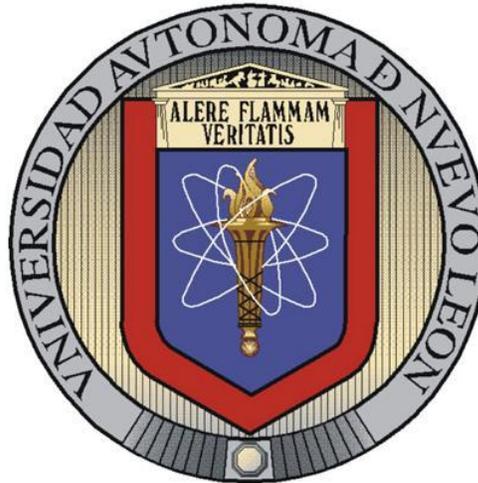


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**“ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE GEOPOLÍMEROS
BASE METACAOLÍN Y EL EFECTO DE LA INCORPORACIÓN
DE SÍLICE GEOTÉRMICA”**

P R E S E N T A:

ELISA VEGA CORDERO

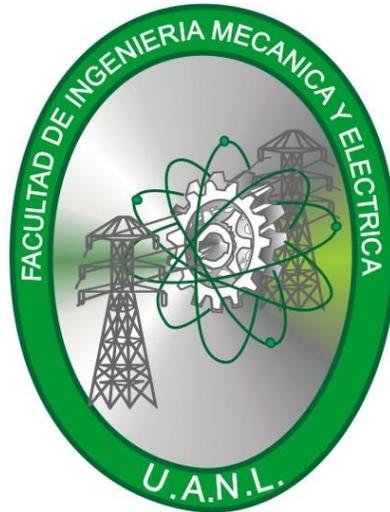
T E S I S

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

CD. UNIVERSITARIA

ENERO 2010

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



**“ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE GEOPOLÍMEROS
BASE METACAOLÍN Y EL EFECTO DE LA INCORPORACIÓN
DE SÍLICE GEOTÉRMICA”**

P R E S E N T A:

ELISA VEGA CORDERO

T E S I S

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

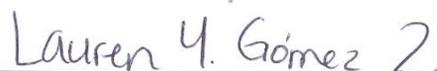
CD. UNIVERSITARIA

ENERO 2010

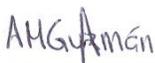
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis **“Estudio de las propiedades de geopolímeros base metacaolín y el efecto de la incorporación de sílice geotérmica”** realizada por la LQI. Elisa Vega Cordero, 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

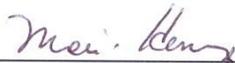


Dra. Ana María Guzmán Hernández
Revisor



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 Enero de 2010

Dedicatoria

A aquel a quien mi corazón inquieto busca y desde lo alto del cielo cuida de mí con dulzura y guía mis pasos con su gracia; mi Sumo Bien, mi Dios y mi Todo.

Y a mi familia, que es mi mejor aliada y especialmente a mis padres; mis cómplices en cada aventura.

Con amor, Crayolita

Agradecimientos

Agradezco a Dios, por darme las herramientas necesarias para trabajar y culminar esta meta y por el maravilloso y zigzagueante plan que teje para mí.

A mis padres, Yisus y Doña Marce, por su amor y su confianza en mí, por enseñarme a amar la vida y velar mis sueños, por estar a mi lado desde mi primer paso.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero otorgado. A la UANL, especialmente a la FIME, por permitirme realizar mis estudios de posgrado en la misma.

A la Dra. Lauren Gómez, por brindarme la oportunidad de realizar esta investigación bajo su asesoría y compartir sus conocimientos conmigo, por su paciencia, su tiempo, pero sobre todo, por permitirme aventurarme en el mundo y la ciencia de los geopolímeros.

A la Dra. Ana María Guzmán y al Dr. Jorge Acevedo, por sus valiosas aportaciones en la revisión de esta tesis.

A la Facultad de Ciencias Químicas, en CELAES, especialmente a la Dra. Idalia Gómez y a la M. C. Mary de la Garza por el gran apoyo brindado y por permitirme hacer uso de sus equipos e instalaciones. Y en la escuela de graduados de la misma institución, a la Dra. Anabel Álvarez por su apoyo para la realización de análisis químicos.

Doy inmensas gracias a mi hermosa familia, Kikis, Almis, Cuasi, Liz, Yorch y a mis secuaces favoritos; Leky (futuro LQI) y Keff, por apoyar mis locuras.

A mis aLQImistas: Mayela, Thelma, Mary y Yadix, gracias por favorecer termodinámicamente mi vida y por compartir su fotoluminiscencia conmigo, sobre todo, este último año.

A todos mis compañeros del DIMAT y a mis compañeras del área de cementos, Ivonne, Cyndy, Gris y Lulú, por las experiencias compartidas, resultadas de nuestro trabajo en el laboratorio y por compartir el estrés pre-junta semanal.

Y de manera muy especial, a mis alvernistas, por sus inagotables e incontables oraciones por mí.

Índice

Nomeclatura y Abreviaciones

Resumen

CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Hipótesis.....	6
1.2 Objetivo General.....	6
1.3 Metas.....	6
CAPÍTULO 2	7
2. ANTECEDENTES.....	7
2.1 Geopolímeros.....	7
2.2 Síntesis.....	10
2.2.1 Materia prima.....	12
2.2.1.1 Metacaolín.....	13
2.2.1.2 Residuo geotérmico.....	16
2.2.2 Parámetros que afectan la síntesis de geopolímeros.....	18
2.2.2.1 Composición química de geopolímeros.....	19
2.2.2.2 Temperatura y tiempo de precurado.....	20
2.3 Propiedades de los geopolímeros.....	23
2.3.1 Resistencia mecánica.....	23
2.3.2 Resistencia química.....	25
2.3.3 Resistencia térmica.....	26
CAPÍTULO 3	27
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	27
3.1 Materiales.....	28
3.2 Caracterización de materia prima.....	29
3.2.1 Metacaolín.....	29
3.2.2 Residuo geotérmico.....	30
3.3 Metodología Experimental.....	32
3.3.1 Etapa 1. Estudio Preliminar.....	33
3.3.1.1 Formulación de geopolímeros base metacaolín.....	33
3.3.1.2 Preparación de la dispersión de residuo geotérmico.....	36
3.3.2 Etapa 2. Estudio Intensivo.....	37
3.3.2.1 Síntesis de geopolímeros e incorporación de DG.....	37
3.3.2.2 Exposición a altas temperaturas y ataque por sulfatos.....	40
3.3.2.3 Resistencia a la compresión.....	40
3.3.2.4 Caracterización de las muestras.....	41

CAPÍTULO 4	44
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	44
4.1 Caracterización de la materia prima.....	45
4.1.1 Metacaolín.....	45
4.1.2 Residuo Geotérmico.....	50
4.2 Etapa 1. Estudio Preliminar.....	54
4.2.1 Temperatura y tiempo de precurado.....	54
4.2.2 Contenido de agua y silicato de sodio.....	56
4.3 Etapa 2. Estudio Extensivo.....	58
4.3.1 Síntesis de geopolímeros.....	58
4.3.1.1 Resistencia a la compresión.....	58
4.3.1.2 Difracción de rayos X.....	63
4.3.1.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier	
.....	65
4.3.1.4 Microscopia electrónica de barrido.....	68
4.3.1.5 Espectroscopia de dispersión de energía.....	72
4.3.2 Ataque por sulfatos.....	77
4.3.2.1 Resistencia a la compresión.....	77
4.3.2.2 Difracción de rayos X.....	81
4.3.2.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier	
.....	82
4.3.2.4 Microscopia electrónica de barrido.....	84
4.3.3 Exposición de geopolímeros a altas temperaturas.....	90
4.3.3.1 Resistencia a la compresión.....	90
4.3.3.2 Difracción de rayos X.....	94
4.3.3.3 Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier	
.....	95
4.3.3.4 Microscopia electrónica de barrido.....	97
CAPÍTULO 5	103
5. DISCUSIÓN GENERAL.....	103
CAPÍTULO 6	108
6. CONCLUSIONES.....	108
REFERENCIAS	110

Índice de figuras

Figura 1. Red básica del sialato.....	8
Figura 2. Tipos de estructuras geopoliméricas.....	9
Figura 3. Rangos de temperatura de cristalización.....	9
Figura 4. Pasos de la reacción de geopolimerización.....	11
Figura 5. Estructura del geopolímero poli(sialato siloxo) de sodio.....	12
Figura 6. Estructura de la caolinita.....	14
Figura 7. Patrones de Difracción de Rayos X de Caolín y Metecaolín, de acuerdo con Rodríguez y cols.....	15
Figura 8. Lago de evaporación.....	17
Figura 9. Diagrama de flujo para la determinación de cloruros.....	31
Figura 10. Etapas de la metodología experimental.....	32
Figura 11. Diagrama de flujo para la preparación de pastas geopoliméricas.....	39
Figura 12. Patrón de DRX del MK (Análisis cualitativo).....	46
Figura 13. Patrón de DRX del MK (Análisis cuantitativo).....	47
Figura 14. Espectro de FT-IR del MK.....	48
Figura 15. Morfología del MK.....	49
Figura 16. Patrón de DRX del DG sin lavar y del DG lavado.....	52
Figura 17. Morfología del DG lavado.....	53
Figura 18. Muestra de MK activado a 20°C/24h.....	55
Figura 19. Pastas fabricadas a 60°C: a) 2, b) 4, c) 6, d) 12 y e) 24h.....	55
Figura 20. Pastas geopoliméricas con relación S/A de 3.4.....	57
Figura 21. Resistencia a la compresión de sistemas geopoliméricos con: a)0%, b) 5%, c) 10%, d) 15% y e) 20% de DG.....	60
Figura 22. Patrones de DRX de los GP a 28 días de curado. Cuarzo (★) y caolinita (o).....	64
Figura 23. Espectros de FT-IR de GP a 28 días de curado con a) 0%, b) 5%, c) 10%, d) 15% y e) 20% de DG. GP con relación S/A de: i) 2.8, ii) 3.0 y iii)3.2.....	67
Figura 24. Microestructura del sistema GP 3 (S/A = 3.2 – 0% de DG) a 28 días de curado.....	70
Figura 25. Agujas de MK en GP 3 (S/A = 3.2 – 0% de DG).....	70
Figura 26. Microestructura del sistema GP 9 (S/A = 3.2 – 10% de DG) a 28 días de curado.....	71
Figura 27. Microestructura de GP 15 (S/A = 3.2 – 20% de DG) a 28 días de curado.....	71
Figura 28. Mapeo químico del GP3 a 28 días de curado (S/A = 3.2 – 0% de DG).....	73
Figura 29. Mapeo química del GP15 a 28 días de curado (S/A = 3.2 – 0% de DG).....	75

Figura 30. Resistencia a la compresión de GP atacados por sulfatos a 14 y 28 días de inmersión. GP con DG: a) 0%, b) 5%, c) 10%, d) 15% y e) 20%.....	79
Figura 31. Agrietamiento y formación de precipitado en geopolímero sometido a ataque químico.....	80
Figura 32. DRX de GP (S/A = 3.2) sometidos a prueba de durabilidad química por 28 días de inmersión. Cuarzo (★) y caolinita (o).....	81
Figura 33. Espectros de FT-IR de GP atacados por sulfatos a 28 días de inmersión.	83
Figura 34. Microestructura del sistema GP 3 (S/A = 3.2 – 0% de DG) a 28 días de inmersión.	84
Figura 35. Microestructura del sistema GP 15 (S/A = 3.2 – 20% de DG) a 28 días de inmersión.....	85
Figura 36. Mapeo químico de GP 3 (S/A = 3.2 – 0% de DG) a 28 días de inmersión en MgSO ₄ 5%.	87
Figura 37. Mapeo químico de GP 15 (S/A = 3.2 – 20% de DG) a 28 días de inmersión en MgSO ₄ 5%.	88
Figura 38. Resistencia a la compresión de GP con DG: a) 0%, b) 5%, c)10%, d) 15% y e) 20%, después de ser expuestos a 200, 400, 600 y 800°C.....	92
Figura 39. Sistema GP 15 expuesto a ataque térmico.....	93
Figura 40. Patrones de DRX de geopolímeros sometidos a 800°/2h. Cuarzo (★) y caolinita (o)	94
Figura 41. Espectros de FT-IR de geopolímeros a 28 días de curado expuestos a 800°C/2h.	96
Figura 42. Microestructura del sistema GP 3 expuesto a 800°C por 2 horas.	97
Figura 43. Microestructura del sistema GP 15 expuesto a 800°C por 2 horas.	98
Figura 44. Agrietamiento en sistema GP 15 (S/A = 3.2 – 20% DG) sometido a 800°C/2h....	99
Figura 45. Mapeo químico de GP 3 (S/A = 3.2 – 0% de DG) a 28 días de curado expuesto a 800°C/2h.	100
Figura 46. Mapeo químico de GP 15 (S/A = 3.2 – 20% de DG) a 28 días de curado expuesto a 800°C/2h.	102
Figura 47. Desarrollo de la porosidad del sistema GP 3 (0% de DG) y del GP 15 (20% de DG).....	104
Figura 48. Resistencia a la compresión de GP con respecto al contenido de DG.....	105
Figura 49. Sistema GP 3 (S/A = 3.2 – 0% de DG) después de: a) ataque químico a 28 días de inmersión y b) el ataque térmico a 800°C/2h.....	107

Índice de tablas

Tabla 1. Resistencia a la compresión de geopolímeros base MK publicados en literatura. . .	24
Tabla 2. Composición química del MK Brymex 95 proporcionada por el proveedor	28
Tabla 3. Rangos de relaciones molares reportados en literatura'.	33
Tabla 4. Activación del MK	34
Tabla 5. Formulación de geopolímeros sintetizados	37
Tabla 6. Sistemas analizados por MEB.	42
Tabla 7. Composición química del MK	45
Tabla 8. Vibraciones de enlaces principales en materiales geopoliméricos'.	48
Tabla 9. Composición Química del DG.	50
Tabla 10. Titulación volumétrica con AgNO_3 0.05N en DG sin lavar	51
Tabla 11. Titulación volumétrica con AgNO_3 0.01N en DG lavado	51
Tabla 12. Resistencia a la compresión de pastas preliminares (20°C/24h)	56
Tabla 13. Resistencia la compresión de GP sintetizados.	59
Tabla 14. Microanálisis en la matriz GP3.	74
Tabla 15. Microanálisis en la matriz GP15.	76
Tabla 16. Resistencia a la compresión de GP sometidos a ataque por sulfatos.	78
Tabla 17. Microanálisis en matriz de GP3 a 28 días de inmersión.	87
Tabla 18. Microanálisis en matriz de GP15 a 28 días de inmersión.	89
Tabla 19. Resistencia a la compresión de sistemas sometidos a ataque térmico a 200, 400, 600 y 800°C.	91
Tabla 20. Microanálisis de GP 3 expuesto a 800°C/2h.	100
Tabla 21. Microanálisis de GP 15 expuesto a 800°C/2h.	102

Nomenclatura y Abreviaciones

Materiales y componentes:

MK	Metacaolín
DG	Desecho geotérmico
SS	Silicato de sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
H₂O	Agua
MgSO₄	Sulfato de magnesio
GP	Geopolímero
SiO₂	Dióxido de silicio (sílice)
Al₂O₃	Óxido de aluminio (alúmina)
Na₂O	Óxido de sodio

Experimentación:

DRX	Difracción de Rayos X
MEB	Microscopia Electrónica de Barrido
FT-IR	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
FRX	Fluorescencia de Rayos X

Resumen

El presente trabajo de investigación se enfoca en la síntesis de geopolímeros base metacaolín (MK), incorporando un residuo geotérmico (DG) en dispersión, el efecto que produce éste en las propiedades mecánicas, químicas y microestructurales de los geopolímeros resultantes, así como en el estudio de la resistencia química y térmica de los mismos. Esta tesis presenta los resultados de un amplio estudio experimental de este tipo de sistemas geopoliméricos. Se sintetizaron geopolímeros con una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2.8, 3.0 y 3.2, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de 0.32 y $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ de 10, con 0, 5, 10, 15 y 20% de DG, con un tratamiento de precurado a 60°C durante 2 horas. Posteriormente se caracterizaron mediante ensayos de resistencia a la compresión, difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier y microscopia electrónica de barrido. Además los sistemas sintetizados fueron sometidos a ataque por sulfatos (en una solución de MgSO_4 al 5% P/V) y ataque térmico a 200, 400, 600 y 800°C durante 2 horas; adicionalmente, muestras selectas fueron caracterizadas por las técnicas antes mencionadas.

Los resultados mostraron que la activación del metacaolín con NaOH y silicato de sodio se llevó a cabo, lo cual se constató por medio de las técnicas de caracterización empleadas. Se observó que el contenido de DG afectó negativamente el desarrollo de la resistencia a la compresión a edades tempranas, encontrando las mejores resistencias en los sistemas con relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3.2 y 0% P de DG. Por microscopia electrónica de barrido, se observó un aumento en la porosidad del sistema conforme aumenta el contenido de DG, aún así, las resistencias a la compresión desarrolladas por todos los sistemas, superan por mucho a un cemento Portland ordinario. El contenido de DG, también afectó negativamente la resistencia química y térmica de los geopolímeros; en el ataque por sulfatos se promovió la re-formación de caolinita y la exposición a 800°C en los sistemas con 20% P/P de DG provocó la mayor pérdida de resistencia mecánica.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, una de las industrias más prominentes alrededor del mundo es la cementera. El cemento es un ingrediente crítico del concreto que une grava y arena para formar una matriz estable, siendo el cemento Portland (CP) el más utilizado para esta unión. Se ha reportado¹ que el concreto es el material más empleado mundialmente después del agua con alrededor de una tonelada por persona al año.

El concreto base cemento portland es un material esencial en el desarrollo económico de los países en sus necesidades de infraestructura, como vivienda, carreteras, puentes, presas, escuelas y hospitales. Sin embargo, el problema más importante durante la fabricación del cemento es la contaminación que se genera, principalmente debida a las emisiones de dióxido de carbono (CO_2), uno de los principales gases de efecto invernadero (representando hasta un 60% de estos gases²), por la capacidad de absorber y emitir calor.

La industria cementera contribuye con alrededor del 7% del CO_2 emitido a nivel mundial, ya que, se calcula que la producción de una tonelada de CP genera aproximadamente una tonelada de CO_2 que se libera a la atmósfera, como producto de la descarbonatación de materia prima y el uso de combustibles fósiles³. Se estima que la contaminación generada por dicha producción vaya en aumento, conforme al crecimiento poblacional. Por lo que es muy importante desarrollar procesos que reduzcan significativamente estas emisiones y que además, generen aplicaciones de mayor valor agregado para yacimientos minerales y desechos industriales silicoaluminosos.

Debido a esto, se originó la búsqueda de nuevos materiales de construcción, no solamente modernos, para estar a la vanguardia, sino también encontrar aquellos que sean amigables con el medio ambiente, puesto que, el mundo está encarando serios problemas debido a la degradación ambiental.

El reemplazo de CP, tanto de manera parcial como total, es una de las opciones que ha surgido a partir de esta incesante búsqueda. Algunos de los materiales que pueden fungir como sustitutos del CP pueden surgir a partir de desechos industriales y/o materias primas con o sin calcinación. A su vez, se han sintetizado nuevos ligantes que reemplacen al cemento Portland de manera total, activando de forma alcalina minerales y desechos industriales silicoaluminosos. Los materiales resultantes de esta activación alcalina se conocen comúnmente como geopolímeros,⁴ los cuales según las

investigaciones de las últimas dos décadas, son capaces de cumplir y superar las expectativas de propiedades ingenieriles comparados con el CP ordinario.

Los geopolímeros son sintetizados predominantemente a partir de materias primas ricas en silicio y aluminio, clasificadas en dos tipos: materias primas calcinadas y materias primas no calcinadas; obteniéndose con las primeras un mejor desarrollo de propiedades mecánicas⁵.

Probablemente el sistema más simple químicamente en el cual los geopolímeros son formados, es el de la activación alcalina del metacaolín (MK)⁶. De hecho, se les debe a este tipo de materiales que el término “geopolímero” fuera inicialmente aplicado en 1970 por Davidovits³. Este material también ha sido utilizado como un aditivo puzolánico en los concretos de cemento Portland.

En la presente investigación se empleó el MK como precursor de los geopolímeros, ya que, además, es un material abundante en la corteza terrestre rico en silicio y aluminio. El primer estudio científico detallado respecto a la activación alcalina de este material fue publicado en 1992 por Palomo y Glasser⁷ y a partir de entonces, la investigación en ese ámbito se ha intensificado.

Además de la utilización del MK como base para la formación del material geopolimérico, en esta investigación se integró un residuo geotérmico, el cual fungió como una fuente rica en sílice amorfa, lo que lo convierte en un candidato ideal para la síntesis de estos materiales.

En investigaciones previas^{8,9} empleando pastas de cemento Portland, éste material ha sido estudiado como reemplazo de manera exitosa. Sin embargo, cabe destacar que existe muy poca información en cuanto al uso de este desecho en lo que respecta a la síntesis de materiales geopoliméricos. Hajimohammadi y col.¹⁰ emplearon la sílice geotérmica y aluminato de sodio como fuentes de sílice sólida, álcalis y alúmina para la fabricación de

geopolímeros, sin reportes respecto al desempeño mecánico, ni su resistencia química y térmica.

Otro punto importante a recalcar referente al DG es que se estima que más del 80% de las plantas geotérmicas en el mundo, que producen energía mediante la extracción de vapor del subsuelo, presentan problemas por la generación y acumulación de desechos de este tipo¹¹. Por tanto, el empleo de esta sílice geotérmica le da un empuje significativo a esta investigación, ya que, además de estar desarrollando un material de menor impacto ambiental, se está otorgando un valor agregado a un material de desecho.

Es importante destacar que esta investigación forma parte de las nuevas tendencias a nivel mundial desde la perspectiva del cuidado y preservación del medio ambiente, ya que, al utilizar desechos y minerales naturales como reemplazo total de cemento Portland se pueden obtener grandes ventajas ambientales. De acuerdo con Deventer¹², el uso de geopolímeros proporciona un ahorro de al menos el 80% en emisión de CO₂ en comparación al cemento Portland.

