lo anteriormente mencionado impacta directamente en las propiedades mecánicas de los especímenes, lo que se corrobora en la sección 4.3, donde los resultados de resistencia a la compresión indicaron un desarrollo de las propiedades a edad temprana (3 días) y un aumento significativo a posteriores días de curado, en los diferentes GP sintetizados.

En la Figura 42 se exhiben las resistencias a 28 días de curado de GP base Mk activados con distintos agentes alcalinos utilizando 10, 20 y 30% de CV como remplazo y haciendo una comparación con respecto al CPO. Las barras sólidas corresponden a sistemas activados con NaOH+SS mientras que las barras huecas son los valores de sistemas activados con KOH+SS. Las barras rojas huecas y rellenas se refieren a la formulación de la CV- m_1 (S/A=8.5, H/N=9, N/S=0.24) y las azules a CV- m_2 (S/A=8.3, H/M=10, M/S=0.24). En base a esto, es posible observar en sistemas activados con NaOH+SS que el cambio en la formulación de CV- Na_1 a CV- Na_2 afecta de manera positiva en las propiedades de resistencia a la compresión, mientras que para sistemas activados con KOH+SS el cambio en la formulación de CV- NaK_1 a CV- NaK_2 es a la inversa, disminuyendo la resistencia a la compresión. Este comportamiento puede estar relacionado con la cantidad de agua necesaria para que se los precursores se mezclen homogéneamente, lo que sugiere que en la síntesis de GP-Na la demanda de agua fue mayor en comparación con GP-NaK, por lo que la formulación que requiere más agua es la mejor para los sistemas G-Na,

mientras que la formulaci3n con menor demanda de agua es la ideal para G-NaK.

A pesar del decremento en las propiedades de resistencia a la compresi3n en los diferentes sistemas, es de gran importancia enfatizar que los resultados obtenidos son aproximadamente 200% mayores a los reportados comúnmente para un cemento portland ordinario.

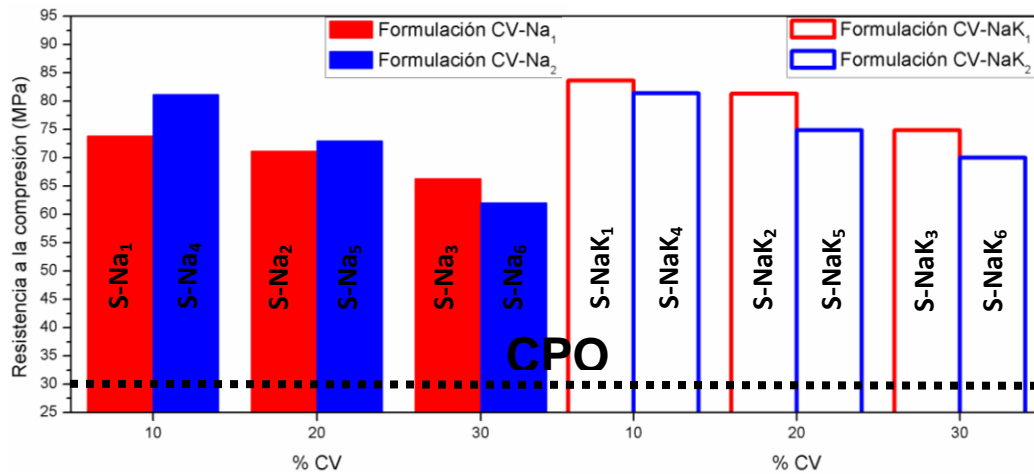


Figura 42. Resistencia a la compresi3n de los GP con diferentes porcentajes de remplazo y utilizaci3n de distintos agentes alcalinos.

La caracterizaci3n mediante DRX y FT-IR mostr3 que en todos los sistemas sintetizados se llev3 a cabo la formaci3n de materiales geopolímeros, de acuerdo a investigaciones recientes^{53,65}, mostrando comportamientos característicos en los patrones de DRX y espectros FT-IR en los diferentes materiales obtenidos.

b) Síntesis de morteros geopoliméricos mediante diferentes precursores

Los resultados de RC para morteros MS-NaK₃ y MS-Na₃ fueron superiores en ambos casos desde un 9% hasta un 37% respectivamente con relaci3n a los resultados obtenidos en las pastas.