En investigaciones recientes, se ha propuesto emplear a los geopolímeros como ligantes, en vez de la pasta de cemento, para producir concreto. Sin embargo, aún no se han establecido adecuadamente y existe controversia respecto a los parámetros que afectan las propiedades mecánicas y la síntesis de estos materiales³; esto indica que aún se requiere de investigación científica en ese aspecto y es lo que motivó el presente estudio.

En base a lo anterior, se realizó una investigación sobre pastas geopoliméricas base metacaolín, activadas con una mezcla de NaOH y silicato de sodio, reemplazadas con 0, 5, 10, 15 y 20% P/P de residuo geotérmico en dispersión con un tratamiento térmico de precurado a 60°C durante 2 horas. Se estudió el efecto de la incorporación de la sílice geotérmica en el desempeño mecánico y en la resistencia química y térmica de los mismos, haciendo uso de técnicas tales como ensayos de resistencia

a la compresión, difracción de rayos X, espectroscopia de infrarrojo y microscopia electrónica de barrido.

Finalmente, esta tesis consta de seis capítulos. En el capítulo dos se expone la revisión bibliográfica de toda la información de interés relacionada con el tópico de estudio, incluyendo un análisis sobre investigaciones previas en geopolímeros, principalmente en cuanto a los parámetros que afectan la síntesis de dichos materiales. El capítulo tres, correspondiente al desarrollo experimental, describe cada uno de los materiales empleados en esta investigación y detalla la metodología seguida para la fabricación de las pastas geopoliméricas y para la caracterización de las mismas. En el capítulo cuatro se concentran los resultados y discusiones obtenidos durante la etapa experimental de cada una de las técnicas empleadas. El capítulo cinco muestra una discusión general que recopila los resultados obtenidos durante la experimentación y caracterización. Por último, el capítulo seis presenta las conclusiones alcanzadas por la tesis.

1.1 Hipótesis

Es posible la síntesis de geopolímeros mediante la adición de sílice geotérmica como parte de las materias primas, logrando con esto la obtención de un material con buenas propiedades térmicas, físicas, mecánicas, químicas y de menor impacto ambiental.

1.2 Objetivo General

Estudiar geopolímeros base metacaolín con adiciones de sílice geotérmica en dispersión, investigando sus propiedades mecánicas, químicas y su microestructura.

1.3 Metas

- Producir una dispersión de la sílice geotérmica en soluciones altamente alcalinas.
- Sintetizar geopolímeros empleando como materias primas metacaolín y una solución activadora alcalina de silicato de sodio e hidróxido de sodio.
- Producir geopolímeros base metacaolín con diferentes niveles de reemplazo de sílice geotérmica en dispersión y estudiar su efecto.
- Evaluar la resistencia a la compresión de los geopolímeros producidos con tratamiento térmico a 60°C.
- Evaluar la resistencia a la compresión de los geopolímeros sintetizados después de ser sometidos a ataque químico y exposición a temperaturas elevadas.
- Caracterizar los geopolímeros por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido.

CAPÍTULO 2

2. ANTECEDENTES

2.1 Geopolímeros

Provis y Deventer⁶ definieron a los “geopolímeros” como materiales silicoaluminosos sólidos y estables, formados por la activación alcalina con hidróxido y/o silicato de sodio o potasio de un precursor, el cual generalmente se presenta como un polvo sólido.

Estos materiales también han sido descritos en la literatura como “polímeros minerales”, “polímeros inorgánicos”, “vidrios poliméricos inorgánicos”, “hidrocerámicos” y una gran variedad de nombres¹³.

La estructura de los geopolímeros es tridimensional, teniendo como unidad básica para su designación química, el poli(sialato); éste término fue sugerido indicando una abreviación de silico-oxo-aluminato¹⁴.

La red de sialatos está constituida por tetraedros de SiO_4 y AlO_4^- (ver Figura 1) enlazados alternadamente, compartiendo átomos de oxígeno. Algunos estudios de Resonancia Magnética Nuclear de ^{27}Al revelan que el Al^{+3} en la red del poli(sialato) está coordinado tetraédricamente. Consecuentemente, cationes como Na^+ , K^+ y Ca^{+2} deben estar presentes en las cavidades de la red para balancear la carga negativa de las unidades tetraédricas AlO_4^- en la red del poli(sialato)¹⁵.

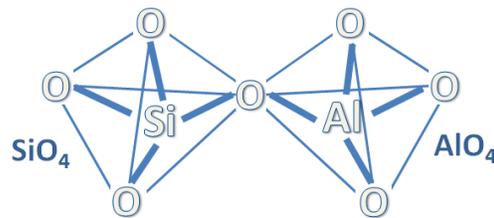


Figura 1. Red básica del sialato

Los poli(sialatos) presentan la siguiente fórmula empírica:

$$M_n \{-(\text{Si}-\text{O}_2)_z-\text{Al}-\text{O}\}_n \cdot w\text{H}_2\text{O} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde, M es el elemento alcalino, n es el grado de polimerización, z es 1, 2 o 3 y w es la cantidad de agua enlazada¹⁴.

Los geopolímeros se pueden dividir en tres diferentes tipos (ver Figura 2): poli(sialato), poli(sialato-siloxo) y poli(sialato-disiloxo), los cuales se diferencian entre sí, por el tipo y la cantidad de enlaces Si-O-Al y Si-O-Si que presentan en la estructura¹⁶.

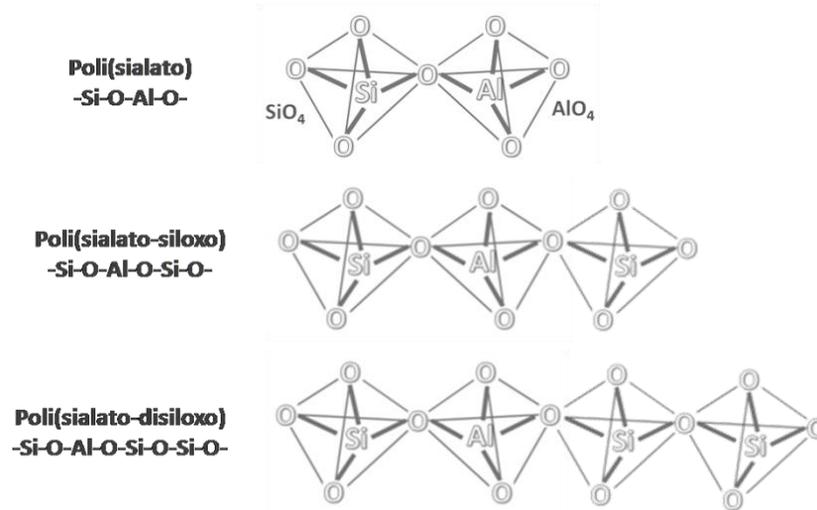


Figura 2. Tipos de estructuras geopoliméricas¹⁷.

Los materiales geopoliméricos presentan composición química similar a las zeolitas; las cuales son silicoaluminatos hidratados de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, altamente cristalinos, cuyos principales usos son como fertilizantes, ablandadores de agua, suplemento alimenticio para ganado, intercambiadores iónicos, catalizadores en la industria química, etc.

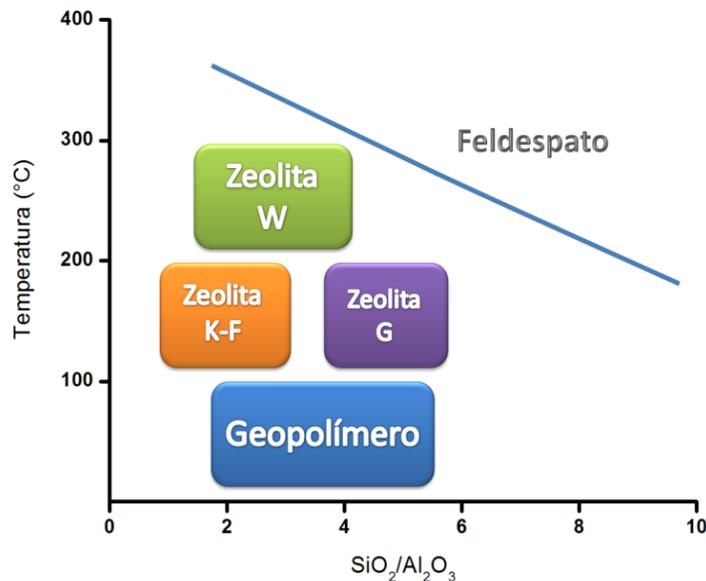


Figura 3. Rangos de temperatura de cristalización¹⁴.

Además poseen una microestructura que depende de la temperatura del procesamiento, esto es, a temperatura ambiente resultan productos amorfos y conforme se incrementa la temperatura se obtienen productos con mayor grado de cristalinidad¹⁸ (ver Figura 3).

2.2 Síntesis

El concepto de geopolimerización, surge tras la síntesis de los geopolímeros¹⁹. Esta reacción está basada en la química de la activación alcalina de cementantes, la cual fue presentada inicialmente por Purdon en 1940²⁰.

La síntesis de geopolímeros se efectúa por medio de la reacción²¹ que se esquematiza en el diagrama mostrado en la Figura 4.

Los polvos de aluminosilicatos reaccionan con las soluciones altamente alcalinas para activar y promover la disolución de los sólidos, la cual es seguida de una policondensación de las especies disueltas para formar un gel aluminosilicato, amorfo en difracción de rayos X y la posterior transformación al estado sólido del gel²².

La activación alcalina de aluminosilicatos puede producir ligantes inorgánicos con excelentes propiedades físicas y químicas deseables para los propósitos de construcción²¹.

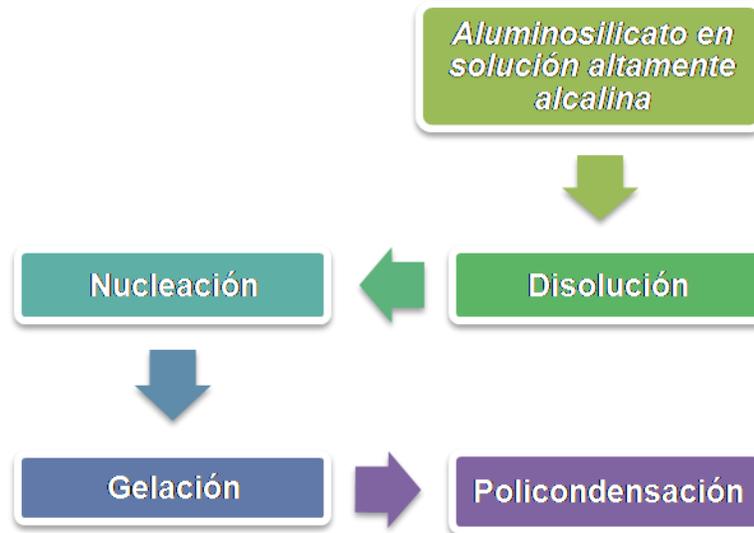
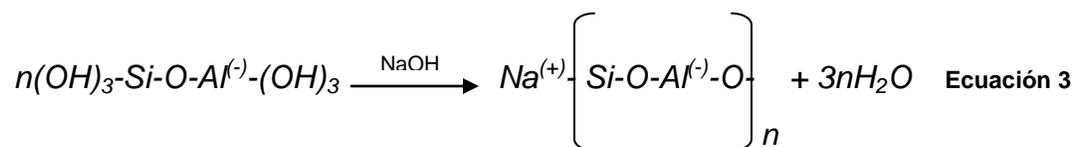
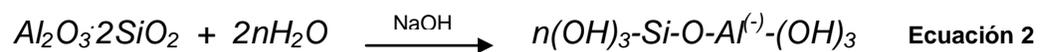


Figura 4. Pasos de la reacción de geopolimerización^{5,21}.

Aún cuando no se ha establecido el mecanismo de reacción preciso para la geopolimerización²³, Davidovits¹⁴ ha propuesto que dicho mecanismo puede ser considerado como el resultado de la policondensación de monómeros hipotéticos, ortosialatos, el cual se esquematiza a continuación, en la Ecuación 2 y 3:



Como se observa en la Figura 5, la estructura consta de unidades tetraédricas de Al y Si distribuidas al azar a lo largo de cadenas poliméricas, las cuales se encuentran enlazadas con la finalidad de formar cavidades del tamaño suficiente para acomodar a los cationes alcalinos. Debido al

desorden, la estructura presenta estabilidad térmica y exhibe una tendencia baja a cristalizarse a temperaturas elevadas²⁴.

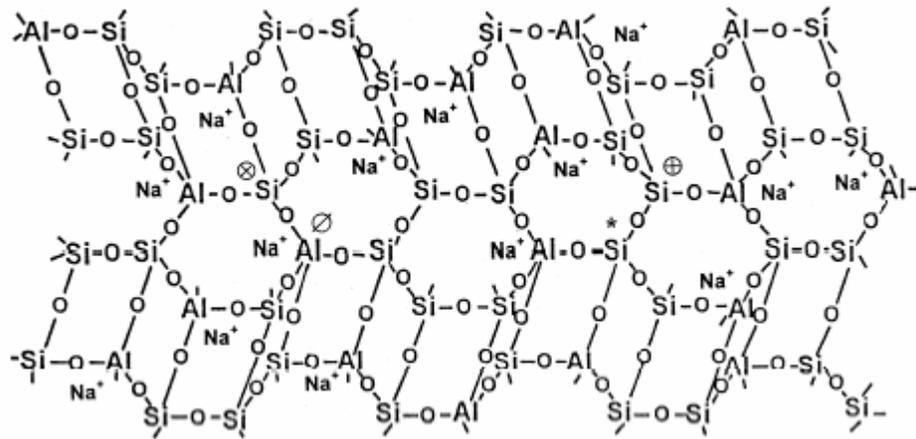


Figura 5. Estructura del geopolímero poli(sialato siloxo) de sodio¹⁵.

2.2.1 Materia prima

Las materias de partida para la síntesis de geopolímeros pueden ser predominantemente materiales silicoaluminosos de origen geológico o de desecho³ como ceniza volante (CV), metacaolín (MK), escoria granulada de alto horno (EGAH), entre otros. Sin embargo, dicha materia prima debe cumplir con un requisito primordial, además de ser rica en Si y Al, el de poseer una fracción amorfa que la haga reactiva.

Las materias primas utilizadas en la síntesis de este tipo de materiales, en términos de pre-tratamiento, pueden dividirse principalmente dentro de dos grupos⁵:

a) Materiales calcinados, como metacaolín, ceniza volante, escoria, residuos de construcción, desechos puzolánicos, etc.

b) Materiales no calcinados, como caolín, feldspatos, rocas minerales, etc.

Sin embargo, recientes investigaciones han mostrado que la geopolimerización a partir de materiales calcinados presenta una rápida disolución y gelación, lo cual conlleva a un desarrollo temprano de una alta resistencia a la compresión^{5,25,26}. En contraste, los geopolímeros sintetizados a partir de materiales no calcinados desarrollan una resistencia a la compresión en una etapa posterior de la reacción²⁷. Se ha encontrado también, que geopolímeros sintetizados a partir de una mezcla de un material calcinado y un material no calcinado presentan altas resistencias a la compresión tanto a corto como a largo plazo, lo cual ayuda a disminuir la probabilidad de agrietamiento debido a una rápida reacción temprana²⁸.

Esto sugiere que la combinación apropiada de materias primas calcinadas y no calcinadas tiene una influencia significativa en el proceso de geopolimerización y en las propiedades mecánicas de los geopolímeros resultantes.

2.2.1.1 Metacaolín

El metacaolín es un material relativamente complejo, el cual es generado a partir de la calcinación de la caolinita en un rango de temperatura de 500°-800°C dependiendo de su pureza y cristalinidad⁶.

La caolinita es un aluminosilicato mineral que contiene agua químicamente enlazada (ver Figura 6), respondiendo a la fórmula $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, formada por multicapas de átomos de silicio en coordinación tetraédrica (SiO_4) y átomos de aluminio en coordinación octaédrica ($\text{Al}(\text{OH})_6$), combinados de tal manera que los vértices libres de los tetraedros están en uno de los planos de los octaedros.

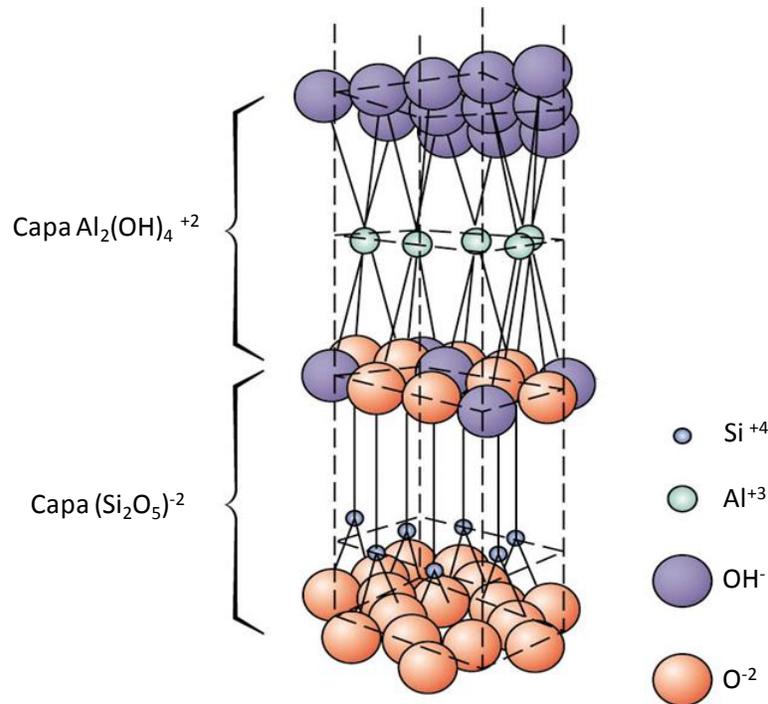
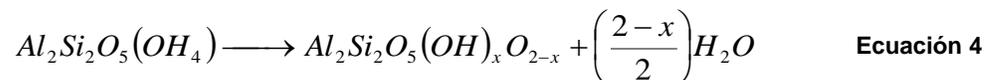


Figura 6. Estructura de la caolinita²⁹.

Cuando la caolinita es calcinada, la remoción del agua químicamente enlazada es promovida y se pierden grupos OH^- , dando lugar a la deshidroxilación³⁰:



Este proceso genera una estructura metaestable de alta energía interna, en la cual las capas de sílice y gibsita ($\text{Al}(\text{OH})_6$) pierden su orden de largo alcance y el compuesto se vuelve amorfo (ver Figura 7). Además la reactividad química se ve incrementada.

En esencia, el metacaolín consiste en capas alternadas de silicatos y aluminatos⁶, con el silicio en coordinación 4 y el aluminio en una mezcla de coordinación 4, 5 y 6.

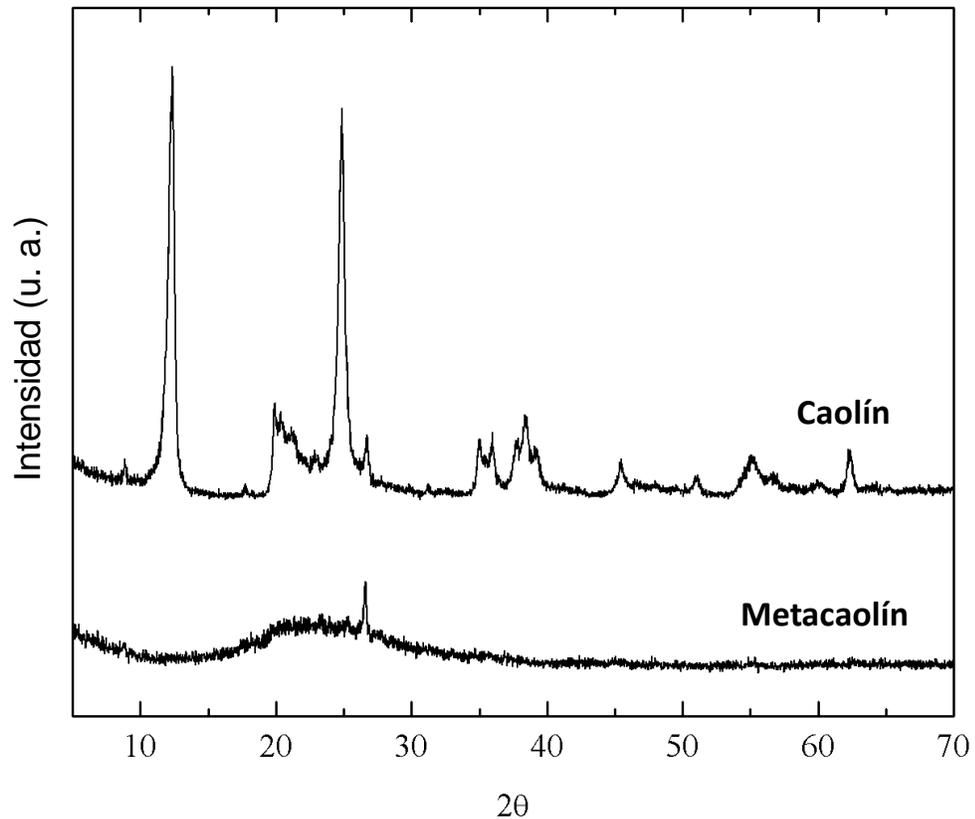


Figura 7. Patrones de Difracción de Rayos X de Caolín y Metacaolín, de acuerdo con Rodríguez y cols.³¹.

El proceso de geopolimerización del MK ha sido estudiado por una variedad de técnicas experimentales y se puede resumir como sigue⁶:

- El ataque alcalino sobre la estructura del MK resulta en la liberación de especies de silicatos y aluminatos dentro de la solución, con el Al en coordinación 5 y 6 convertido a coordinación 4 durante la disolución.
- Las interacciones entre las especies disueltas, involucrando también al silicato suministrado inicialmente en la solución activadora, permiten la formación de oligómeros silicoaluminosos.
- La disolución continúa hasta el punto donde la concentración del aluminato disuelto es lo suficientemente alta como para desestabilizar la solución de silicatos y de este modo comience

la precipitación de las especies disueltas para formar el gel. Es importante decir que la disolución sigue mientras la gelación ocurre, lo que significa que el recubrimiento de gel sobre las partículas impactará en el proceso de disolución, obstaculizando el transporte de masa.

- El gel geopolimérico crece hasta el punto donde solidifica. El tiempo que toma esto depende fuertemente de la formulación de la mezcla y la temperatura de curado, así como de la presencia de cualquier contaminante. El fraguado puede ser casi instantáneo o tomar algunos días, dependiendo de la formulación de la mezcla y las condiciones de curado.

2.2.1.2 Residuo geotérmico

El residuo geotérmico (DG) o sílice geotérmica, es un subproducto obtenido en las plantas geotermoeléctricas, que puede considerarse como una fuente rica en sílice amorfa sólida y ser potencialmente utilizada para reemplazar a las soluciones de silicato en la geopolimerización.

En la planta geotérmica de Cerro Prieto, en Baja California, México, se remueven 5000 toneladas por mes del DG³², las cuales son descargadas en un lago de evaporación (ver Figura 8). Durante el proceso generador de energía eléctrica, la mezcla de agua y vapor extraída del subsuelo, pasa por una serie de tuberías hasta llegar a la estación donde son separados esos componentes. El exceso de vapor y agua se eliminan mediante una chimenea de escape. Una vez separados, el agua y el vapor son conducidos a una central energética a 1.2MPa de presión y 190°C. El vapor activa las turbinas que producen electricidad. Los componentes químicos de los fluidos geotérmicos están determinados por la fuente (meteórica, acuática, magmática), por el tipo de rocas con las cuales hayan reaccionado a lo largo de su ruta, la temperatura de esas interacciones y la química del fluido³³.

Algunos de los constituyentes de los fluidos geotérmicos pueden ser separados y purificados. La recuperación del material puede efectuarse a partir del fluido o bien a partir del material sólido, como un lodo que precipita desde el fluido.

Algunas investigaciones sobre el empleo del DG como sustituto parcial del cemento Portland han sido reportadas previamente. Íñiguez Sánchez⁸ preparó pastas de cemento con reemplazos de hasta un 20% de DG en peso, con 0, 10 y 20% de cloruros, obteniendo resultados satisfactorios para aquellas pastas reemplazadas con DG libre de cloruros. En cuanto a las resistencias a la compresión se obtuvo una mejoría de hasta un 30% en comparación con el cemento puro.



Figura 8. Lago de evaporación.³³

Gómez y Escalante³² por una parte y de León Malacara³⁴ por otra, realizaron estudios reemplazando cemento con DG en pastas y morteros respectivamente, encontrando un incremento en la resistencia a la compresión, especialmente a 10% de reemplazo.

Lozano Vargas⁹ analizó cementos compuestos reemplazados con CV, EGAH y DG, obteniendo resultados positivos y concluyendo que las partículas de este material actuaron como sitios de nucleación para la formación de gel C-S-H, lo que condujo a un incremento en las propiedades mecánicas de dichos sistemas.

Es importante resaltar que la información en cuanto al uso de este material en la síntesis de geopolímeros es escasa. Hajimohammadi y cols.¹⁰ han logrado sintetizar geopolímeros a partir de DG y aluminato de sodio en polvos, por adición de agua, pero la investigación no abarcó el desarrollo del desempeño mecánico del material. Debido a esto, se realizó un estudio extensivo sobre las propiedades de los materiales sintetizados a partir de MK y DG, incluyendo una evaluación de los parámetros de procesamiento más importantes durante su preparación, lo cual es detallado en el siguiente punto.

2.2.2 Parámetros que afectan la síntesis de geopolímeros

Existen una serie de parámetros y variables que intervienen y afectan la síntesis de los geopolímeros. Palomo y cols.³⁵ mencionan que los factores que más afectan las propiedades mecánicas de los geopolímeros son la temperatura, el tiempo de curado y el tipo de agente activador. Otros investigadores^{12,31} señalan que es de mayor importancia considerar el contenido de agua, la cantidad relativa de silicio (Si), sodio (Na) y aluminio (Al), el tipo de activador alcalino y la temperatura de curado. En base a esto, a continuación se discuten algunos de los hallazgos y aportaciones más recientes en referencia a este tema.

2.2.2.1 Composición química de geopolímeros

Se ha identificado que para la obtención de productos geopoliméricos con elevada resistencia, es necesario considerar las relaciones M_2O/SiO_2 ; SiO_2/Al_2O_3 ; H_2O/M_2O y M_2O/Al_2O_3 , donde M representa los metales alcalinos presentes (Na o K).

Rodríguez y cols.³¹ encontraron que las propiedades de los sistemas geopoliméricos base MK son afectadas por las proporciones de Si, Al y Na disponibles en la reacción de geopolimerización, las cuales a su vez determinan la microestructura del material. El mejor desempeño mecánico a edades tempranas lo obtuvieron con una relación SiO_2/Al_2O_3 de 3.0 y Na_2O/SiO_2 de 0.25.

Por otra parte, Duxon y cols.³⁶ expusieron que a una relación Si/Al de 2.15, el gel geopolimérico es más estable. Asimismo, Hua Xu y col.⁵ concluyeron que teniendo relaciones Si/Al mayores a 2 en el gel geopolimérico se pueden obtener altas resistencias a la compresión.

El contenido de agua juega un rol muy importante en el desempeño mecánico del geopolímero fabricado. Van Jaarsvel y cols.³⁷ señalan que un incremento en el contenido de agua afecta la homogeneidad del material y sus propiedades mecánicas. En cuanto a la relación molar de H_2O/Na_2O , existen divergencias entre los autores. Por una parte Hardjito y cols.³⁸ reportan que la relación adecuada está entre 10 y 14; encontrando que a valores menores a 10 las mezclas no eran trabajables y a valores mayores a 14 se observó segregación de las mezclas a causa del alto contenido de agua. Por otro lado, Davidovits¹⁹ propone un rango de relación molar H_2O/Na_2O de 15 a 17.5. Sin embargo, esto depende en gran medida de las características físicas del material de partida, como el tamaño y distribución de partículas, morfología de las mismas y la porosidad presente. Esto se relaciona con que a tamaño de partícula menor existe un incremento en la demanda de agua, debido a su mayor área superficial, además una

morfología irregular en las partículas también puede aumentar la demanda de agua en los sistemas analizados.

2.2.2.2 Temperatura y tiempo de precurado

Estudios previos³⁹ indican que la temperatura y el tiempo de precurado afectan también la naturaleza final de los geopolímeros base MK, sin embargo, no existen muchas investigaciones al respecto.

Cabe mencionar que el efecto de la temperatura y tiempo de precurado están estrechamente ligados con el desempeño mecánico de los geopolímeros, lo cual se discute en la sección 2.3.1.

En su estudio, Burciaga⁴⁰ analizó geopolímeros base MK, concluyendo que los geopolímeros activados a altas temperaturas (75°C) endurecen más rápido y pueden desarrollar una alta resistencia a un día de curado, sin embargo, en el curado a temperatura ambiente observó un desarrollo de niveles de resistencia mecánica similares a edades tardías.

Sindhunata y cols.⁴¹ estudiaron el efecto de la temperatura de curado en geopolímeros base CV, estableciendo que elevando la temperatura de curado se obtienen geopolímeros con porosidad fina y que además dicho aumento en la temperatura incrementa el grado y velocidad de reacción. Además, señalan que posiblemente la cinética de geopolimerización, es controlada por la temperatura solo antes de que el material haya endurecido, debido a que se promueve la interacción química presentada en la ecuación 2. Después del endurecimiento del material, si se prolonga el tiempo de precurado a una temperatura elevada, se puede presentar un efecto negativo en la estructura.

También se ha observado que tiempos de curado prolongados (>24horas) parecen no cambiar la relación Si/Al del gel geopolimérico de manera

significativa. Esto sugiere que existe un punto en la geopolimerización cuando el efecto de la temperatura en la cinética de reacción no es significativo⁴¹.

Antes del tiempo de fraguado, la disolución depende en gran medida del silicato y los álcalis presentes en la solución, los cuales son necesarios para la nucleación y crecimiento del gel⁴² hasta el punto de sobresaturación. La disolución es reemplazada por el proceso de policondensación provocando la expulsión de agua desde la matriz solidificada del gel. Por tanto, las reacciones que tienen lugar más allá del tiempo de fraguado, pueden ser controladas por los iones precursores restantes, para alcanzar el equilibrio con el material que no haya reaccionado. La disolución y condensación podrían tener lugar todavía, pero en un grado y nivel inferior.

2.2.2.3 Soluciones activadoras

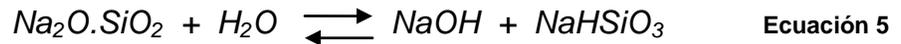
Para sintetizar los geopolímeros generalmente se emplean como agentes activadores líquidos altamente alcalinos, comúnmente una combinación de silicato de sodio e hidróxido de potasio o de sodio^{18,43}.

Algunos estudios^{35,44,45} indican que el tipo de activador alcalino influye de forma muy importante en el desarrollo de las reacciones. Cuando se emplea como agente activador una mezcla de silicatos solubles con hidróxidos, la reacción se efectúa a mayor velocidad en comparación con el uso de hidróxidos solamente.

La presencia de alteraciones en la composición química del activador alcalino afecta también las propiedades finales del geopolímero y con esto la aplicación de los mismos⁴⁶.

Este silicato de sodio (SS), representado por la fórmula $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ es una especie soluble en agua y se usa como ligante inorgánico⁴⁷.

Debido a que muchas de las soluciones de SS contienen agua se conocen como vidrio soluble. La cantidad de agua contenida en dichas soluciones provoca que se hidrolice, tal como se describe en las reacciones mostradas a continuación:



Para bajos valores de n (módulo del SS) que no es otra cosa sino la relación $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$, el SS exhibe una mayor tendencia a hidrolizarse. Cuando la hidrólisis ocurre, el valor de n disminuye y el pH de la solución se incrementa debido a la formación de una base fuerte.

Por otra parte, el ácido formado (H_2SiO_3) es débil y se polimeriza si la solución no es fuertemente alcalina, cuando se tiene un pH menor a 9. Debido a esto, es necesario contar con condiciones altamente alcalinas, con pH entre 13 y 14, para evitar que se interfiera con las reacciones de geopolimerización¹².

Van Jaarsvel y cols.⁴⁵ estudiaron el efecto del metal alcalino activador en la síntesis de geopolímeros y concluyeron que controla y afecta la mayoría de las etapas de geopolimerización, el ordenamiento de los iones y especies solubles durante el proceso de disolución, de tal manera que desempeñan un rol importante en el direccionamiento de la estructura durante el endurecimiento del material. Dichos autores aseguran además que la elección del catión depende de muchos factores, siendo el principal, el tipo de materia prima y la finalidad en términos de aplicaciones del material geopolimérico.

2.3 Propiedades de los geopolímeros

De acuerdo con Subauer⁴⁸, los geopolímeros son materiales mineralógicos con gran dureza superficial, alta resistencia mecánica, resistentes a ambientes químicos nocivos y a las altas temperaturas. Esto amplía notablemente el panorama de las aplicaciones de estos materiales. Algunos de los posibles usos de estos materiales son como aislantes térmicos, refractarios y compósitos, por mencionar algunos. Unas de las principales posibles aplicaciones de estos materiales es en productos de construcción¹⁷. Actualmente, ya se han fabricado morteros y concretos a partir de los ligantes geopoliméricos. Además, se ha empleado a los geopolímeros para inmovilizar desechos peligrosos⁴⁹. Los elementos peligrosos de los desechos mezclados con el material geopolimérico, son atrapados dentro de la red tridimensional del mismo.

La ventana de aplicaciones de estos materiales va incrementándose, conforme su estudio va aportando avances al entendimiento del comportamiento de estos materiales y aún queda mucho por investigar de sus propiedades físicas y químicas.

2.3.1 Resistencia mecánica

Se ha reportado que los geopolímeros exhiben mejores propiedades mecánicas en comparación con las de algunos cementos calcáreos como el CP⁵⁰. Esta propiedad depende en gran medida del tipo y composición del activador alcalino, de la naturaleza de la materia prima empleada y de parámetros tales como el tiempo y temperatura del tratamiento térmico de precurado. Sin embargo, aún existen muchas divergentes reportadas en literatura en lo que a las condiciones óptimas de activación y curado se refiere, ya que, Deventer y cols.⁴⁵ en su estudio han concluido también que el

contenido de agua afecta directamente esta propiedad. La Tabla 1 muestra algunos datos de resistencia mecánica, composición química y condiciones de curado de geopolímeros base MK, reportados en la literatura por diversos autores.

Tabla 1. Resistencia a la compresión de geopolímeros base MK publicados en literatura.

Autor	Composición Química			Temperatura de precurado	Tiempo de precurado	Resistencia a la compresión
	S/A	N/S	H/N	°C	h	MPa
Liang y cols. ⁵¹	3.22	0.76	9.44	22	24	58.5
Burciaga ⁴⁰	3	0.23	9.57	20	28 días	81
Rodríguez y cols. ³¹	3	0.25	9.2	20	24	34
Rowles y col. ⁴⁶	5	1.29	-	75	24	62
Barbosa y cols. ²⁴	3.3	0.25	10	65	1	48

Donde S/A = $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, N/S = $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ y H/N = $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$

Burciaga⁵² encontró que la activación a altas temperaturas provoca un endurecimiento rápido y un desarrollo de altas resistencias a edades tempranas, aunque para tiempos mayores no se ha reportado alguna ventaja en ese sentido.

Por otra parte Hardjito y cols.⁵³ mencionan que el curado a alta temperatura por largos periodos de tiempo puede debilitar la estructura del material endurecido, argumento que también concluyen Van Jaarsveld y col.²³, en el cual indican que el curado a alta temperatura de sistemas CV – MK por más de dos horas, afectan negativamente el desarrollo de la resistencia a la compresión.

Burciaga Díaz⁴⁰ estudió sistemas geopoliméricos base MK, con una temperatura de precurado de 20°C durante 24 horas, encontrando resistencias de hasta 80MPa a los 28 días de curado, sin embargo, las

pastas tardaron más de un día en fraguar por completo, lo cual indica que el desarrollo de resistencia mecánica no es favorable a edades tempranas.

2.3.2 Resistencia química

La resistencia química es una propiedad deseable en los materiales estructurales utilizados en los ambientes agresivos de las industrias tales como la química, minera y de procesamiento de minerales, entre otras. La resistencia de los geopolímeros al ataque de sulfatos, es un parámetro que indica directamente la durabilidad de estos materiales que pueden ser empleados en la industria de la construcción.

Bakharev⁵⁴ estudió la durabilidad de geopolímeros base CV clase F, en soluciones de sulfato de sodio y de magnesio 5%, encontrando pérdidas en la resistencia mecánica no muy significativas, reportando incluso un incremento en la resistencia mecánica de entre 4 y 12% en los geopolímeros activados con NaOH y curados a elevada temperatura. En otro trabajo del mismo autor⁵⁵ se estudió la resistencia de los geopolímeros al ataque por ácidos, sumergiéndolos en soluciones 5% de ácido acético y ácido sulfúrico, observando una reducción significativa de la resistencia a la compresión después de 28 días de inmersión, resultado de la degradación y la formación de zeolitas en el material geopolimérico estudiado.

Por otro lado, Burciaga⁴⁰ analizó la resistencia química de geopolímeros base MK, en soluciones de HCl y H₂SO₄, encontrando pérdidas en la resistencia a la compresión considerables, de hasta un 70% a solo 4 días de inmersión, además de encontrar la formación de un gel amorfo en la superficie del material después de la inmersión. La experiencia previa con el CP y concretos hechos a base del mismo, muestra casos de gran deterioro cuando se encuentran expuestos a ataque de sulfatos⁵⁴. Como los geopolímeros son materiales relativamente nuevos, existen pocos trabajos

publicados respecto a este tópico, es por eso que se requiere de nuevas y cuantiosas aportaciones en este ámbito.

2.3.3 Resistencia térmica

Existe poca información referente a la resistencia térmica de geopolímeros expuestos a elevadas temperaturas. Duxon y cols.⁵⁶ exploraron la estabilidad térmica de geopolímeros base MK, hasta 1000°C, analizando la deshidratación mediante análisis termogravimétrico. También, Varela y col.⁵⁷ investigaron la estabilidad térmica de geopolímeros sintetizados a partir de MK y sílice amorfa, sobre sustratos de morteros, los cuales fueron sometidos hasta 800°C durante 1h, sólo se registraron pérdidas de peso atribuidas a la evaporación de agua y se observó la presencia de grietas después de la exposición a la elevada temperatura. Sin embargo, ninguno de estas investigaciones, evaluó la afectación en la resistencia mecánica debida a la exposición a elevadas temperaturas de los geopolímeros.

Burciaga⁴⁰ estudió la resistencia mecánica de sistemas geopoliméricos base MK expuestos a distintas temperaturas. La temperatura máxima a la cual fueron sometidos fue de 800°C durante 15 minutos, encontrando una disminución en la resistencia mecánica por la aparición de grietas.

De acuerdo con lo anteriormente descrito, es posible observar que esta línea de investigación promete mucho, considerando las propiedades y grandes ventajas que ofrecen estos nuevos materiales y su estudio puede ampliar de forma relevante el campo de aplicación de los mismos.

CAPÍTULO 3

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presentan los detalles experimentales seguidos para la realización de esta investigación en cada una de sus etapas, incluyendo la preparación de los materiales empleados, la síntesis de geopolímeros (GP), la incorporación del residuo geotérmico (DG), el ataque químico y la exposición a altas temperaturas y su correspondiente caracterización.

3.1 Materiales

El material geopolimérico fue sintetizado a partir de los materiales enlistados a continuación:

- **Metacaolín (MK)** comercial Brymex 95 (Minerex), cuya composición química proporcionada por el proveedor se presenta en la Tabla 2.
- **Sílice geotérmica (DG)** procedente de la Comisión Federal de Electricidad, Planta Geotérmica de Cerro Prieto, localizada en Baja California, México.
- **Agente activador**, el cual consistió en la mezcla de **NaOH** y **silicato de sodio** o vidrio soluble (**SS**). Se utilizó NaOH grado industrial en forma de hojuelas y SS líquido grado industrial módulo 3 (26.87% SiO₂, 8.9% Na₂O y 64.23% H₂O).
- Las pastas fueron preparadas utilizando **agua bidestilada**.

Tabla 2. Composición química del MK Brymex 95 proporcionada por el proveedor

% de Óxidos							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O
52	45	0.5	1.5	0.4	0.2	0.004	0.15

3.2 Caracterización de materia prima

3.2.1 Metacaolín

La caracterización del metacaolín (MK) consistió de: (a) análisis cualitativo por medio de Difracción de Rayos X (DRX) y Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR), (b) determinación de la composición química utilizando Fluorescencia de Rayos X (FRX) y (c) estudio de la morfología del material empleando Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

En las muestras analizadas por DRX para determinar las fases cristalinas presentes, se empleó el MK en polvo. Las condiciones del barrido fueron desde 5 a 60° (2 θ) con un paso de 0.05° (2 θ) cada 2 segundos. Asimismo, se realizó un análisis cuantitativo por DRX mediante el método propuesto por Guttridge⁵⁸, el cual se basa en el empleo de un estándar interno (rutilo) desarrollado en la British Cement Association.

El análisis está basado en un programa que emplea el método de mínimos cuadrados para ajustar dos patrones de DRX: a) patrón de la muestra problema con el estándar interno y b) el patrón simulado que incluye los patrones de DRX de un grupo de estándares. Los estándares empleados en el punto b fueron obtenidos de compuestos que pueden existir en el cemento Portland y diferentes materiales de reemplazo y fueron desarrollados en el laboratorio por Guttridge. A partir del ajuste de las curvas previamente mencionadas se calculó la fracción en peso de las fases cristalinas.

a) Preparación de las muestras para en análisis cuantitativo en DRX.

Para la preparación de la muestra se mezclaron 5g de MK, 1g de rutilo y 10mL de ciclohexano, en un molino de zirconia por 6 minutos, posteriormente se eliminó el exceso de ciclohexano, secando durante 1 minuto y finalmente se caracterizó mediante DRX, empleando las condiciones establecidas por Guttridge.

b) Preparación de las muestras para análisis por espectroscopia FT-IR

Para este análisis fue necesario elaborar pastillas de MK con bromuro de potasio (KBr grado IR). Se mezcló el MK con el KBr en una relación 1:10 (MK:KBr), se homogenizó dicha mezcla en un mortero y pistilo de ágata y posteriormente se prensó empleando una prensa hidráulica manual, aplicando una carga de 7 toneladas.

c) Preparación de muestra para análisis por MEB.

La morfología del polvo de MK se observó mediante MEB utilizando electrones secundarios. Para observar de una mejor manera la morfología del material, por esta técnica, se preparó una dispersión ácida del MK. Una pequeña cantidad del polvo (1g) se dispersó en una solución diluida de pH 3, de HCl en metanol⁵⁹. Posteriormente, se depositó una gota de dicha dispersión sobre un pedestal de cobre previamente calentado, con la finalidad de evaporar al instante el solvente y que las partículas dispersas de MK quedaran depositadas.

3.2.2 Residuo geotérmico.

Debido a que el residuo geotérmico (DG) originalmente está compuesto por sílice amorfa y cloruros como impurezas, fue sometido a un tratamiento de purificación para la remoción de estos cloruros mediante una serie de lavados con agua destilada a 90°C, posteriormente se filtró y finalmente se secó a 180°C durante 24 horas.

Se determinó el contenido de cloruros antes y después del lavado, por medio de una titulación volumétrica con AgNO_3 0.05N (antes de ser lavado) y con AgNO_3 0.01N (después de ser lavado), de acuerdo al procedimiento mostrado en la Figura 9.

Se realizó un análisis cualitativo por medio de DRX, antes y después de ser lavado. Asimismo se realizó un análisis por MEB para observar la morfología y tamaño de partícula del DG lavado y se determinó la composición química del mismo por FRX.