La trabajabilidad de la mezclas tuvo un papel muy importante ya que al tener una mezcla más fluida para el caso de morteros MS-NaK₃, la posible

separaci3n de ligante-agregado y la segregaci3n de este último se vio favorecida repercutiendo negativamente en la resistencia de las probetas, sin embargo todos los resultados obtenidos a los diferentes días de curado fueron superiores los de sus pastas respectivas, lo cual es gran impacto y relevancia para la aplicaci3n directa de este tipo de materiales.

En los resultados de MEB, no se aprecian diferencias en la microestructura entre los morteros de MS-Na₃ y MSNaK₃, sin embargo existe la presencia de microgrietas y microporosidad en los morteros MS-NaK₃ lo cual probablemente tuvo influencia en las propiedades mecánicas del sistema.

En general, tanto en pastas como en morteros, la trabajabilidad (Figura 43) se vuelve un factor relevante ya que se observa que existen diferencias marcadas en la fluidez de la mezcla cuando se utiliza las diferentes mezclas de activadores (NaOH+SS y KOH+SS), lo cual influye en las propiedades finales del material.



Figura 43. Incremento en la trabajabilidad de pastas y morteros al utilizar una mezcla de activadores a) NaOH+SS y b) KOH+SS.

Otro aspecto importante a considerar es el acabado superficial presentado en pastas y morteros geopoliméricos, de una textura lisa y al hacer incidir luz sobre las muestras presentaron brillo como se muestra en la Figura 44. Lo cual

proporciona un valor agregado al material, ya que además de poseer excelente resistencia a la compresión, presenta un buen acabado superficial y refleja la luz, lo que causaría una reducción de costos al emplearlo.

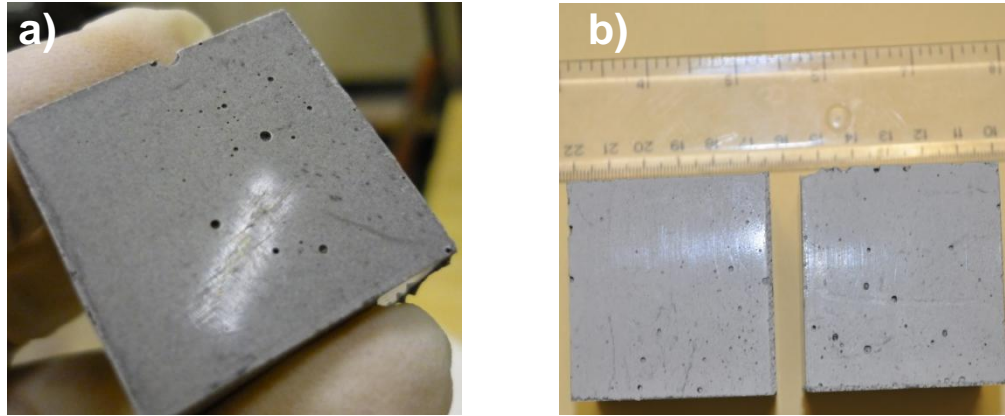


Figura 44. Acabado superficial de a) Pasta y b) Mortero.

CAPÍTULO 6

6. CONCLUSIONES

Pastas

- La activación de diferentes precursores como el metacaolín y la ceniza volante para generar materiales geopoliméricos, se puede llevar a cabo al utilizar mezclas de hidróxido de sodio o potasio con silicato de sodio.
- La temperatura y el tiempo de curado a alta temperatura son parámetros que afectan las propiedades mecánicas de los geopolímeros, encontrando los mejores resultados a 60 durante 24 horas.
- La relación molar H/M en la síntesis de los geopolímeros es de mayor importancia al momento de obtener una mezcla homogénea y fluida, requerida para que se lleven a cabo las reacciones de hidratación y disolución de los precursores sólidos, necesarias para que ocurra el proceso de geopolimerización.
- Consecuentemente la trabajabilidad de la mezcla impacta directamente en las propiedades mecánicas de los geopolímeros, ya que al tener una pasta poco fluida, ésta generara mayor porosidad creando núcleos de propagación de grietas y por lo tanto menor resistencia mecánica.
- Las propiedades mecánicas de geopolímeros que contenían diferentes porcentajes de ceniza volante como remplazo decrecieron con el incremento en la cantidad de ceniza volante, sin embargo los valores de resistencia se mantuvieron por encima a los de un cemento portland ordinario, por lo que es factible utilizar un porcentaje de remplazo mayor a 30% de CV, conservando valores de resistencia aceptables.
- Los mejores resultados de resistencia a la compresión en pastas fueron para los geopolímeros de metacaolín, activado con una mezcla de hidróxido de potasio más silicato de sodio.