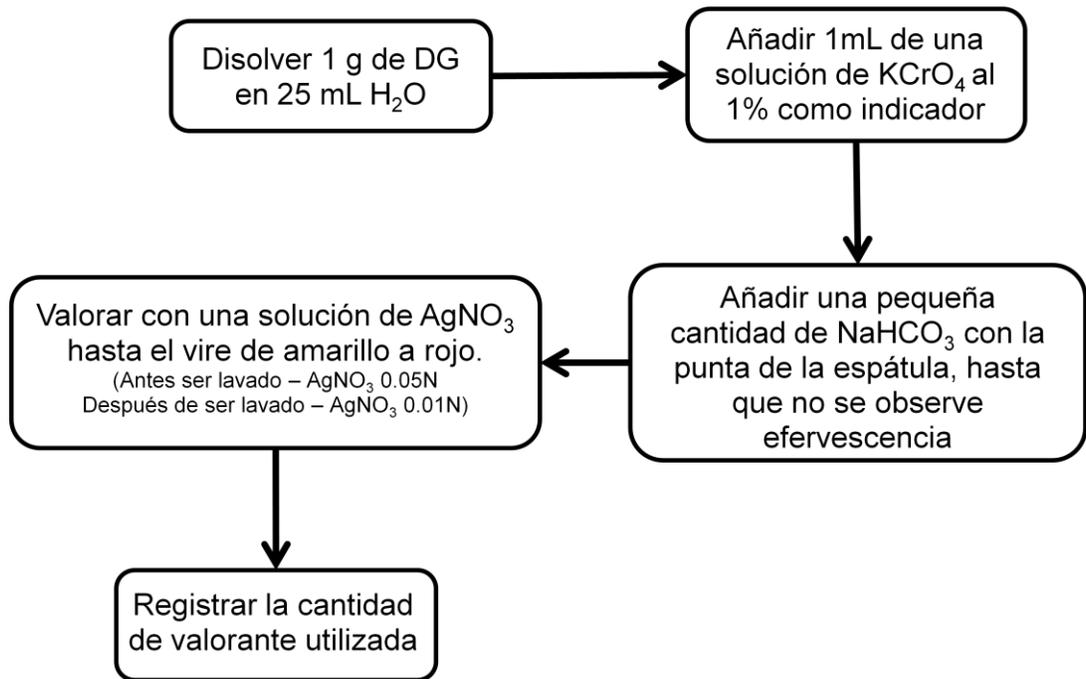


Figura 9. Diagrama de flujo para la determinación de cloruros⁶⁰.

3.3 Metodología Experimental

La experimentación constó de dos etapas, un estudio preliminar y un estudio intensivo, las cuales se muestran en la Figura 10. En el estudio preliminar se realizaron una serie de pruebas con la finalidad de establecer las relaciones molares adecuadas para la formulación de los geopolímeros base MK y las condiciones de tiempo y temperatura de precurado.

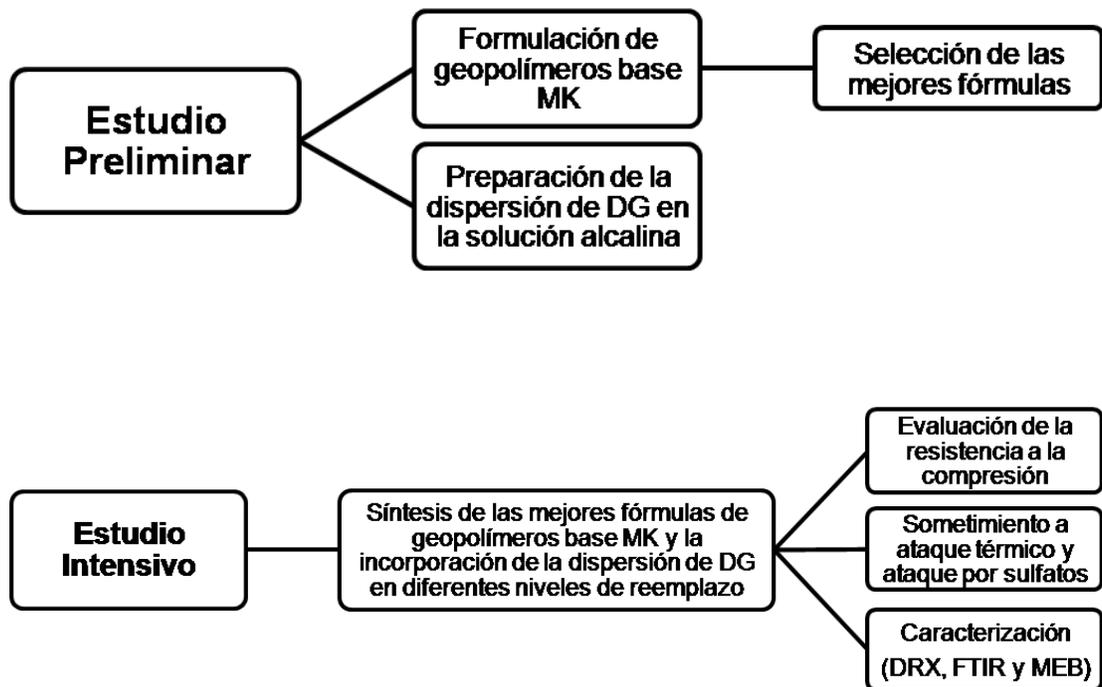


Figura 10. Etapas de la metodología experimental.

3.3.1 Etapa 1. Estudio Preliminar

3.3.1.1 Formulación de geopolímeros base metacaolín

Después del acondicionamiento y caracterización de los materiales de partida para la fabricación de los geopolímeros (GP), se procedió a llevar a cabo el estudio preliminar, para el cual se prepararon pastas de geopolímeros basada en los rangos reportados en literatura^{24,61} (ver Tabla 3), de acuerdo a la formulación presentada en la Tabla 4.

El objetivo principal del estudio preliminar, era el de establecer las formulaciones idóneas y las condiciones de tiempo y temperatura de precurado adecuadas para la activación alcalina del MK y posteriormente incorporar el DG. Es importante resaltar que las variables consideradas fueron:

- Relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (**S/A**) en un rango de 2.6 a 3.4.
- Relación molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (**N/S**) de 0.2 a 0.34.
- Relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ (**H/N**) de 10.
- Temperatura de precurado de 20 y 60°C.
- Tiempo de precurado para temperatura de 60°C: 2, 4, 6, 12 y 24 horas.

Tabla 3. Rangos de relaciones molares reportados en literatura^{24,61}.

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

Tabla 4. Activación del MK

GP	S/A	H/N	N/S	Temperatura de precurado (°C)	Tiempo de precurado (h)
1	2.6	10	0.2	20	24
1.24				60	
2			0.22	20	
2.24				60	
3			0.24	20	
3.24				60	
4			0.26	20	
4.24				60	
5			0.28	20	
5.24				60	
6			0.3	20	
6.2, 6.4, 6.6, 6.12 y 6.24				60	
7			0.32	20	
7.2, 7.4, 7.6, 7.12 y 7.24				60	
8			0.34	20	
8.2, 8.4, 8.6, 8.12 y 8.24				60	
9	2.8	10	0.2	20	24
9.24				60	
10			0.22	20	
10.24				60	
11			0.24	20	
11.24				60	
12			0.26	20	
12.24				60	
13			0.28	20	
13.24				60	
14			0.3	20	
14.2, 14.4, 14.6, 14.12 y 14.24				60	
15			0.32	20	
15.2, 15.4, 15.6, 15.12 y 15.24				60	
16			0.34	20	
16.2, 16.4, 16.6, 16.12 y 16.24				60	
17	3	10	0.2	20	24
17.24				60	
18			0.22	20	
18.24				60	
19			0.24	20	
19.24				60	
20			0.26	20	
20.24				60	
21			0.28	20	
21.24				60	
22			0.3	20	
22.2, 22.4, 22.6, 22.12 y 22.24				60	
23			0.32	20	
23.2, 23.4, 23.6, 23.12 y 23.24				60	

Tabla 4 Continuación. Activación del MK

GP	S/A	H/N	N/S	Temperatura de precurado (°C)	Tiempo de precurado (h)
24	3	10	0.34	20	24
24.2, 24.4, 24.6, 24.12 y 24.24				60	2, 4, 6, 12 y 24
25	3.2		0.2	20	24
25.24				60	
26			0.22	20	
26.24				60	
27			0.24	20	
27.24				60	
28			0.26	20	
28.24				60	
29			0.28	20	
29.24				60	
30			0.3	20	
30.2, 30.4, 30.6, 30.12 y 30.24				60	
31	0.32		20	24	
31.2, 31.4, 31.6, 31.12 y 31.24			60	2, 4, 6, 12 y 24	
32	0.34		20	24	
32.2, 32.4, 32.6, 32.12 y 32.24			60	2, 4, 6, 12 y 24	
33	3.4		0.2	20	24
33.24				60	
34		0.22	20		
34.24			60		
35		0.24	20		
35.24			60		
36		0.26	20		
36.24			60		
37		0.28	20		
37.24			60		
38		0.3	20		
38.2, 38.4, 38.6, 38.12 y 38.24			60	2, 4, 6, 12 y 24	
39	0.32	20	24		
39.2, 39.4, 39.6, 39.12 y 39.24		60	2, 4, 6, 12 y 24		
40	0.34	20	24		
40.2, 40.4, 40.6, 40.12 y 40.24		60	2, 4, 6, 12 y 24		

3.3.1.2 Preparación de la dispersión de residuo geotérmico.

Para la incorporación del DG a las pastas geopoliméricas, se prepararon dispersiones del mismo, en una solución altamente alcalina de NaOH, SS y H₂O.

La concentración de NaOH y SS en la solución dispersante fue tomada en concordancia con la de la formulación de los geopolímeros, puesto que, dicha solución además de dispersar y reaccionar con parte de la sílice geotérmica funge como agente activador.

De esta forma, se preparó la solución mezclando el SS y el H₂O, posteriormente se añadió y disolvió el NaOH, para finalmente agregar la cantidad de DG correspondiente, con agitación constante.

La preparación de dispersiones de DG preliminares, se llevó a cabo con la finalidad de observar la cantidad máxima de DG que es posible agregar a la solución alcalina obteniendo una dispersión estable, es decir, para este caso, que no sedimente rápidamente, en tiempos menores a una hora. Ya que, si la dispersión de DG resulta inestable, no sería aplicable.

3.3.2 Etapa 2. Estudio Intensivo

3.3.2.1 Síntesis de geopolímeros e incorporación de DG

En base al estudio preliminar, se establecieron las formulaciones idóneas para la síntesis de las pastas geopoliméricas (S/A, H/N y N/S) y las condiciones de temperatura y tiempo de precurado en las cuales se observó un mejor comportamiento de las mismas, y que por lo tanto, fueron seleccionadas para la realización de un estudio intensivo sobre ellas.

En la Tabla 5 se enlistan los sistemas que fueron objeto de este estudio, con las relaciones molares correspondientes a su respectiva formulación, los niveles de reemplazo con DG en dispersión y las condiciones de temperatura y tiempo de precurado empleadas en la fabricación de las pastas geopoliméricas.

Tabla 5. Formulación de geopolímeros sintetizados

Sistemas						
GP	S/A	H/N	N/S	% DG (Reemplazo)	Temperatura de precurado (°C)	Tiempo de precurado (h)
1	2.8	0.32	10	0	60	2
2	3					
3	3.2					
4	2.8			5		
5	3					
6	3.2					
7	2.8					
8	3			10		
9	3.2					
10	2.8					
11	3			15		
12	3.2					
13	2.8					
14	3			20		
15	3.2					

En la Figura 11 se muestra el procedimiento que se siguió para la fabricación de las pastas geopoliméricas.

- Inicialmente se preparó la solución activadora (mezcla de SS, NaOH y H₂O) y se dispersó el contenido correspondiente de DG de acuerdo con cada tipo de sistema (0, 5, 10, 15 y 20%) en dicha solución mediante agitación constante.
- Posteriormente se incorporó la dispersión al MK y se mezclaron durante 5 minutos, empleando una mezcladora de paletas con movimiento planetario.
- La pasta obtenida se vació en moldes cúbicos de acrílico (2.5cm) y se vibró durante un minuto, se llenaron por completo las cavidades y se procedió a vibrar nuevamente por un minuto, esto con la finalidad de eliminar el aire atrapado.
- Las muestras fueron cubiertas con una película de plástico, con el fin de reducir la pérdida de agua por evaporación durante el curado y se dejaron reposar a 20°C durante dos horas.
- Posteriormente se realizó un precurado en una cámara isotérmica a 60°C por dos horas.
- Al final del periodo de precurado, los moldes fueron removidos de la cámara y se colocaron en la cámara isotérmica a 20°C por 22h. Finalmente (después de 24h transcurridas desde su vaciado) se desmoldaron y se guardaron en contenedores de plástico y se colocaron nuevamente en la cámara isotérmica a 20°C por periodos de curado de hasta 60 días, para su caracterización subsiguiente.

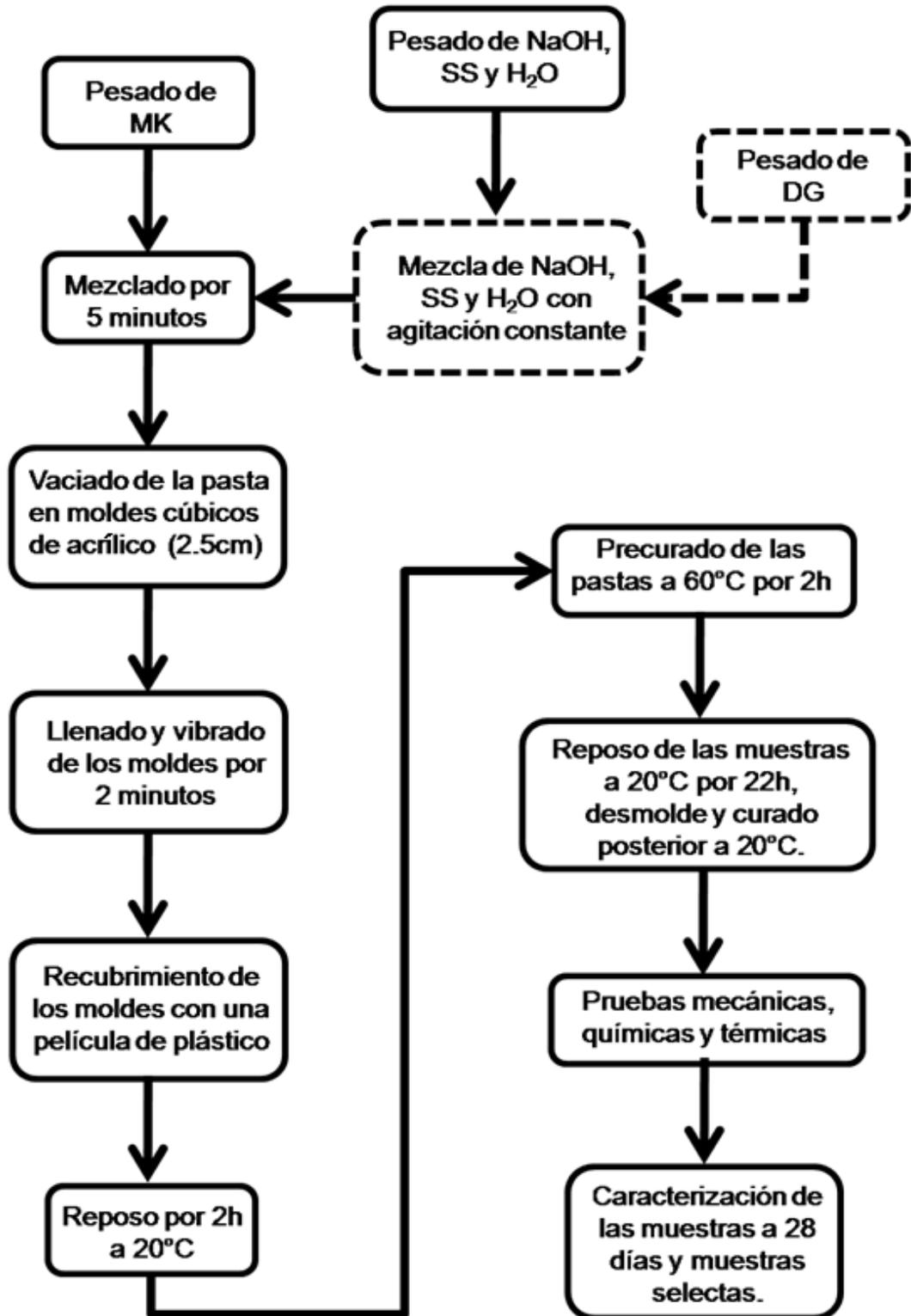


Figura 11. Diagrama de flujo para la preparación de pastas geopoliméricas.

3.3.2.2 Exposición a altas temperaturas y ataque por sulfatos

a) Exposición a altas temperaturas. Las pastas de los 15 sistemas vaciados en los moldes cúbicos bajo las condiciones previamente mencionadas, fueron sometidas después de 28 días de curado a ataque térmico a 200, 400, 600 y 800°C durante 2h (tomándose 4 cubos para cada prueba a distinta temperatura) posteriormente fue evaluada la resistencia a la compresión de estos y se efectuó la caracterización de muestras selectas. La finalidad de este tipo de experimentación es el estudio de la estabilidad térmica de los geopolímeros a diferentes gradientes de temperatura.

b) Ataque por sulfatos. De igual forma, las pastas de los 15 sistemas sintetizados bajo las condiciones antes descritas, fueron sumergidas en una solución de $MgSO_4$ al 5% P/V, durante 14 y 28 días (tomándose 4 cubos para cada fecha), al cabo de los cuales fue evaluada la resistencia a la compresión y se procedió a la caracterización de muestras selectas. Este ataque se efectuó de acuerdo al procedimiento seguido por Bakharev⁵⁴. El objetivo del ataque por sulfatos a los sistemas geopoliméricos es el estudio de la durabilidad de estos materiales en este tipo de soluciones.

3.3.2.3 Resistencia a la compresión

Los ensayos de resistencia a la compresión se efectuaron para evaluar las propiedades mecánicas de los diferentes sistemas geopoliméricos. Las mediciones de resistencia a la compresión se efectuaron después de 3, 7, 14, 28 y 60 días de curado para las muestras presentadas en la Tabla 5. Se tomaron aleatoriamente 4 cubos y se reportó el promedio.

Para dichas mediciones se empleó una máquina hidráulica automatizada (Controls modelo 50-C7024), utilizando una velocidad de carga constante de 350N/s. Para cada ensayo realizado, se midieron las dimensiones de los cubos y fueron colocados en la máquina sobre una cara distinta a donde se realizó el vaciado, la carga se aplicó y posteriormente fue tomada la lectura de la carga máxima a la fractura soportada. De igual manera se efectuaron las mediciones de resistencia a la compresión en los cubos sometidos a alta temperatura y ataque por sulfatos.

3.3.2.4 Caracterización de las muestras

De los restos de las muestras fracturadas en los ensayos de compresión, con 28 días de curado y de las muestras selectas, fue extraído el centro y se secó en acetona, esto con la finalidad de detener las reacciones. Posteriormente se sometieron a una molienda en un molino de zirconia. El polvo resultante se almacenó en bolsas de plástico para ser analizadas más tarde mediante DRX y espectroscopia de FT-IR. Se utilizaron trozos de muestras secas para realizar la caracterización microestructural empleando MEB.

a) Difracción de rayos X

Los geopolímeros fueron analizados mediante DRX, con el objetivo de estudiar la formación de productos de reacción resultantes de la activación del MK. La DRX en polvos se llevó a cabo en un difractómetro Siemens modelo D5000 con una radiación Cu K α ($\lambda=1.5406\text{\AA}$) entre 5° y 60° en 2θ , con un tiempo de paso de 0.05s y un tiempo de acumulación de 2 segundos. Para esto, los polvos se montaron sobre un soporte de aluminio.

b) Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Asimismo, los geopolímeros se analizaron por medio de la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, con el objetivo de apreciar las bandas de vibración de los enlaces característicos presentes en los geopolímeros sintetizados. Se utilizó un espectrómetro Perkin Elmer modelo Paragon 1000PC, en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . Para este análisis, fue necesario fabricar pastillas del material geopolimérico y KBr, mezclando ambas especies en proporciones de 1 a 10 respectivamente y se homogenizó la mezcla con un mortero y pistilo de ágata para finalmente ser prensada en una prensa hidráulica manual aplicando una carga de 7 toneladas.

c) Microscopía electrónica de barrido

Este análisis se llevó a cabo con la finalidad de estudiar la microestructura y los elementos involucrados en la geopolimerización. Se empleó un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM 6510LV. Se caracterizaron las muestras de los sistemas con 28 días de curado y las muestras selectas resultantes de la exposición a altas temperaturas y del ataque por sulfatos que se presentan en la Tabla 6. Estas muestras fueron montadas en resina, posteriormente se desbastaron con lijas de carburo de silicio de 80, 120, 240, 320, 600, 800, 1200 y 2400, aplicando un lavado con acetona en un baño de ultrasonido después del uso de cada lija, luego se sometieron a un pulido empleando pasta de diamante de 1 μm y finalmente se limpiaron con ayuda del ultrasonido. Las muestras fueron recubiertas con oro para poder ser analizadas. Las imágenes se obtuvieron mediante electrones retrodispersados. Se realizaron análisis puntuales en la matriz geopolimérica mediante el uso de la técnica de espectroscopia por dispersión de energía (EDS). Las condiciones de operación fueron de 20kV y un tiempo de análisis de 30s para cada uno de los puntos analizados.

Tabla 6. Sistemas analizados por MEB.

Sistemas	Condición
GP 3	Geopolímero a 28 días de curado S/A = 3.2 – 0% DG
GP 3A	Geopolímero a 28 días de curado y 28 días de inmersión en MgSO ₄ 5% S/A = 3.2 – 0% DG
GP 3T	Geopolímero a 28 días de curado expuesto a 800°C/2h S/A = 3.2 – 0% DG
GP 9	Geopolímero a 28 días de curado S/A = 3.2 – 10% DG
GP 15	Geopolímero a 28 días de curado S/A = 3.2 – 20% DG
GP 15A	Geopolímero a 28 días de curado y 28 días de inmersión en MgSO ₄ 5% S/A = 3.2 – 0% DG
GP 15T	Geopolímero a 28 días de curado expuesto a 800°C/2h S/A = 3.2 – 0% DG

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Como se ha mencionado anteriormente, este trabajo está enmarcado en conocer el comportamiento de geopolímeros base metacaolín utilizando el desecho geotérmico para ajustar las relaciones Si/Al de los sistemas. Tomando en cuenta lo anterior, en esta sección se presentan los resultados obtenidos de: (a) caracterización de la materia prima, (b) pruebas preliminares, (c) ensayos a la compresión en muestras curadas en seco y en las sometidas a ataque químico y exposición a altas temperaturas, (d) caracterización química y microestructural de dichos sistemas.

4.1 Caracterización de la materia prima

4.1.1 Metacaolín

a) Composición química

La composición química del MK comercial marca Brymex 95 (Minerex) se determinó mediante la técnica de fluorescencia de rayos X. Los resultados se muestran en la Tabla 7, los cuales se encuentran dentro de lo reportado en los datos técnicos del proveedor (ver Tabla 2). Para realizar los cálculos de proporciones, se empleó la composición proporcionada en esta sección, en donde el metacaolín presenta una relación molar inicial S/A de 1.2, debido al alto contenido de alúmina presente en este material.

Tabla 7. Composición química del MK

% de Óxidos							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O
53	44.1	0.3	0.35	0.55	0.17	0.05	0.2

b) Difracción de Rayos X

La composición de las fases del MK se determinó mediante análisis cualitativo y cuantitativo utilizando DRX. En la Figura 12 se muestra el difractograma resultante del análisis cualitativo de este material, donde se puede apreciar un halo amorfo (entre 15 – 30° 2θ) indicando que este compuesto es predominantemente amorfo, rico en silicatos y/o aluminosilicatos, observándose también la presencia de fases cristalinas de cuarzo (☆) y caolinita (o).

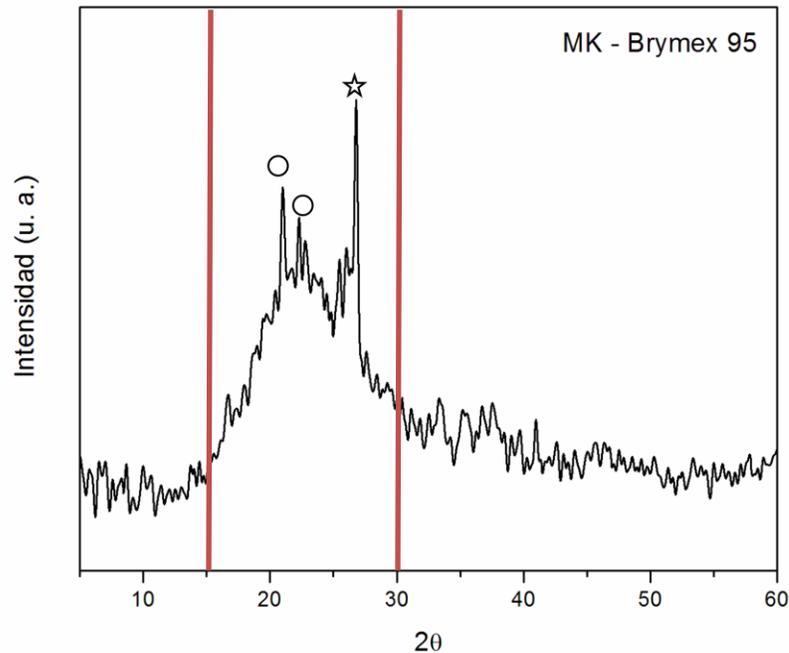


Figura 12. Patrón de DRX del MK (Análisis cualitativo)

Además, se estimó la cantidad de cuarzo presente mediante un análisis cuantitativo por DRX. Cabe resaltar que esto es importante, ya que el cuarzo no reacciona en el sistema y permanece como fase inerte y en algunas ocasiones puede actuar como sitios de nucleación para la precipitación de los productos de reacción.

Haciendo uso de la metodología desarrollada por Guttridge, descrita en la sección 4.2.1, se obtuvieron los resultados de la cuantificación, la cual se presenta en la Figura 13, donde se observa que el material posee aproximadamente 2% de cuarzo.

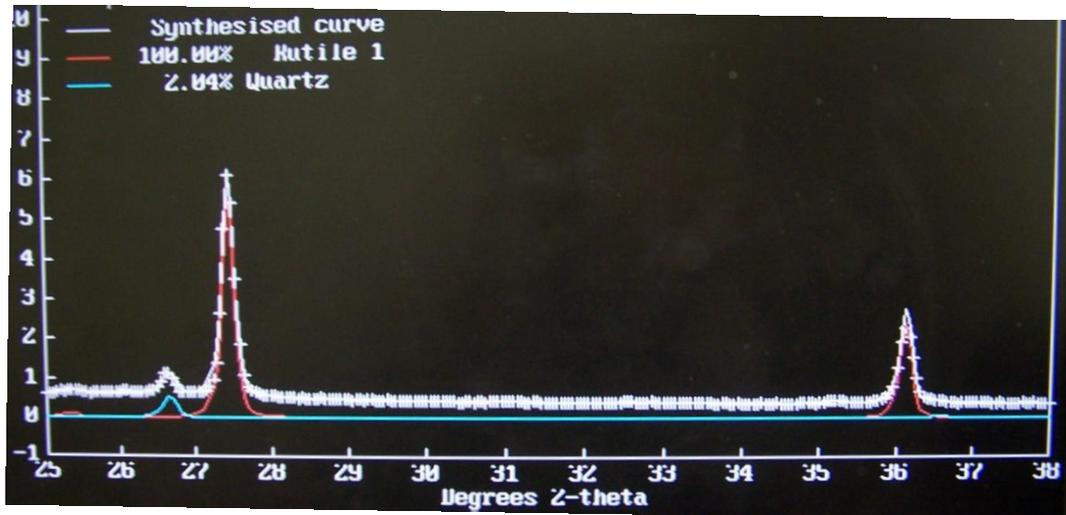


Figura 13. Patrón de DRX del MK (Análisis cuantitativo)

c) Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

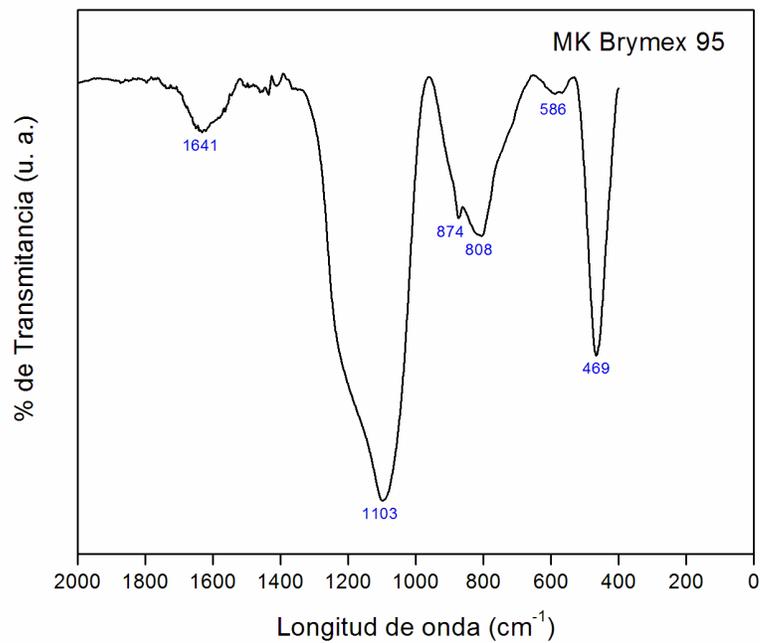
En la Figura 14 se muestra el espectro de FT-IR del MK. La identificación de las bandas características en el espectro se efectuó en base a los datos que se muestran en la Tabla 8.

Las bandas en la longitud de onda 2365cm^{-1} y 1641cm^{-1} corresponden a las vibraciones de enlace H-O-H. La banda encontrada a 874cm^{-1} indica la presencia de enlaces -OH(Si-OH).

La aparición de la banda a 808cm^{-1} tiene relación directa con el aluminio en coordinación tetraédrica (AlO_4) y se puede apreciar la baja intensidad de la banda a 586cm^{-1} asociada con el aluminio en coordinación octaédrica, esto es importante resaltar, ya que, el material precursor del MK, como ya se ha dicho, es la caolinita, la cual posee aluminio en coordinación octaédrica y la disminución en la intensidad de su banda característica y la presencia de la banda a 808cm^{-1} , son indicadores de la transformación estructural de la caolinita a MK.

Tabla 8. Vibraciones de enlaces principales en materiales geopoliméricos^{21,54}.

Longitud de onda (cm ⁻¹)	Tipo de enlace
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 y Al-O-Si
1077	Tensión asimétrica Si-O-Si 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 AlO ₄
798	Tensión asimétrica Si-O-Si
727 - 688	Tensión asimétrica Si-O-Si y Al-O-Si
630	Presencia de Na ₂ SO ₄
561	Tensión asimétrica Al-O-Si
424 - 470	Enlaces Si-O-Si y O-Si-O

**Figura 14.** Espectro de FT-IR del MK.

Finalmente, se observó una banda en la región de los 469 cm^{-1} correspondiente a los enlaces Si-O-Si y O-Si-O, propios de este tipo de materiales.

d) Análisis mediante microscopía electrónica de barrido

La morfología del material se logró apreciar mediante MEB empleando electrones secundarios. Se ha reportado que la caolinita es un mineral con apariencia de hojuelas hexagonales, generalmente con una elongación en una sola dirección³⁰. En el caso del MK empleado en este trabajo se observa el efecto del tratamiento térmico a 800°C (necesario para la conversión de caolinita a MK) y de la molienda, obteniendo una morfología de hojuelas deformadas (Figura 15). También se logró ver en el MK tamaños de partícula menores a $1\mu\text{m}$. El tamaño de partícula reportado por el proveedor fue de $0.8\mu\text{m}$.

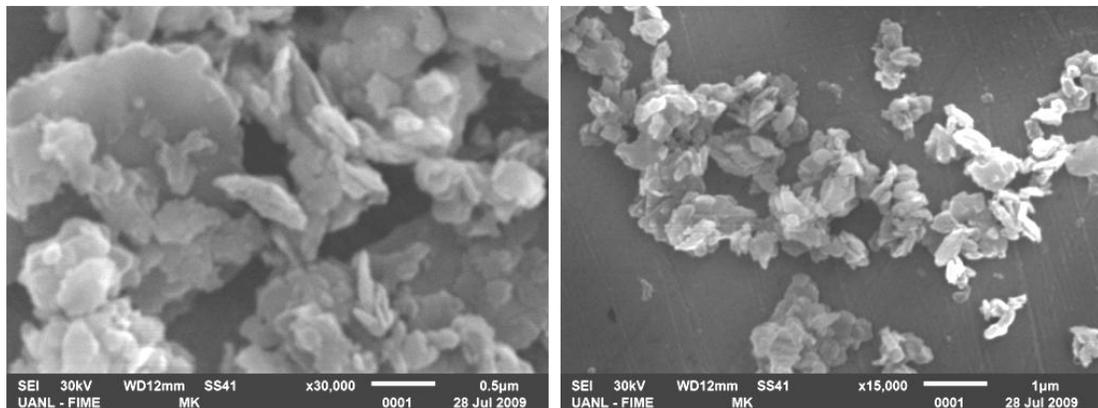


Figura 15. Morfología del MK.

4.1.2 Residuo Geotérmico

a) Composición química

Los resultados del análisis químico del DG lavado fueron obtenidos mediante fluorescencia de rayos X y son presentados en la Tabla 9. Puede observarse que el residuo geotérmico es rico en óxido de silicio con una pequeña cantidad de impurezas, lo que concuerda con los resultados obtenidos mediante DRX.

Tabla 9. Composición Química del DG.

% de Óxidos								
SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	ZrO ₂
93.76	0.42	0.21	0.11	0.04	0.34	0.02	0.17	0.01

b) Determinación del contenido de cloruros

El contenido de cloruros (Cl⁻) en el DG antes y después de ser lavado, se determinó mediante titulación volumétrica con AgNO₃, antes de ser lavado se empleó como titulante una solución de AgNO₃ 0.05N y después de ser lavado se tituló con una solución de AgNO₃ 0.01N, según la metodología descrita en la sección 3.2.2. Dicho contenido se reporta en forma de porcentaje en peso de cloruros.

Para cada determinación (antes y después del lavado), se valoraron 3 muestras de DG. En la Tabla 10 y la Tabla 11 se muestran los resultados de cada una de las valoraciones llevadas a cabo. Las ecuaciones 7, 8 y 9 muestran las fórmulas empleadas para la realización de los cálculos correspondientes.

Tabla 10. Titulación volumétrica con AgNO_3 0.05N en DG sin lavar

Masa DG g	Volumen valorante mL	Masa de Cl^- g	Concentración de Cl^- %Peso
1.052	32.3	5.72×10^{-2}	5.44
1.041	32.0	5.65×10^{-2}	5.43
1.023	31.6	5.60×10^{-2}	5.48

Concentración = 5.45% de Cl^- **Tabla 11.** Titulación volumétrica con AgNO_3 0.01N en DG lavado

Masa DG g	Volumen valorante mL	Masa de Cl^- g	Concentración de Cl^- %Peso
1.065	1.5	5.32×10^{-4}	0.05
1.034	1.3	4.65×10^{-4}	0.045
1.022	1.4	5.00×10^{-4}	0.049

Concentración = 0.048% de Cl^-

$$meq\text{Cl}^- = meq\text{AgNO}_3$$

Ecuación 7

$$\frac{mg\text{Cl}^-}{PA\text{Cl}^-} = V_{\text{AgNO}_3} M_{\text{AgNO}_3}$$

Ecuación 8

$$\% \text{Peso de } \text{Cl}^- = \frac{\text{g de } \text{Cl}^-}{\text{g de DG}} \times 100$$

Ecuación 9

Los resultados de la titulación volumétrica, indicaron que inicialmente se partió de un DG con una concentración promedio de 5.45% de Cl^- y que los lavados (descritos en la sección de metodología experimental) fueron satisfactorios, ya que, lograron eliminar en gran medida el Cl^- presente, obteniéndose un DG con un contenido de 0.048% de Cl^- .

c) Difracción de rayos X

En la Figura 16 se presentan los patrones de DRX del DG sin lavar y después de ser lavado. Se observa que en el DG con 5.45% de Cl^- (previo al lavado) sobresalen las reflexiones correspondientes a las sales de NaCl y KCl, las cuales desaparecen en el patrón de DRX del DG lavado (DG con 0.048% de Cl^-), indicándonos de igual forma a lo anteriormente descrito, que los cloruros fueron eliminados del residuo. Asimismo, puede notarse que el DG es predominantemente amorfo, presentando un halo entre $15-30^\circ$ en 2θ similar al obtenido en el metacaolín.

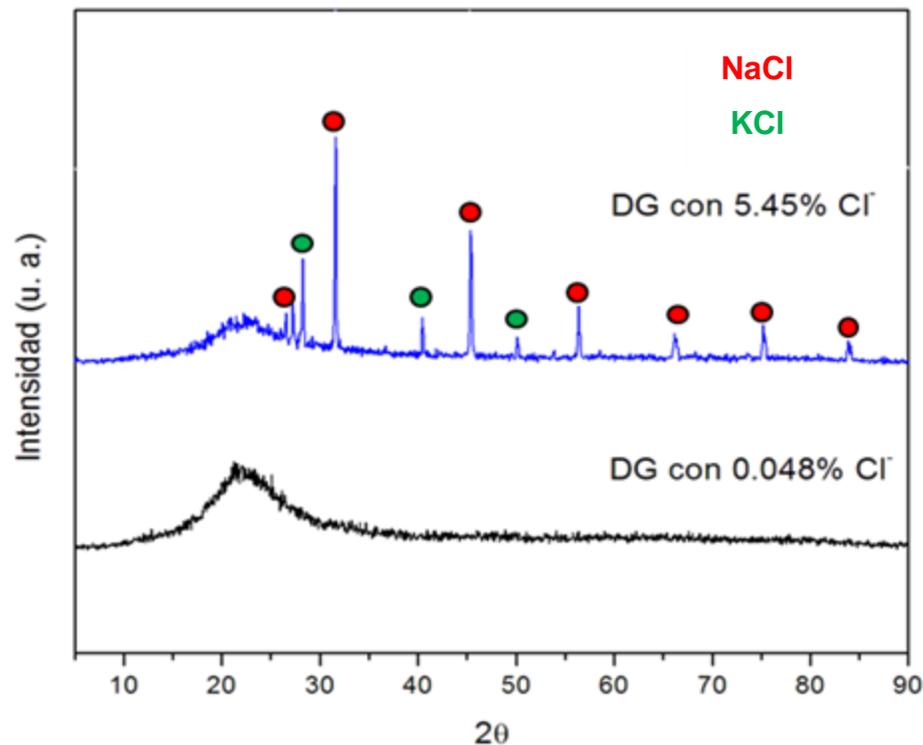


Figura 16. Patrón de DRX del DG sin lavar y del DG lavado.

d) Análisis mediante microscopía electrónica de barrido

En la Figura 17 se presenta la morfología del DG, donde se aprecian partículas con morfología irregular formando aglomerados, esto puede ser debido a la gran área superficial de las mismas, ya que, se observa que los aglomerados están conformados por partículas muy pequeñas, encontrando partículas de tamaño nanométrico.

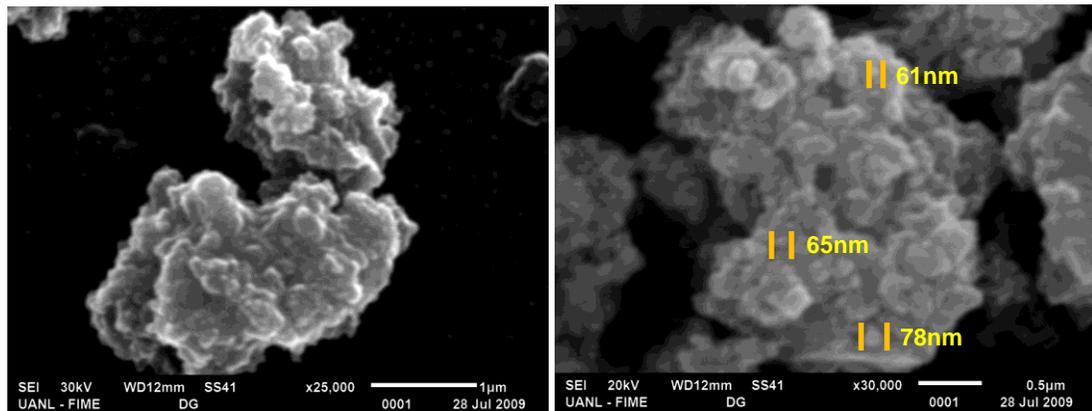


Figura 17. Morfología del DG lavado.

4.2 Etapa 1. Estudio Preliminar

En esta sección se describen las observaciones encontradas y los resultados obtenidos de la activación del MK durante el estudio preliminar analizando las variables que afectaron la síntesis de los geopolímeros, entre las que destacan: temperatura y tiempo de tratamiento (precurado) y efecto de la relación de agua y contenido de solución activadora.

4.2.1 Temperatura y tiempo de precurado

Inicialmente, para la fabricación de las pastas preliminares se estudiaron sistemas sometidos a dos diferentes temperaturas de precurado; 20 y 60°C durante 24 horas.

Las pastas precuradas a 20°C por 24 horas exhibieron una estructura frágil, lo que se reflejó en una baja resistencia a la compresión a 3 días de curado (ver Tabla 12), en comparación con otros estudios⁴⁰ que han mostrado resistencias mayores a los 35MPa a estas condiciones de tiempo y temperatura de precurado. Además estos sistemas mostraron una alta porosidad superficial (ver Figura 18).

También se fabricaron pastas precuradas a 60°C a distintos tiempos, 2, 4, 6, 12 y 24 horas, encontrando que la activación a altas temperaturas provocó un endurecimiento más rápido y un desarrollo temprano de resistencia a la compresión a 3 días de curado, superiores por mucho a las observadas en las pastas precuradas a baja temperatura.

Sindhunata⁴¹ observó este mismo efecto de la temperatura de curado sobre la geopolimerización y el desarrollo de la resistencia mecánica del material.

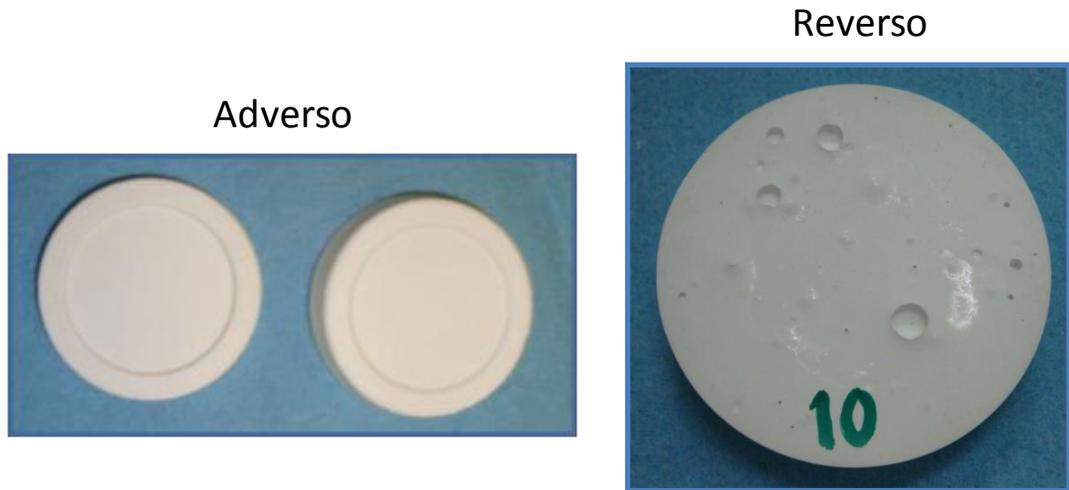


Figura 18. Muestra de MK activado a 20°C/24h.

Sin embargo, se observó que el tiempo de precurado es otro factor que tiene una gran influencia en la estructura y propiedades mecánicas del producto. En la Figura 19 se aprecia que a mayor tiempo de precurado la estructura se va debilitando. En base a lo descrito es posible observar que el curado a 60°C por más de 2 horas para el tipo de MK estudiado afecta negativamente el desarrollo de la resistencia a la compresión, Van Jaarsveld y col.²³ coinciden con esta aseveración.