- Los resultados de difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier muestran comportamientos característicos observados en los geopolímeros.
- Los resultados de microscopía electrónica de barrido concuerdan con los resultados de resistencia, ya que al tener una distribución homogénea de los elementos, escasos defectos y densificación del material, se promueve la obtención de materiales geopoliméricos con notables características mecánicas.

Morteros

- Al igual que en las pastas, los morteros sintetizados con hidróxido de potasio y silicato de sodio requieren una cantidad menor de agua, debido a la buena trabajabilidad que presentaron, por lo que es posible disminuir la relación H/M para poder alcanzar propiedades mecánicas superiores a las obtenidas.
- Los morteros presentaron valores superiores de resistencia a la compresión en comparación con sus respectivas pastas, abriendo un campo amplio de aplicaciones directas del material debido a sus prometedoras propiedades mecánicas (90.71 MPa, sistema con 30% de ceniza volante, activado con hidróxido de sodio y silicato de sodio).
- Los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido en la síntesis de morteros indican que existe una buena unión entre la matriz y el agregado lo cual le confiere al sistema excelentes propiedades mecánicas.
- Los morteros y pastas geopoliméricas presentan un acabado liso y reflectante a la luz, sin necesidad de utilizar altas temperaturas ni pulir el material.
- En general las pastas y morteros geopoliméricos sintetizados presentaron resistencias superiores en aproximadamente un 200% a las de un cemento portland ordinario, lo que resalta la factibilidad y viabilidad de uso de estos materiales.