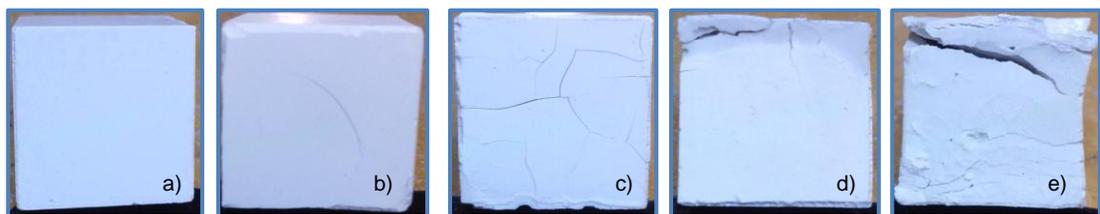


Figura 19. Pastas fabricadas a 60°C: a) 2, b) 4, c) 6, d) 12 y e) 24h

Tabla 12. Resistencia a la compresión de pastas preliminares (20°C/24h)

Sistema preliminar S/A = 2.8 y H/N = 10	N/S	Resistencia a la compresión (MPa)
9	0.2	14.71
10	0.22	16.84
11	0.24	24.94
12	0.26	27.76
13	0.28	18.24
14	0.3	28.9
15	0.32	34.52
16	0.34	23.89

4.2.2 Contenido de agua y silicato de sodio

Una de los inconvenientes que aparecieron durante la formulación de geopolímeros, fue la dificultad para poder realizar mezclas con una buena fluidez, debido a las características físicas del MK (tamaño promedio de partícula menor a 1 μm y morfología irregular), que incrementaron la demanda de agua para poder fabricar pastas con buena trabajabilidad. Sin embargo, la presencia de una mayor cantidad de agua en el sistema repercutió directamente en las propiedades mecánicas de las pastas, disminuyéndolas de forma drástica. Investigaciones previas de Van Jaarsvel y col.³⁷ argumentan que la concentración de iones OH^- afecta la formación de las microestructuras y un incremento en el contenido de H_2O , afecta la homogeneidad de las estructuras obtenidas y las propiedades mecánicas del producto final. Asimismo, Hardjito y col.⁵³ indicaron que un incremento en la relación molar H/N mejora la trabajabilidad de las mezclas, sin embargo, la resistencia a la compresión se reduce. Por lo tanto, fue necesario fijar la relación H/N en 10, cubriendo con esto, para los sistemas sintetizados, la mínima cantidad de agua necesaria para una buena manejabilidad al trabajar la pasta. Cabe mencionar que aunque se han desarrollado estudios para

evaluar el efecto de aditivos superplastificantes en mezclas de geopolímeros⁶², en este trabajo no fue posible emplearlos, ya que, se degradaban con la alcalinidad de las soluciones activadoras.

Una vez fijada dicha relación, se trabajó en un rango de 2.6 a 3.4 en la relación S/A. Esta relación fue ajustada con la concentración de SS en el sistema. Las pastas geopoliméricas con relación S/A de 2.6, fueron difícilmente trabajables, debido a la poca cantidad de agua presente en el sistema, resultando en geopolímeros con alta porosidad y con cantidades grandes de MK sin reaccionar.

Por otro lado, las pastas con relación S/A de 3.4 presentaron una buena fluidez, sin embargo, exhibieron problemas de segregación del SS (ver Figura 20), lo cual provocó agrietamiento en la superficie segregada.

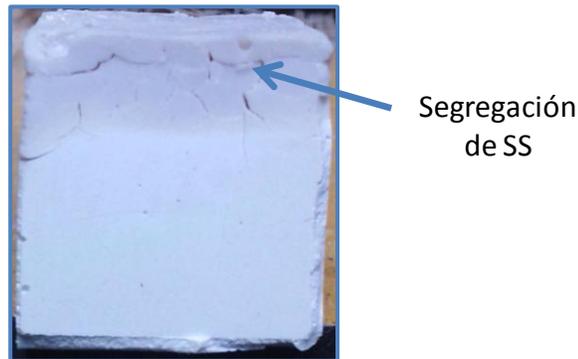


Figura 20. Pastas geopoliméricas con relación S/A de 3.4

Debido a esto se optó por trabajar con las pastas geopoliméricas con relación S/A en el rango de 2.8 a 3.2 a una temperatura de precurado de 60°C por 2 horas, ya que, fueron las muestras que mostraron una mejor trabajabilidad y resistencia mecánica y ausencia de segregación de SS.

4.3 Etapa 2. Estudio Extensivo

4.3.1 Síntesis de geopolímeros

En este apartado se discuten los resultados del estudio extensivo correspondientes a los 15 sistemas geopoliméricos estudiados (ver Tabla 5). Se incluyen además, los resultados de resistencia a la compresión de dichos geopolímeros, su análisis microestructural y la caracterización de la interacción química, así como la evaluación de estas propiedades después de ser sometidos a altas temperaturas y al ataque químico descrito en la sección de desarrollo experimental.

4.3.1.1 Resistencia a la compresión

En la Tabla 13 se muestran los resultados de resistencia a la compresión obtenidos en las pastas geopoliméricas fabricadas. Se indican las relaciones S/A, N/S y H/N de cada una de ellas y el contenido de residuo geotérmico empleado. Se presenta un promedio de la resistencia a la compresión obtenido a partir de la evaluación de 4 cubos ensayados a los distintos periodos de curado, 3, 7, 14, 28 y 60 días. Asimismo, en la Figura 21 se presentan gráficamente las resistencias obtenidas de los ensayos de resistencia a la compresión contra el tiempo de curado de los diferentes sistemas estudiados.

En general, se puede observar en los gráficos de la Figura 21, que todos los sistemas presentan desarrollos de resistencia temprana muy altos en comparación de un cemento portland ordinario, que posee una resistencia a la compresión estándar de 30MPa a 28 días de curado (norma ASTM C109⁶³).

Tabla 13. Resistencia a la compresión de GP sintetizados.

Tiempo de curado (Días)	S/A = 2.8, N/S = 0.32 y H/N = 10	S/A = 3.0, N/S = 0.32 y H/N = 10	S/A = 3.2, N/S = 0.32 y H/N = 10
	0 % de DG – (MPa)		
	GP 1	GP 2	GP 3
3	62.88	66.23	72.45
7	65.73	66.32	71.89
14	65.46	67.02	73.76
28	70.23	73.01	77.54
60	79.32	82.2	83.91
	5 % de DG – (MPa)		
	GP 4	GP 5	GP 6
3	60.46	60.87	61.04
7	60.88	60.74	61.35
14	64.01	64.82	70.59
28	69.43	69.86	74.32
60	77.54	78.46	79.65
	10 % de DG – (MPa)		
	GP 7	GP 8	GP 9
3	58.34	59.34	60.21
7	58.07	60.13	60.98
14	59.76	61.22	62.56
28	63.35	64.35	67.66
60	75.98	76.15	77.95
	15 % de DG –(MPa)		
	GP 10	GP 11	GP 12
3	58.04	58.96	55.03
7	59.12	59.34	58.23
14	60.11	60.76	61.75
28	62.35	63.45	64.89
60	73.47	71.01	70.91
	20 % de DG – (MPa)		
	GP 13	GP 14	GP 15
3	48.34	48.77	49.31
7	48.59	49.01	49.26
14	48.66	48.86	50.03
28	50.89	51.03	52.19
60	71.02	69.56	67.06

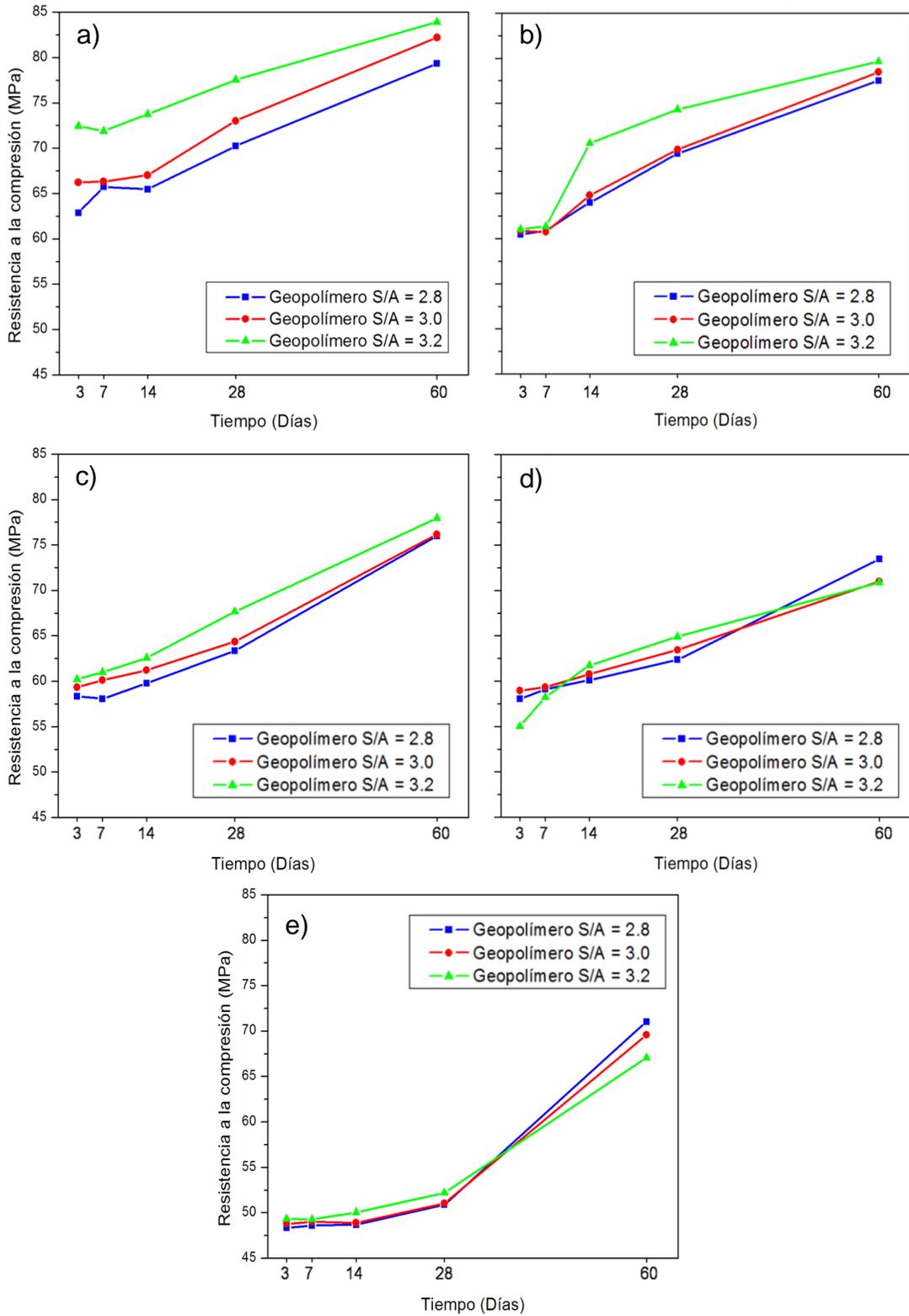


Figura 21. Resistencia a la compresión de sistemas geopoliméricos con: a) 0%, b) 5%, c) 10%, d) 15% y e) 20% de DG

Además es posible notar que conforme transcurre el tiempo de curado, la resistencia mecánica tiende a incrementar ligeramente para todos los sistemas. Para el sistema GP 3 ($S/A = 3.2 - 0\%$ de DG) a 3 días de curado se obtuvo una resistencia a la compresión de 72.45MPa y a los 60 días de curado alcanzó una resistencia de 83.91MPa, un aumento de alrededor del 13.6%.

Además, la adición de DG en los geopolímeros afectó las propiedades mecánicas de todos los sistemas estudiados, observando que a mayor contenido de DG la resistencia a la compresión disminuyó. De tal manera que conforme aumenta el contenido de DG en los geopolímeros, se observó una disminución promedio en la resistencia a la compresión del 5.4% entre cada uno de los sistemas, 0%, 5%, 10%, 15% y 20% de DG, para aquellos con relación S/A de 3.2. Este comportamiento será discutido más adelante.

Los geopolímeros sintetizados sin DG alcanzaron las resistencias a la compresión más altas (GP 3 - 84MPa a 60 días de curado), observando una caída del 7.2 y 20.1%, con respecto al GP 3, para los sistemas con 10 y 20% de DG respectivamente. Sin embargo, todos los valores obtenidos están muy por encima de la resistencia normal de un cemento portland ordinario, como se ha dicho.

Algunos investigadores argumentan que un mayor contenido de sílice activa dificulta la formación del gel alcalino reduciendo el enlace entre las partículas, además de promover un mayor consumo de metal alcalino⁶⁴ en el proceso de policondensación y disminuir por tanto la densidad aparente del producto final⁶⁵, lo cual se refleja en menores resistencias mecánicas.

En la Figura 21 a, b y c, que corresponden a los sistemas con 0, 5 y 10% de DG, se observa que conforme aumenta la relación S/A, la resistencia a la compresión se ve incrementada, probablemente debido a que se logra una mejor disolución de las especies Si y Al; una mayor relación S/A implica un mayor contenido de SS en el sistema. García Martínez⁶⁶ señala que al tener

una mayor cantidad de SS se obtiene una mayor densificación de la matriz por formación de gel de sílice y por lo tanto, se favorece el desempeño mecánico, lo cual se observó en los resultados. Phair y cols.⁶⁷ reportaron un comportamiento similar, ya que al aumentar la relación S/A, se favoreció la resistencia a la compresión, efecto observado también por Hardjito y cols.⁵³.

Sin embargo, también se apreció que este factor deja de ser determinante en los sistemas con 15 y 20% de DG (ver Figura 21 d y e) donde la relación S/A no es quien lleva la pauta. En el sistema con mayor contenido de DG (Figura 21 e) se aprecia además un aumento notable en la resistencia a la compresión a los 60 días, adjudicándole a la sílice presente en el material, el desarrollo de resistencia mecánica a edades tardías.

Es importante mencionar que bajos contenidos de Si promueven estructuras poliméricas como el poli(sialato)⁶⁸, por el contrario la presencia de mayores contenidos de Si en el gel geopolimérico, promueve estructuras rígidas tridimensionales, tales como poli(sialato siloxo) y poli(sialato disiloxo). Por lo tanto, se considera que en los materiales geopoliméricos, el Al juega un rol importante para el tiempo de fraguado y la formación del geopolímero, mientras la cantidad de Si presente es responsable de las resistencias mecánicas a edades de curado prolongadas⁶⁹. Lo que concuerda con los resultados obtenidos para los altos contenidos de DG en los sistemas.

Cabe señalar que otro factor que afecta directamente la resistencia a la compresión de los sistemas es la porosidad, la cual se ve favorecida con el alto consumo de agua en los sistemas con DG. Un mayor contenido de DG en el sistema, conlleva un mayor requerimiento de agua, debido a que es un material higroscópico y como se presentó en los resultados de la caracterización, tiene un tamaño de partícula nanométrico (alta área superficial) y morfología irregular, lo que incrementa de forma muy importante la demanda de agua y por tanto aumenta la porosidad del sistema. Este efecto será discutido en los resultados de microscopía electrónica de barrido (ver sección 4.3.1.4).

4.3.1.2 Difracción de rayos X

Los resultados de la caracterización mediante DRX de los geopolímeros se muestran en la Figura 22. Se presenta una comparación entre los patrones de difracción de los diferentes sistemas geopoliméricos curados por 28 días con respecto al patrón del MK sin activar.

Como se mencionó anteriormente, la microestructura de los geopolímeros está constituida principalmente por una fase amorfa, lo cual se puede corroborar mediante los patrones de DRX presentados en la Figura 22, donde el halo ubicado en el rango 2θ entre 25° y 35° es atribuido al gel geopolimérico^{24,70,71} y a la ausencia de un ordenamiento de largo alcance de los óxidos metálicos.

Se observa también el desplazamiento en el halo del MK ($20^\circ - 30^\circ$ en 2θ) después de la activación alcalina y consecuente geopolimerización ($25^\circ - 35^\circ$ en 2θ), el cual es inducido por los cationes alcalinos que promueven la disolución y la posterior destrucción de la estructura del silicoaluminato^{35,40,72} dando lugar al gel geopolimérico.

Comparando los patrones de difracción de los sistemas geopoliméricos estudiados con el del MK es posible apreciar también, que los geopolímeros siguen presentando algunas de las reflexiones propias de la caolinita y del cuarzo. La cantidad de fases cristalinas está ligada estrechamente con las características mecánicas del material⁷³.

En general, en todos los difractogramas, se puede ver que conforme aumenta la relación S/A disminuyen o desaparecen algunas de las reflexiones cristalinas correspondientes a la caolinita y al cuarzo, debido a la formación del gel geopolimérico, el cual es generalmente amorfo, el cuarzo permanece en la estructura por ser la fase no reactiva del sistema.

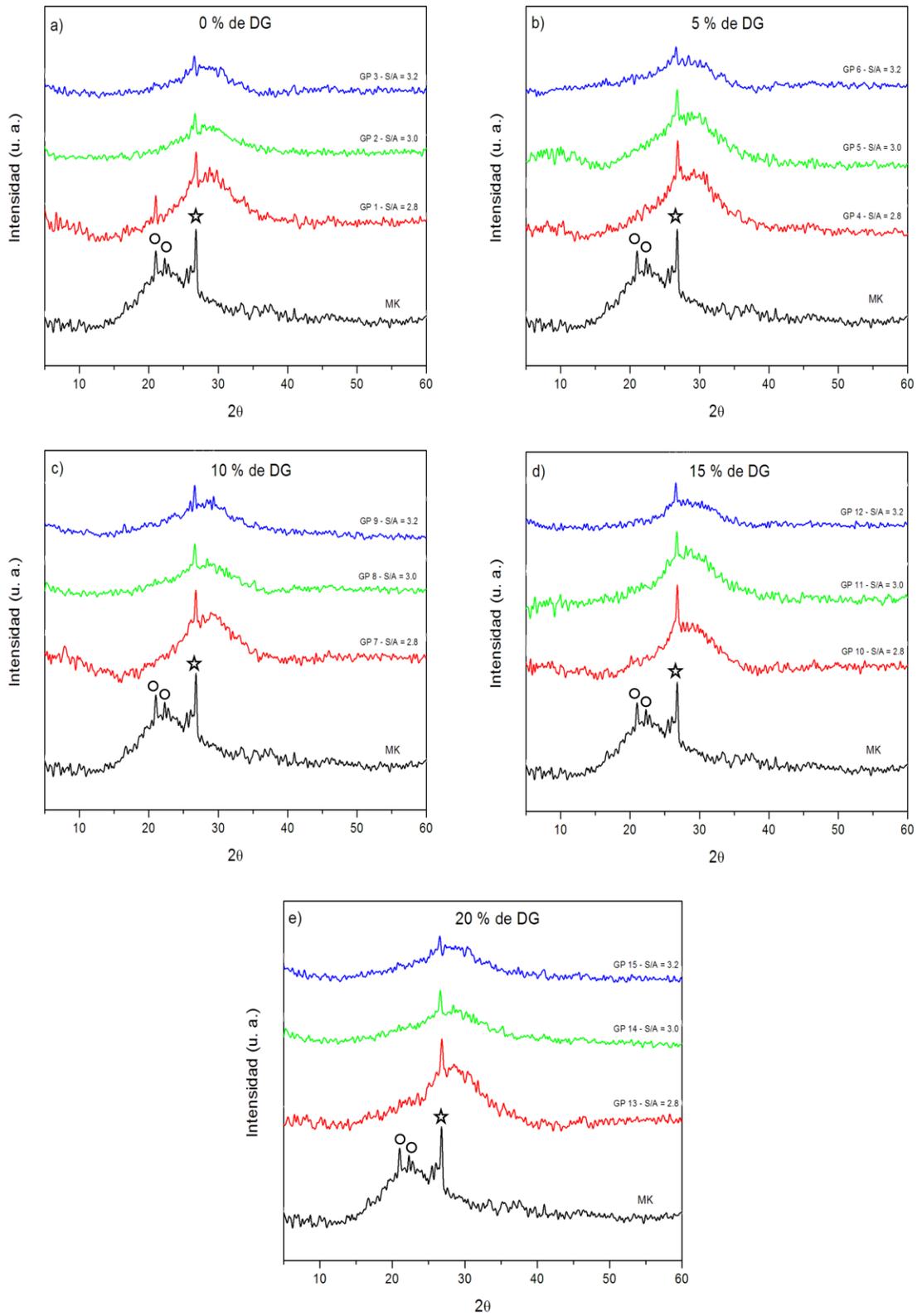


Figura 22. Patrones de DRX de los GP a 28 días de curado. Cuarzo (\star) y caolinita (\circ).

Un comportamiento similar al descrito anteriormente se observó conforme aumenta el contenido de DG en el sistema.

Basados en los difractogramas obtenidos, es evidente que el MK presentó, en todos los sistemas sintetizados, una activación, que resultó en la formación de un geopolímero. Sin embargo, no cualquier formulación de MK activado resultó en resistencias a la compresión muy altas, como se observó en la sección anterior.

4.3.1.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Los sistemas sintetizados fueron analizados mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier, a los 28 días de curado. La interpretación de los espectros se llevó a cabo de acuerdo a los datos presentados en la Tabla 8 (página 48), donde se presentan las vibraciones principales encontradas en los materiales geopoliméricos.

En general, para todos los geopolímeros (ver Figura 23) se pudo apreciar una banda característica de las vibraciones H-O-H, entre 1640 cm^{-1} y 1650 cm^{-1} , que posiblemente sea debida al alto contenido de álcalis en la solución de los poros que evita la evaporación del agua⁷⁴.

La aparición e intensificación de las bandas aproximadamente centradas en 1400cm^{-1} , 870cm^{-1} y 720cm^{-1} puede atribuirse a la formación de carbonatos de sodio, producidos por el alto contenido de Na, el cual puede encontrarse libre y disponible para reaccionar con el CO_2 del medio ambiente y formar fases carbonatadas.

La banda presente en la región de 800cm^{-1} está relacionada a las vibraciones de tensión del enlace Al-O, específicamente para iones Al con coordinación 4. En el espectro de FT-IR del MK se observa esta banda presente y para los sistemas analizados no se aprecia marcadamente, ya que, durante la

policondensación el Na balanceó la carga del Al para producir el gel aluminosilicato de sodio.

Asimismo, se observó una banda amplia e intensa ubicada entre 1200cm^{-1} y 800cm^{-1} , correspondiente a la vibración por tensión asimétrica del enlace T-O-Si (donde T puede ser Si o Al). Esta señal exhibe un corrimiento hacia frecuencias menores (1000cm^{-1} - 1020cm^{-1}) con respecto a la del MK centrada a 1103cm^{-1} . Este corrimiento observado en los espectros de FT-IR concuerda con el corrimiento en el halo amorfo en los patrones de DRX (Figura 22). Esta banda presenta un mayor desplazamiento hacia frecuencias menores cuando aumenta el contenido de DG en los geopolímeros, como se puede apreciar en la Figura 23 e, lo cual implica mayor contenido de NaOH en la solución activadora, por lo tanto, un aumento en el módulo $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (n). Lee y Deventer²¹ indican que conforme incrementa la concentración del óxido del metal alcalino en la estructura del silicato, la despolimerización se ve favorecida y por lo tanto, la vibración asimétrica del enlace T-O-Si se desplaza a longitudes de onda menores.

Aquellas bandas ubicadas en la región entre 400 y 600cm^{-1} se pueden asociar a vibraciones por deformación del enlace Si-O-Si y Al-O-Si. En los espectros de FT-IR (ver Figura 23) estos enlaces se presentan para el MK en 469cm^{-1} y en los geopolímeros a 445cm^{-1} y 459cm^{-1} . Se observa también que la intensidad de estas bandas aumenta conforme disminuye la relación S/A en los geopolímeros. Algunos estudios previos⁵¹ asocian la intensidad de esta banda a una mayor cristalinidad del material, afectando negativamente el desempeño mecánico, lo cual es coherente con lo observado en la resistencia a la compresión de estos materiales (ver Tabla 13), donde a mayor relación S/A se obtiene mayor resistencia mecánica.

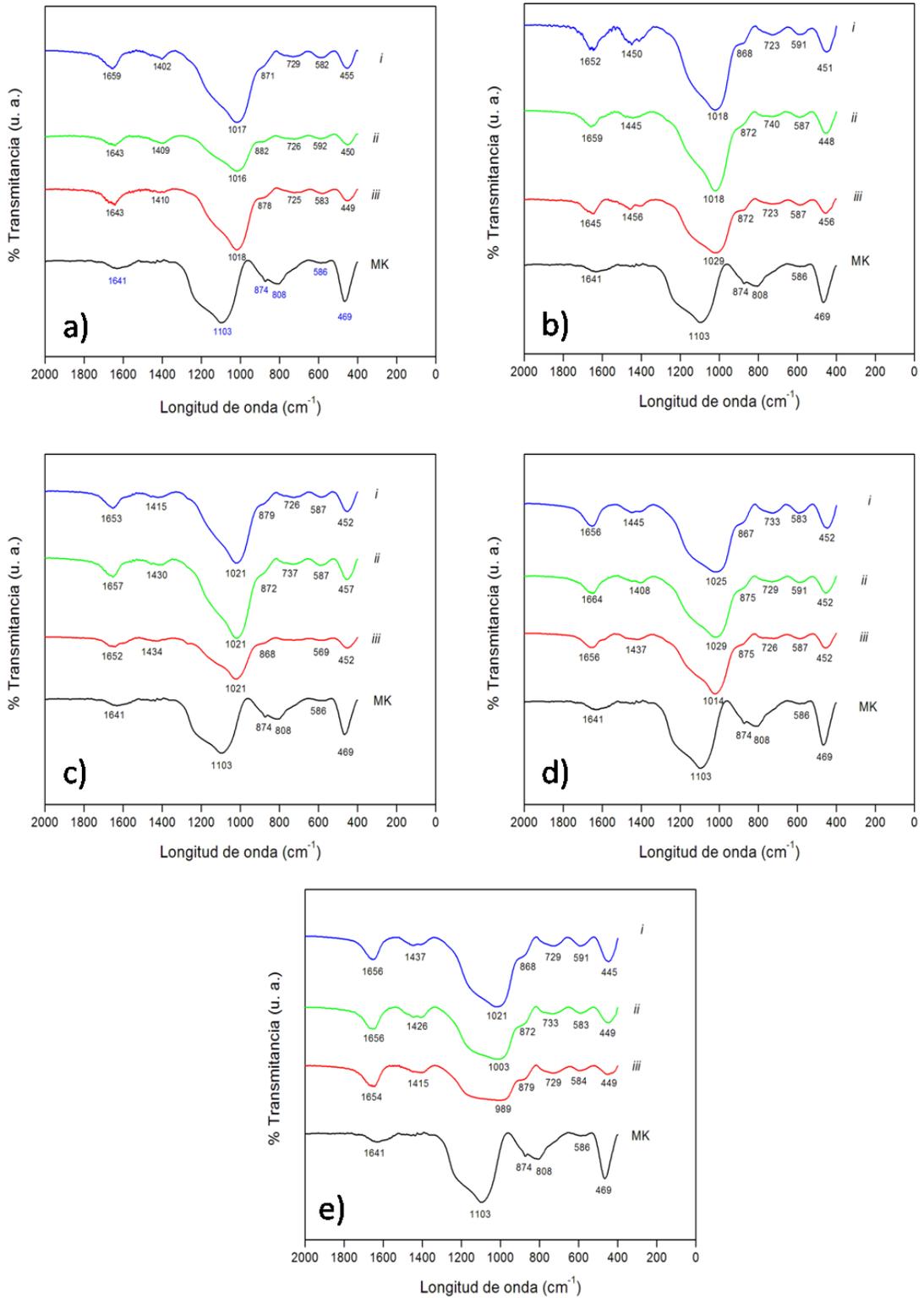


Figura 23. Espectros de FT-IR de GP a 28 días de curado con a) 0%, b) 5%, c) 10%, d) 15% y e) 20% de DG. GP con relación S/A de: i) 2.8, ii) 3.0 y iii) 3.2

4.3.1.4 Microscopia electrónica de barrido

Para la caracterización por MEB se seleccionaron muestras a 28 días de curado, correspondientes a los sistemas geopoliméricos con 0%, 10% y 15% de DG que exhibieron las mejores resistencias mecánicas, las cuales presentan una relación S/A de 3.2, identificados como GP 3, GP 9 y GP 15, respectivamente.

Las imágenes se obtuvieron por electrones retrodispersados, presentando un contraste composicional, donde la brillantez es proporcional al número atómico promedio de la zona irradiada. De esta forma se pueden observar en orden descendiente de brillantez, los siguientes componentes: metacaolín (MK), residuo geotérmico (DG), gel geopolimérico (GP) y poros.

La Figura 24, Figura 26 y Figura 27 muestran las microestructuras de las pastas geopoliméricas curadas a 28 días, a 500x y 1000x, en las cuales se observa el gel aluminosilicato amorfo (etiquetado como GP), la porosidad presente en la microestructura, partículas de MK sin reaccionar y aglomerados de DG. Las observaciones generales se pueden enlistar de la siguiente manera:

- **Porosidad.** Se encontró que ésta incrementa conforme aumenta la cantidad de DG en los geopolímeros, lo cual concuerda con lo discutido en los resultados de resistencia a la compresión (ver sección 4.3.1.1). Una mayor cantidad de DG requiere una mayor cantidad de agua presente para ajustar la relación H/N, lo que repercutió directamente en la porosidad, además, como se mencionó anteriormente, las características físicas propias del DG hacen que incremente la demanda de agua del mismo, aumentando la porosidad del sistema. En la Figura 24 se observa una estructura densa, con poca porosidad, correspondiente al geopolímero con 0% DG, comparada con los geopolímeros con 10% y 20% de DG (Figura 26 y Figura 27), donde se presenta un incremento en la porosidad de la matriz geopolimérica. En este caso, un mayor contenido de DG implica una mayor cantidad de NaOH

para ajustar la relación N/S. Un estudio previo⁶⁶ señala que para relaciones SS/NaOH bajas (mayor cantidad de NaOH) el SS no es suficiente y el gel de sílice formado resulta ser insuficiente para densificar la matriz, lo cual posiblemente sucede en los geopolímeros con DG.

- **Reactividad del metacaolín.** Es posible apreciar que a los 28 días de curado aún existen partículas de MK sin reaccionar (presente en forma de agujas, ver Figura 25) en todos los sistemas analizados. Sin embargo, esto se vio acentuado en el geopolímero con mayor contenido de DG (Figura 27), posiblemente por la menor cantidad de SS en el medio disponible para reaccionar con el MK.

- **Reactividad del residuo geotérmico.** En la Figura 26 se puede notar que el DG se encuentra bien disperso en la matriz geopolimérica (la zona con tonalidad de gris más oscura), sin embargo, en el geopolímero con 20% de DG se observa la presencia de aglomerados de este material. A mayor contenido de DG mayor heterogeneidad en la microestructura, disminuyendo por tanto la reactividad del DG, debido al incremento en la porosidad.

- **Agrietamiento.** Otro punto que es importante mencionar son las grietas observadas en la mayoría de los sistemas, las cuales fueron posiblemente causadas durante: a) el secado de las muestras descrito en la sección experimental, b) el secado en el vacío del microscopio y/o c) los ensayos mecánicos.

- **Gel geopolimérico.** Las microestructuras consisten de un gel de silicoaluminoso amorfo, el cual se observa con la tonalidad de gris más oscura. Burciaga⁴⁰ señala que la incorporación de agua en la estructura del geopolímero reduce el número atómico promedio del gel y por lo tanto los productos de reacción son más oscuros que el MK sin reaccionar.

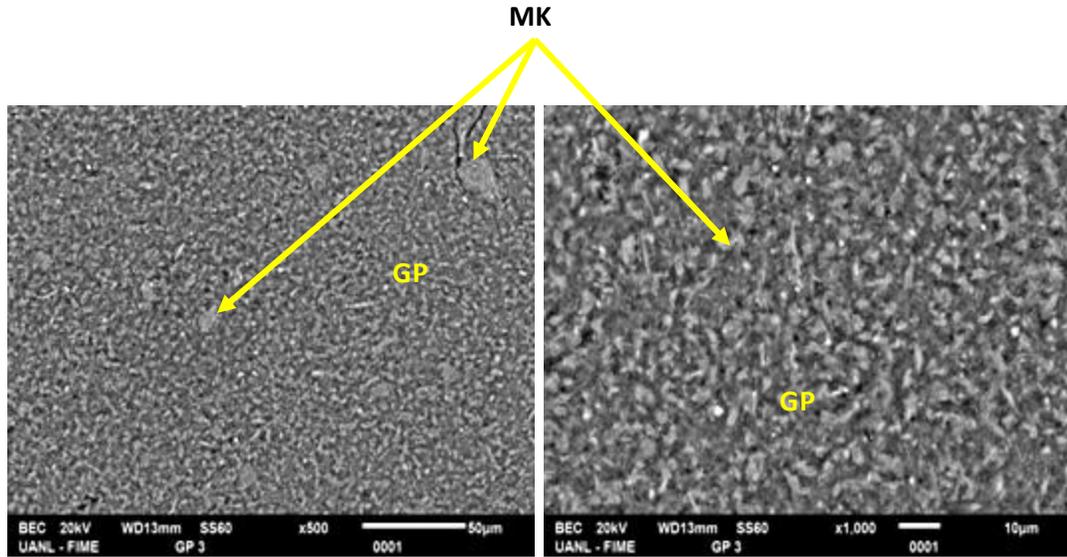


Figura 24. Microestructura del sistema GP 3 (S/A = 3.2 – 0% de DG) a 28 días de curado.

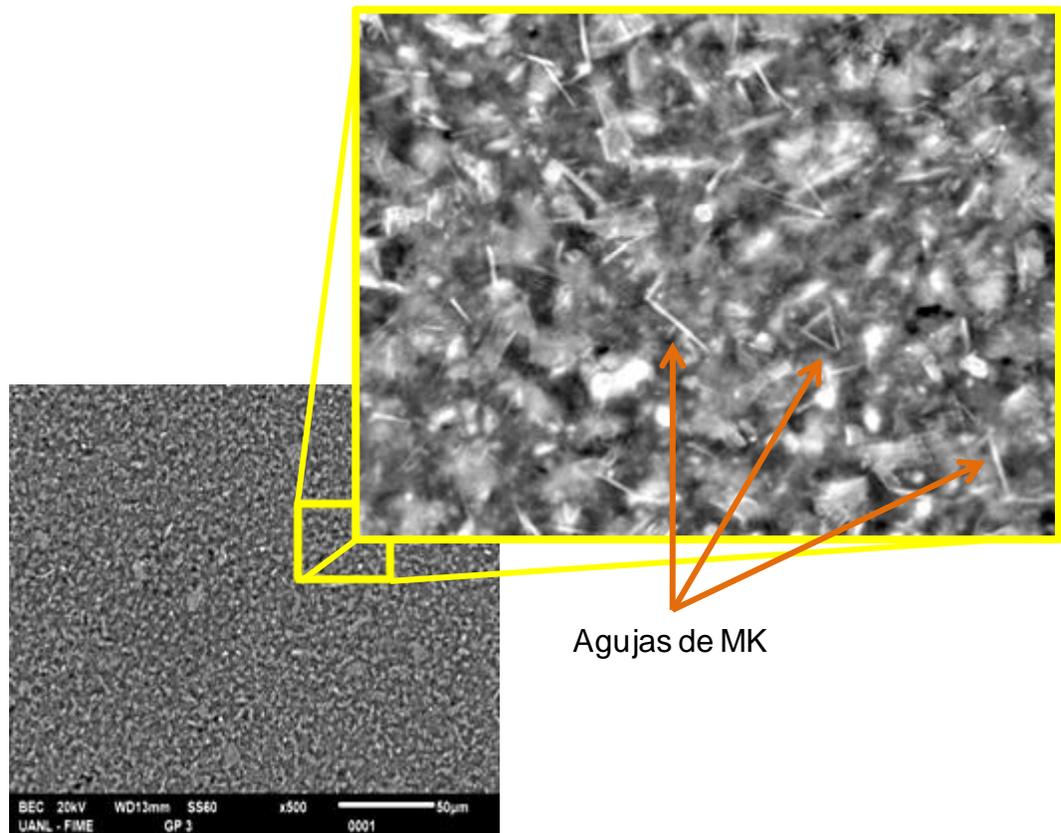


Figura 25. Agujas de MK en GP 3 (S/A = 3.2 – 0% de DG)

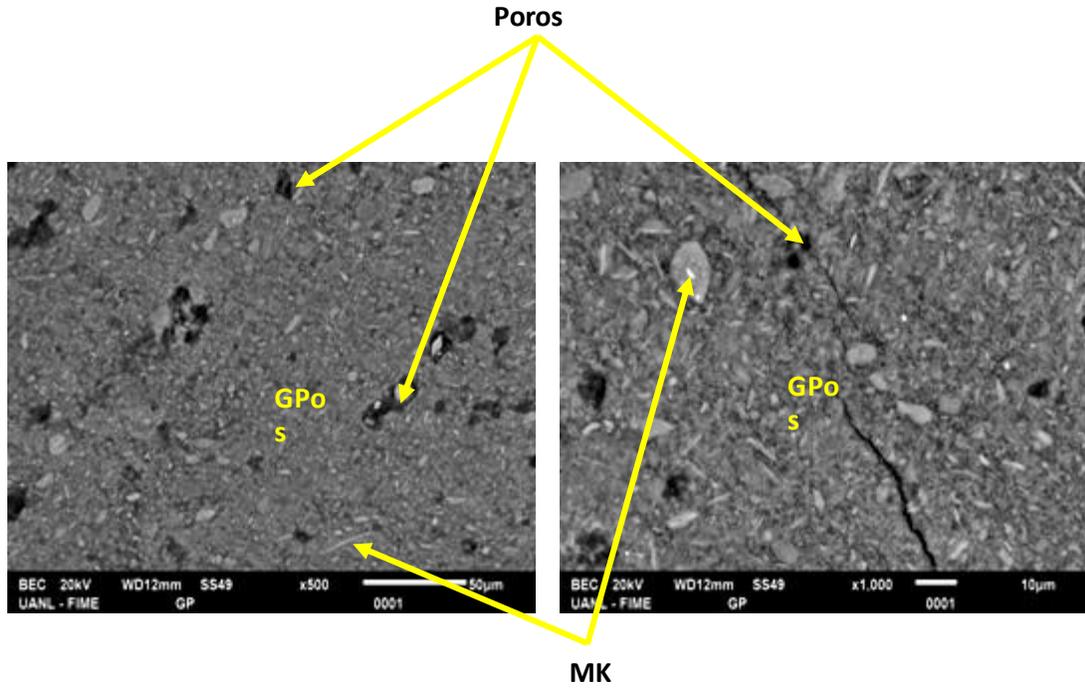


Figura 26. Microestructura del sistema GP 9 (S/A = 3.2 – 10% de DG) a 28 días de curado.

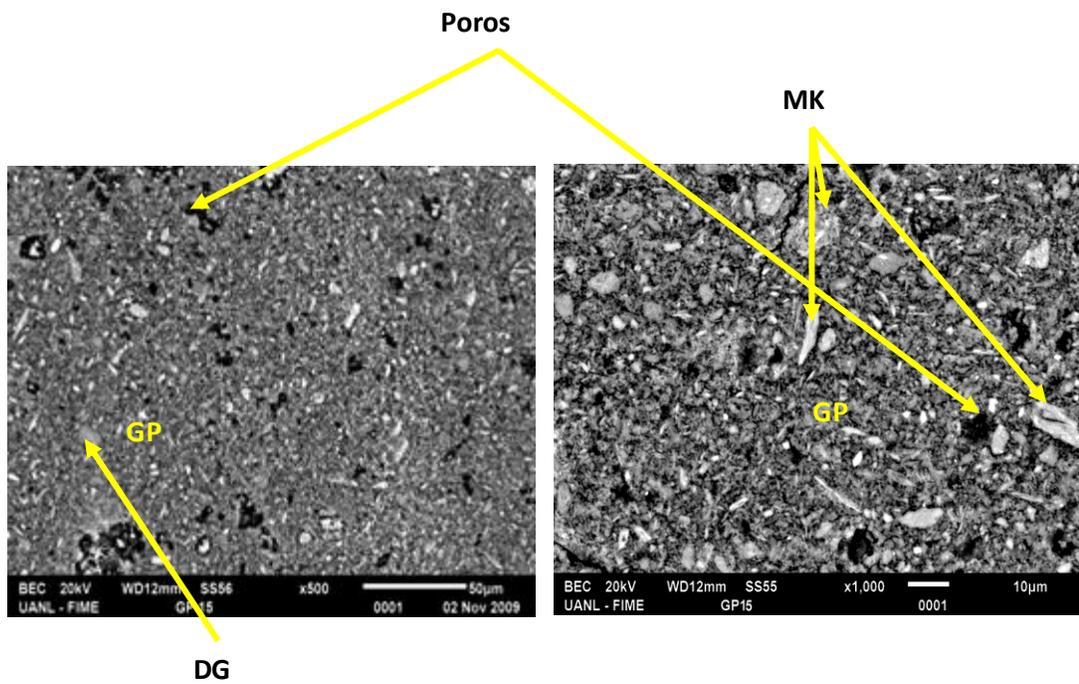


Figura 27. Microestructura de GP 15 (S/A = 3.2 – 20% de DG) a 28 días de curado.

4.3.1.5 Espectroscopia de dispersión de energía

En esta sección se presenta el análisis mediante espectroscopía por dispersión de energía (EDS) llevado a cabo en muestras selectas. Se realizaron mapeos elementales de Si, Al, Na, y K con la finalidad de apreciar la distribución de dichos elementos en la microestructura, además a cada una de las muestras se le realizaron microanálisis puntuales con el objetivo de semicuantificar los elementos que conforman la matriz del geopolímero sintetizado, obtener la relación S/A real presente en el material geopolimérico y compararla con la relación S/A teórica establecida.

- Mapeos elementales y microanálisis

La Figura 28 y Figura 29 muestran el mapeo químico para el GP3 (S/A = 3.2 y 0% DG) y GP15 (S/A = 3.2 y 20% de DG) respectivamente, se incluye además la imagen obtenida por electrones retrodispersados a 2500X. Todos los mapeos se realizaron a los mismos aumentos con fines comparativos. Cabe mencionar que los mapeos que se presentan, se manipularon digitalmente para efectuar un traslapamiento de los elementos principales en el material geopolimérico, Si, Al y Na, ya que de esta forma es posible apreciar con una mayor claridad la distribución de los elementos y a la vez asociarlos a los productos de reacción, y/o al DG y MK sin reaccionar.

En el mapeo correspondiente al GP3 (Figura 28) se observa una distribución de elementos homogénea, con algunas áreas sobresalientes correspondientes a la presencia de MK. Este MK sin reaccionar se encuentra embebido en los productos de reacción, la mezcla del gel geopolimérico (producto de la disolución del MK) y el gel de sílice (producto del SS que no reaccionó para formar gel geopolimérico), lo que repercute directamente en la mejora de sus propiedades mecánicas y su estabilidad.

La Tabla 14 y la Tabla 15 muestran un promedio de los porcentajes atómicos correspondientes a los microanálisis efectuados en 3 zonas de la matriz geopolimérica y su respectiva conversión a porcentaje en óxidos.