Referencias

- ¹ D. Hardjito. "Brief Review of Development of Geopolymer Concrete". Invited Paper, George Hoff Symposium, American Concrete Institute. Las Vegas, USA, 2004.
- ² www.freedoniagroup.com/World-Cement.html
- ³ M. Taylor, C. Tam and D. Gielen. "Energy efficiency and CO₂ emissions from the global cement industry". International Energy Agency, 2006.
- ⁴ R. Cioffi, L. Maffucci, L. Santoro. "Optimización de Geopolymer Synthesis by Calcination and Polycondensation of Kaolinite Residue". *Resou. Conserv. Recyc.* Vol. [40], (2003).
- ⁵ D. Panyas, I. Giannopoulou and T. Perraki. "Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers". *Colloid. Surf. A.* Vol. [30], (2007).
- ⁶ Fernández-Jiménez, A. Palomo and M. Criado. "Alkali activated fly ash binders. A comparative study between sodium and potassium activators". *Mater. Construcc.* Vol. [56], (2006).
- ⁷ P. Duxson, W. Mallicoat, G.C. Luckey, W. M. Kriven and J. S. J. Van Deventer. "The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers". *Colloid. Surf. A.* Vol. [292], (2007).
- ⁸ J. Davidovits. "The need to create a new technical language for the transfer of basis scientific information". EUR 7716 Luxembourg, Commission of the European Communities, 1982.
- ⁹ J. Davidovits. "Geopolymers-Inorganic polymeric compound of the silicoaluminatos family and preparation process". U.S Patent No. 4472199, 1991.
- ¹⁰ J. Davidovits, M. Davidovits, N. Davidovits. "Process of Obtaining a Geopolymeric Alumino-Silicate and Products Thus Obtained". U.S patent No. 5342595, 1994.
- ¹¹ J. Davidovits. "Proceedings of Geopolymer '88". Université de Technologie Compiègne, France. Vol. [2], (1988).
- ¹² J.W. Phair, J.D Smith, J.S.J. Van Deventer. "Characteristics of Aluminosilicate Hydrogels Related to Commercial Geopolymers". *Materials Letters.* Vol. 57, 2003, p.p. 4356-4367.
- ¹³ H. Xu, J.S.J Van Deventer. "The Geopolymerisation of Alumino-Silicate Minerals". *Int. J. Miner. Process.* Vol. [59], (2000).
- ¹⁴ T. Bakharev. "Thermal Behavior of geopolymers prepared using class F fly ash and elevated temperature curing". *Cem. Concr. Res.* Vol. [36], (2006).
- ¹⁵ T. Bakharev. "Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions". *Cem. Concr. Res.* Vol [20], (2004).
- ¹⁶ G. Kovalchuk, A. Fernández-Jiménez y A. Palomo. "Activación alcalina de cenizas volantes. Relación entre el desarrollo mecánico resistente y la composición química de la ceniza". *Mater. Construcc.* Vol. [58], (2008).
- ¹⁷ A. Shvarzman, K. Kovler, G.S Grader. "The effect of Dehydroxylation/Amorphization Degree on Pozzolanic Activity of Kaolinite". *Cem. Concr. Res.* Vol. [33], (2003).
- ¹⁸ R. Helmuth. "Fly Ash in cement and concrete". Portland Cement Association, ISBN 0893120855, 1987.
- ¹⁹ J.C Swanepoel, C.A Strydom. "Utilization of fly ash in a geopolymeric material". *Appl. Geochem.* Vol. [17], (2002).
- ²⁰ V.F.F. Barbosa, K.J.D. MacKenzie, and C. Thaumaturgo. "Synthesis and Characterization of Materials Based on Inorganic Polymers of Alumina and Silica: Sodium Polysialate Polymers". *Int. J. of Inog. Mater.* Vol. [2], No. 4, (2000).
- ²¹ J. Davidovits. "Chemistry of Geopolymeric Systems, Terminology In: Proceedings of 99 International Conference", eds. Joseph Davidovits, R. Davidovits & C. James, France, 1999.
- ²² C. Kurt and J. Bittner. "Encyclopedia of Industrial Chemistry". Sodium hydroxide. Wiley-VCH Verlag. Edit. Ullmann's, 2006.
- ²³ J.G.S. van Jaarsveld and J.S.J. van Deventer. "Effect of the Alkali Metal Activator on the Properties of Fly Ash-based Geopolymers". *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. [38], (1999).
- ²⁴ A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. Criado. "Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model". *Cem. Concr. Res.* Vol. [20], (2004).
- ²⁵ D. Hardjito, S.E. Wallah, D.M.J. Sumajouw and B.V. Rangan. "Properties of Geopolymer Concrete with Fly Ash as Source Material: Effect of Mixture Composition". Paper to the Seventh



CANMET/ACI International Conference on Recent Advances in Concrete Technology. Las Vegas, USA, 2004.

²⁶ J. Davidovits. "Mineral Polymers and Methods of Making Them". U.S. Patent No. 4472199, 1982.

²⁷ C.K. Yip, G.C. Lukey and J.S.J. van Deventer. "Processing, microstructure and properties of geopolymeric materials". 105th Annual Meeting and Exposition of the American Ceramic Society, Nashville TN, 2003.

²⁸ A. palomo, M.W Grutzeck, M.T Blanco. "Alkali –activated fly ashes A cement for the future". Cem. Concr. Res. Vol. [29], (1999).

²⁹ W.K.W Lee and J.S.J. van Deventer. "The interface between natural siliceous aggregates and geopolymers." Cem. Concr. Res. Vol. [34], No. 2, (2004).

³⁰ T.W Cheng and J.P. Chiu. "Fire-resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag." Miner. Engg. Vol. [16], No. 3, (2003).

³¹ J. Davidovits. "Chemistry of Geopolymeric Systems, Terminology In: Proceedings of 99 International Conference", eds. Joseph Davidovits, R. Davidovits & C. James, France, 1999.

³² M. Monzó, A. Fernández-Jiménez, M. Vicent, A. Palomo, A. Barba. "Activación alcalina de metacaolín. Efecto de la adición de silicato soluble y de la temperatura de curado". Bol. Soc. Esp. Ceram. V. Vol. [47], No. 1, (2008).

³³ Sindhunata, J.L. Provis, G.C. Lukey, H. Xu, J.S.J. van Deventer. "Structural Evolution of Fly Ash Based Geopolymers in Alkaline Enviroments". Ind. Eng. Res. Vol. [47], (2008).

³⁴ H. Rahier, W. Simons, B. Van Mele, M. Biesemans. "Low-Temperature Synthesised Aluminosilicate Glasses Part III: Influence of the Composition of the Silicate Solution on Production, Structure and Properties". J. Mater. Sci. Vol. [32], No. 22, (1997).

³⁵ H. Xu, J.S.J Van Deventer, Thesis. "The geopolymerisation of Alumino-Silicate Minerals". 2002.

³⁶ Geopolymers Structure, processing, properties and industrial applications Edited by John L Provis and Jannie S. J van Deventer. Woodhead Publising Limited 2009.

³⁷ G. Gabriela-García. Tesis de Maestría. "Materiales geopoliméricos de Ceniza Volante Activados con Silicato de Sodio e Hidróxido de Sodio". CINVESTAV, Saltillo, 2006.

³⁸ T. Bakharev. "Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing". Cem Concr. Res. Vol. [35], (2005).

³⁹ A. Palomo, M.T Blanco-Valera, M.L. Granizo, F. Puertas, T. Vázquez and M.W. Grutzeck. "Chemical stability of cementitious materials base on metakaolin". Cem. Concr. Res. Vol. [29], (1999).

⁴⁰ A. Fernández-Jiménez, I. García Lodeiro, and A. Palomo. "Durability of alkali activated fly ash cementitious materials". J. Mater. Sci. Vol. 42, 2007.

⁴¹ J. Davidovits, L. Buzzi, P. Rocher, D. Gimeno, C. Marini and S. Tocco. "Geopolymeric Cement. Based on Low Cost Geopolimetric Materials". Results from the European Research Project GEOCISTEM, Geopolymer '99 Procceding, 1999.

⁴² J. Davidovits. "Geopolymeric: inorganic new materials" J. Therm. Anal. Vol. [37], No. 8, (1991).

⁴³ J. Davidovits. "Properties of geopolymer cements". Proceedings First Int. Conf. Alkaline Cements and Concretes, Vol, 1, SRIBM. Kiev, Ukraine, 1994.

⁴⁴ J. Davidovits. "30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs". Geopolymer Conference, Melbourne, Australia, 2002.

⁴⁵ S. Bernal, J. Esguerra, J. Galindo, R. Mejía de Gutiérrez, E. Rodríguez. "Morteros Geopoliméricos Reforzados Con Fibras de Carbono Basados en nn Sistema Binario de un Subproducto Industrial". Rev. Latin. Am. Metal. Mater. Vol. [2], (2009).

⁴⁶ František Škvára, Lubomír Kopecký, Jiří Nimeček, Zdenik Bittnar. "Microstructure of Geopolymer Materials Based On Fly Ash". Ceramics – Silikáty. Vol. [50], No. 4, (2006).

⁴⁷ A.R Brough, A. Atkinson. "Sodium silicate-based alkali-activated slag mortars. Part I. Strength, hydration and microstructure". Cem. Concr. Res.Vol. [32], (2002).

⁴⁸ A. Fernandez-Jimenez, J. Palomo, F. Puertas. "Alkali activated slag mortars. Mechanical strength behavior". Cem. Concr. Res. Vol. [29], (1999).



- ⁴⁹ W.K.W. Lee, J.S.J. van Deventer. "The interface between natural siliceous aggregates and geopolymers". *Cem. Concr. Res.* Vol. [34], (2004).
- ⁵⁰ Caijun Shi, Pavel V. Krivenko and Della Roy. "Alkali-Activated Cements and Concrets". 1° Ed. ISBN13: 9780415700047.
- ⁵¹ R. Nowak. "Geopolymer concrete opens to reduce CO₂ emissions". *The New Scientist.* Vol. [197], No.2640, 2008.
- ⁵² W.A Gutteridge. "Quantitative X-Ray Powder Diffraction in the Study of some Cementive Materials". *British Ceramics Proceedings* No. 35. The Chemistry and Chemical Related Properties of Cement, 1984.
- ⁵³ V. F. F Barbosa, K. J. D MacKeenzie, C. Thaumaturgo. "Synthesis and Characterization of Materials Based on Inorganic Polymers of Alumina and Silica: Sodium Polysialate Polymers". *Intl. J. Mat.* Vol. [2], (2002).
- ⁵⁴ G. Kovalchuk, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo. "Alkali-activated fly ash: Effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development-Part II". *Fuel.* Vol. [86], (2007).
- ⁵⁵ M. Criado, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez. "Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products". *Fuel.* Vol [84], (2005).
- ⁵⁶ ASTM C 109/C 109M-05, Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens).
- ⁵⁷ W.K. Lee, J.S.J. van Deventer. "Use of Infrared Spectroscopy to Study Geopolymerization of Heterogeneous Amorphous Aluminosilicates". *Langmuir*, Vol. [19], (2003).
- ⁵⁸ E. Rodríguez, R. Mejía de Gutiérrez, S. Bernal y M. Gordillo. "Efecto de los módulos SiO₂/Al₂O₃ y Na₂O/SiO₂ en las propiedades de sistemas geopoliméricos basados en un metacaolín". *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia.* Vol. [49], 2009.
- ⁵⁹ Sindhunata, J. S. J. van Deventer, G. C. Lukey, and H. Xu. "Effect of Curing Temperature and Silicate Concentration on Fly-Ash-Based Geopolymerization" *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. [45], (2006).
- ⁶⁰ J.G.S. van Jaarsveld, J.S.J van Deventer, L. Lorenzen. "Factors Affecting the Immobilization of Metals in Geopolymerized Fly Ash". *Metall. Mater. Trans.* Vol. [29], (1998).
- ⁶¹ W.K.W. Lee, J. van Deventer. "The effects of inorganic salt contamination on the strength and durability of geopolymers". *Coll Surf. A.* Vol. [211], (2002).
- ⁶² C.A. Rees, J.L. Provis, G.C. Lukey, and J.S.J. van Deventer. "Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Analysis of Fly Ash Geopolymer Gel Aging". *J. Am. Chem. Soc.* Vol. [23], (2007).
- ⁶³ P. De Silva, K.Sagoe-Crenstil. "Medium-term phase stability of Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O geopolymer systems". *Cem. Concr. Res.* Vol. [38], (2008).
- ⁶⁴ J.W. Phair and J.S.J. van Deventer. "Characterization of Fly-Ash-Based Geopolymeric Binders Activated with Sodium Aluminate". *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. [41], (2002).
- ⁶⁵ A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, J.Y.Pastor, A. Martín. "New binder material based in alkali activated fly ashes. Mechanical behavior at high temperature". *J. Am. Cer. Soc.* Vol. [91], No. 19, (2008).
- ⁶⁶ Bo Zhang, J.D. Kenneth MacKenzie, W.M. Ian Brown. "Crystalline phase formation in metakaolinite geopolymers activated with NaOH and sodium silicate". *J. Mater. Sci.* Vol. [44], (2009).
- ⁶⁷ A. Palomo, F.P Glasser. "Chemically-bonded cementitious materials based on metakaolin". *Brit. Cer Trans. J.* Vol. [91], (1992).
- ⁶⁸ F. Puertas, S. Martínez Ramírez, S. Alonso, T. Vázquez. "Alkali-activated flyash/slag cement strength behavior and hydration products". *Cem. Concr. Res.* Vol. [30], (2000).
- ⁶⁹ S. Yang, A. Navrotsky, B.L. Phillips. "In situ calorimetric, structural, and compositional study of zeolite synthesis in the system 5.15Na₂O-1.00Al₂O₃- 3.28SiO₂-165H₂O." *J. Phys. Chem. B.* Vol. [104], (2000).
- ⁷⁰ A. Fernández Jiménez, M. Monzó, M. Vicent, A. Barba, A. Palomo. "Alkaline activation of metakaolin-fly ash mixtures: Obtain of Zeoceramics and Zeocements". *Microporous and Mesoporous Mater.* Vol. [108], (2008).

-
- ⁷¹ O. Burciaga-Diaz. Tesis de Maestría. "Polímeros inorgánicos base metacaolín: Resistencia química y térmica en función de la composición química". CINVESTAV, Saltillo, 2007.
- ⁷² H. F. W. Taylor. "Cement Chemistry". Thomas Telford Editorial. 2^a Ed. UK, 1997.