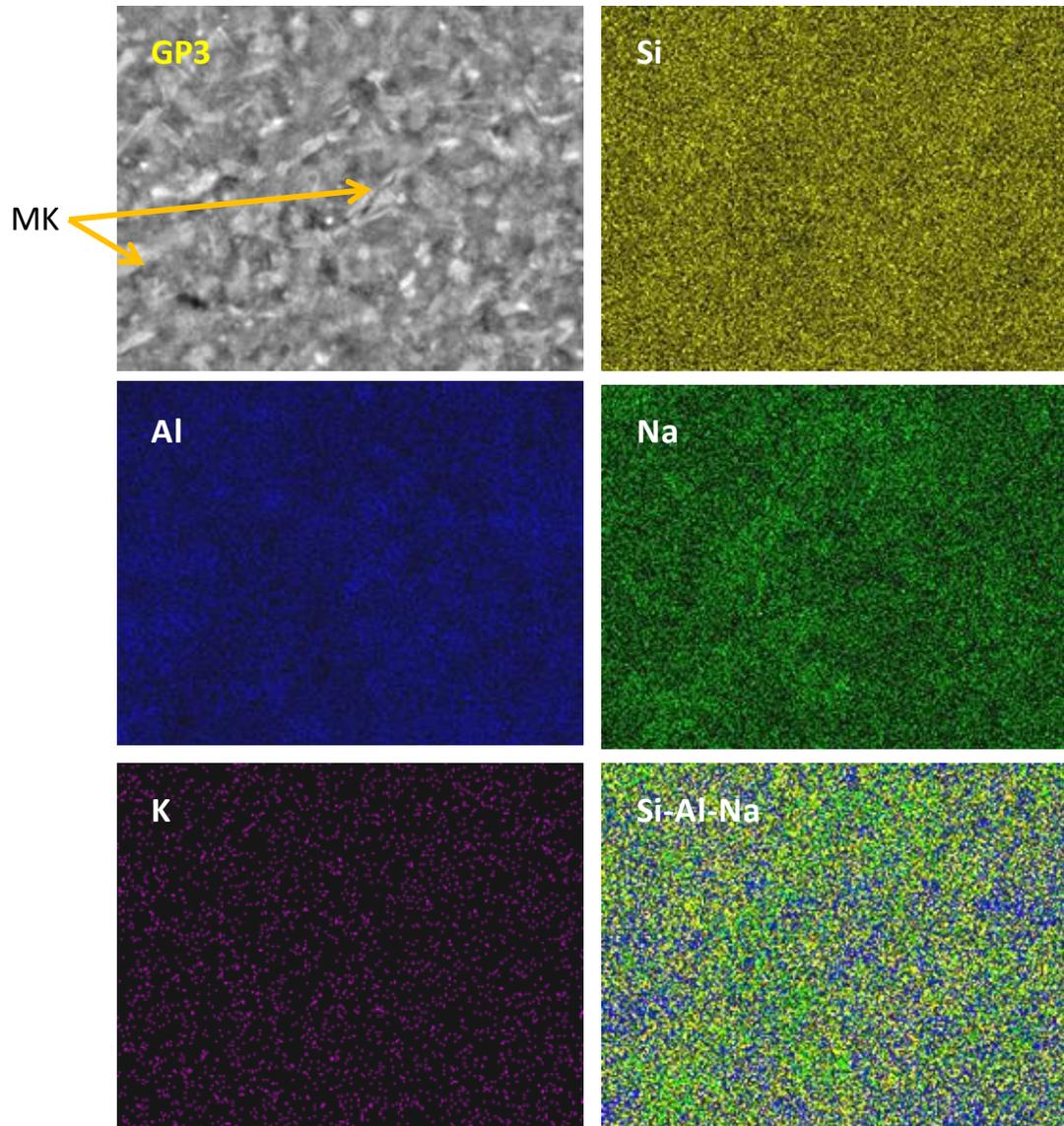


Figura 28. Mapeo químico del GP3 a 28 días de curado (S/A = 3.2 – 0% de DG).

Tabla 14. Microanálisis en la matriz GP3.

GP 3 - S/A = 3.2 - 0% de DG		
Elemento	% Atómico	% de óxido
O	50.63	-
Na	11.51	16.525
Al	9.97	20.064
Si	27.75	63.231
K	0.14	0.179
Relación S/A = 3.151		

El sistema GP3 es el que presentó la mayor resistencia a la compresión y los resultados arrojados sobre la distribución de sus elementos en la matriz parecen indicar que el poder de la solución alcalina causante de la activación fue efectivo para disolver al MK.

En la Tabla 14 se observa que la relación S/A real para el GP3 con relación S/A teórica de 3.2 (obtenida a partir de los microanálisis en la matriz del material), es de 3.151, no es de sorprender este resultado, debido a que ninguna reacción química es 100% efectiva. Adicionalmente, la relación N/S es de 0.26 para una composición nominal de 0.32, un valor por debajo del esperado, esto puede resultar de una combinación del gel geopolimérico con gel de sílice, pero en las micrografías observadas no fue posible distinguir entre ambos, ya que el Si se encuentra distribuido homogéneamente, indicándonos que se encuentran íntimamente mezclados.

Además, es posible también, que la relación N/S se vea modificada debido a que el MK sin reaccionar (zonas más concentradas en Al) se encuentra distribuido homogéneamente en la matriz geopolimérica y como posee un tamaño de partícula muy pequeño, el microanálisis pudiera verse afectado.

La Figura 29 muestra el mapeo correspondiente al sistema GP15, el cual contiene 20% de DG. En esta figura es posible notar una distribución de elementos con mayor heterogeneidad comparado con el sistema GP 3. Se

pueden apreciar partículas de DG (ricas en Si) y de MK sin reaccionar (ricas en Al).

La Tabla 15 muestra la relación S/A real de 3.011 para este sistema, lo cual resulta coherente con lo observado en la micrografía, ya que, se puede notar una mayor cantidad de partículas de MK y DG sin reaccionar. La relación N/S para este sistema es de 0.307, más cercana a la establecida teóricamente, de 0.32, la explicación es la misma presentada anteriormente.

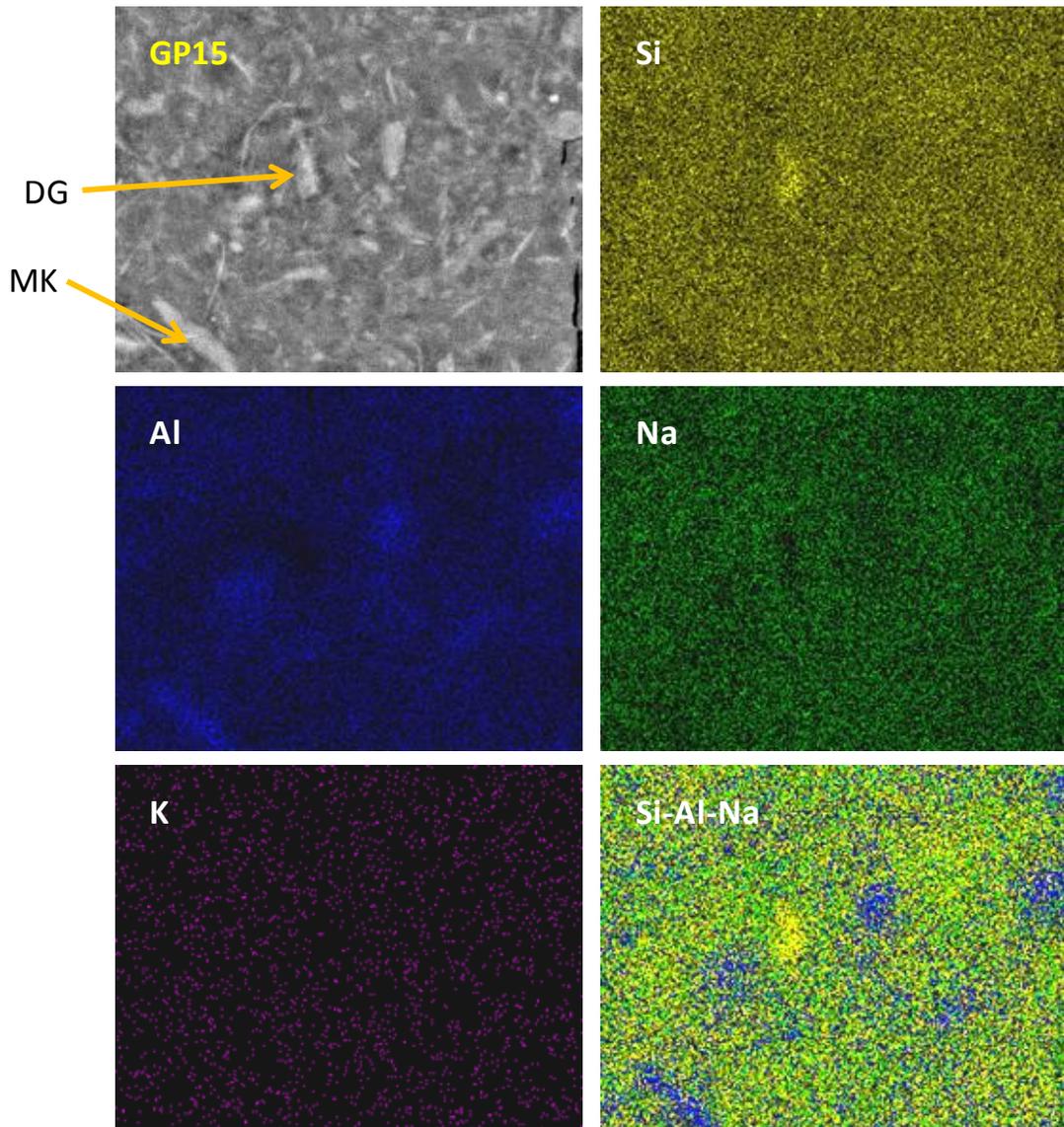


Figura 29. Mapeo química del GP15 a 28 días de curado (S/A = 3.2 – 0% de DG).

Tabla 15. Microanálisis en la matriz GP15.

GP 15 - S/A = 3.2 - 20% de DG		
Elemento	% Atómico	% de óxido
O	52.51	-
Na	12.02	18.702
Al	9.27	20.217
Si	24.65	60.871
K	0.15	0.208
Relación S/A = 3.011		

4.3.2 Ataque por sulfatos

4.3.2.1 Resistencia a la compresión

En esta sección se analizan las resistencias a la compresión de los sistemas geopoliméricos con 28 días de curado, inmersos en una solución de MgSO_4 al 5% durante 14 y 28 días, el procedimiento experimental seguido es una variante del método empleado por Bakharev⁵⁴ en su estudio.

La Tabla 16 presenta los resultados de resistencia a la compresión de los sistemas sometidos al ataque por sulfatos. Se muestra un promedio de la resistencia mecánica de 4 cubos ensayados para cada sistema. De modo gráfico, se expresan estos resultados en la Figura 30, la cual muestra la resistencia a la compresión de los geopolímeros curados por 14 y 28 días antes y después de ser sometidos al ataque por sulfatos.

A primera instancia se puede apreciar que la resistencia mecánica, de todos los sistemas geopoliméricos que fueron sometidos a esta prueba, se redujo de forma importante. En el caso más extremo, para los geopolímeros con 20% de DG, la resistencia a la compresión cayó en un 87% comparada con la de los geopolímeros que no fueron sometidos al ataque por sulfatos.

Asimismo, se puede observar en la Figura 30 que conforme varía la relación S/A no hay un cambio significativo en la resistencia a la compresión, siendo para este caso, un factor sin mucha relevancia, por lo que la resistencia a la compresión depende directamente del contenido de DG en los geopolímeros y del tiempo de inmersión.

Bakharev⁵⁴, por su parte, no encontró diferencias significativas en la resistencia a la compresión de los geopolímeros base CV, después de 28 días de inmersión. Es importante destacar que el agente promotor de la activación de dicho estudio fue el NaOH y las resistencias a la compresión iniciales de los geopolímeros, es decir, antes de ser inmersos en el medio contenedor de SO_4^{-2} , se encontraban alrededor de los 40 y 60MPa.

Tabla 16. Resistencia a la compresión de GP sometidos a ataque por sulfatos.

Tiempo de inmersión (Días)	S/A = 2.8, N/S = 0.32 y H/N = 10	S/A = 3.0, N/S = 0.32 y H/N = 10	S/A = 3.2, N/S = 0.32 y H/N = 10
	0 % de DG – (MPa)		
	GP 1	GP 2	GP 3
14	52.34	54.21	55.19
28	18.73	19.23	20.01
5 % de DG – (MPa)			
	GP 4	GP 5	GP 6
14	51.22	52.86	52.04
28	16.22	15.19	13.02
10 % de DG – (MPa)			
	GP 7	GP 8	GP 9
14	50.13	51.23	51.89
28	14.97	14.06	14.01
15 % de DG – (MPa)			
	GP 10	GP 11	GP 12
14	47.32	48.04	48.89
28	10.03	8.65	7.88
20 % de DG – (MPa)			
	GP 13	GP 14	GP 15
14	38.05	38.76	39.25
28	8.41	7.62	6.78

Uno de los signos visuales que se pudieron apreciar en los geopolímeros sometidos a ataque por sulfatos es la aparición de grietas y la formación de un precipitado en la superficie de los mismos (ver Figura 31) conforme aumenta el contenido de DG y el tiempo de inmersión de cada uno de los sistemas geopoliméricos.

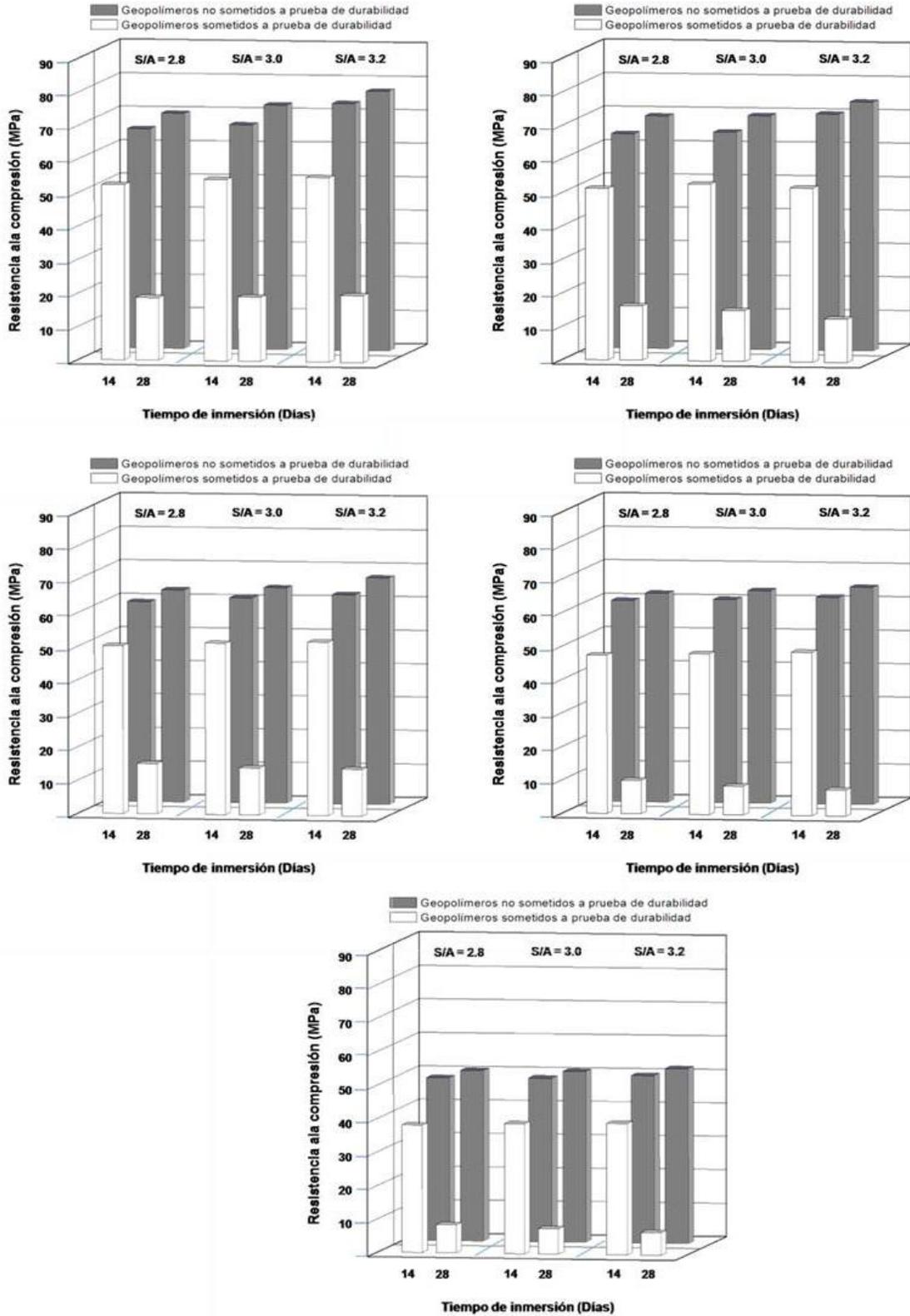


Figura 30. Resistencia a la compresión de GP atacados por sulfatos a 14 y 28 días de inmersión. GP con DG: a) 0%, b) 5%, c) 10%, d) 15% y e) 20%.

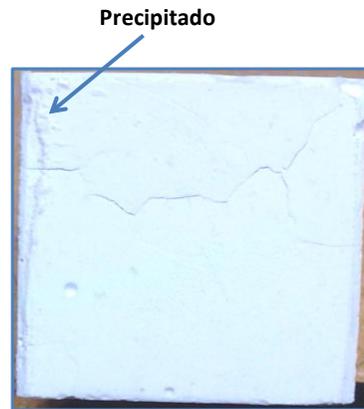


Figura 31. Agrietamiento y formación de precipitado en geopolímero sometido a ataque químico.

Por otro lado, Iller⁷⁵ indica que pudiera producirse una fase de sílice amorfa, la cual aparece en forma de partículas coloidales, como un precipitado o gel. Lee y Deventer⁶⁴, señalan que la presencia de aniones en la geopolimerización afecta la naturaleza del geopolímero formado y puede promover la formación de sales, las cuales influyen en la estabilidad química y la durabilidad de los geopolímeros.

Es por esto que a mayor tiempo de inmersión la resistencia mecánica se ve severamente afectada. Para los geopolímeros con 0% de DG (ver Figura 30 a) la resistencia mecánica a los 14 días (~55MPa) decrece un 64% a los 28 días de inmersión, mientras que para los geopolímeros con mayor contenido de DG decrece en un 83% (~38MPa).

En general, las muestras inmersas en este medio (solución de $MgSO_4$ al 5%) presentaron pérdidas considerables de resistencia a la compresión, mostrando un mejor desempeño y resistencia al ataque por sulfatos, aquellas con menor contenido de DG (0%, 5% y 10% de DG), sufriendo las mayores afectaciones aquellas que fueron sintetizadas con un mayor contenido de DG (15% y 20%), lo cual está directamente relacionado con la porosidad existente en los sistemas.

Bakharev⁵⁴ estudió la resistencia a la compresión de un cemento Portland ordinario (30MPa 28 días de curado) inmerso en una solución de $MgSO_4$ al

5%, encontrando pérdidas de alrededor del 35%, después de un mes de inmersión. Sin embargo, los geopolímeros sintetizados en este estudio siguen exhibiendo propiedades comparables con un cemento Portland sin ataque químico.

4.3.2.2 Difracción de rayos X

En la Figura 32 se presentan los difractogramas de algunos de los geopolímeros sometidos al ataque por sulfatos que exhibieron las mejores resistencias mecánicas de los sistemas con 0, 10 y 20% de DG, correspondientes a una relación de S/A de 3.2, identificados como GP 3, GP 9 y GP 15 y se comparan con el patrón de difracción del MK sin activar.

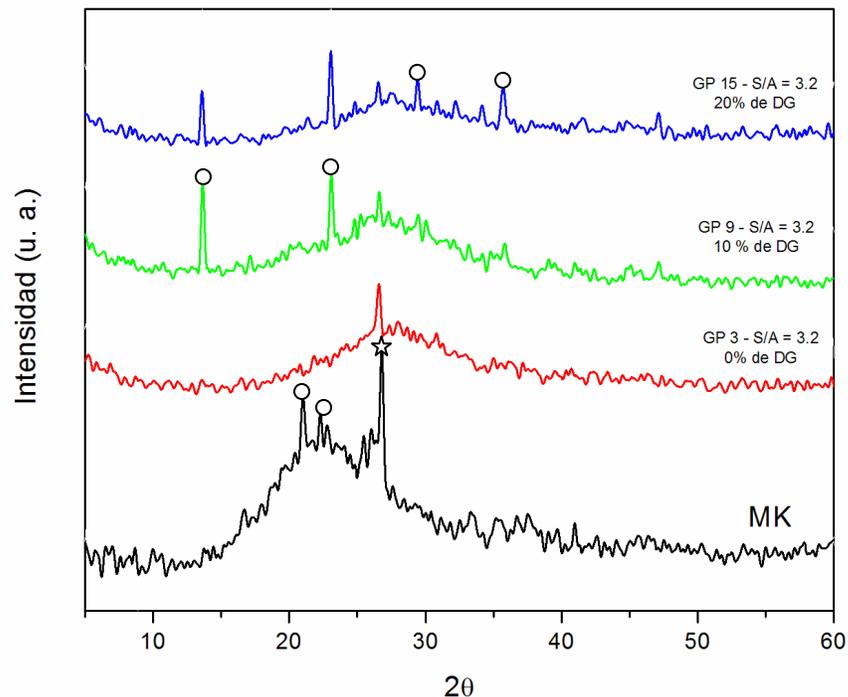


Figura 32. DRX de GP (S/A = 3.2) sometidos a prueba de durabilidad química por 28 días de inmersión. Cuarzo (*) y caolinita (o)

Cabe mencionar que en esta investigación se partió de un metacaolín comercial (Brymex 95), por lo cual, no se cuenta con el caolín precursor de dicho material.

Se puede observar que la intensidad de la reflexión (101) del cuarzo disminuye conforme aumenta el contenido de DG en el geopolímero. Asimismo, se aprecia la intensificación de las reflexiones principales de la caolinita a 13.5° , 23° y 35.5° en 2θ , las cuales pueden ser observadas en un patrón de DRX del caolín (ver Figura 7, página 15), estas modificaciones en los patrones de DRX ponen de manifiesto que existe una fuerte interacción química entre los geopolímeros y los sulfatos. En la literatura⁷⁶ se indica que es posible una rehidroxilación del MK resultante de la absorción de agua y precisamente es lo que se presenta en los patrones de DRX, la re-formación de caolinita y la alteración del gel geopolimérico, ya que, posiblemente existe un intercambio iónico de Na^+ , lo cual modifica la composición del geopolímero. Probablemente dicho intercambio iónico es más pronunciado cuando hay un mayor contenido de DG en el material, siendo tentativamente nulo para el geopolímero sin DG (GP 3), por lo que no se aprecian alteraciones en el patrón de DRX en comparación con el del geopolímero antes de ser sometido al ataque por sulfatos (ver GP 3 en Figura 22 a).

4.3.2.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Los sistemas sometidos a ataque por sulfatos analizados por DRX fueron analizados también por espectroscopia infrarroja por FT-IR. En la Figura 33 se presentan los espectros de FT-IR de los geopolímeros con relación S/A = 3.2 con 0, 10 y 20% de DG comparados con su espectro antes de ser sometido al ataque por sulfatos.

En general, en los espectros se observa la aparición ligera de una banda a aproximadamente 1100cm^{-1} asociada, en literatura⁷⁷, a la presencia de sulfatos. Sin embargo, esto no es concluyente, ya que, esa región corresponde también a las bandas características de la caolinita¹⁵, observado también mediante DRX. Esta banda presente en los espectros de FT-IR sugiere la re-formación de caolinita. Además, los espectros presentan la aparición de una banda centrada en 620cm^{-1} lo cual indica la presencia de Na_2SO_4 , producto de la interacción química del SS no reaccionado o del gel geopolimérico con los sulfatos en la solución.

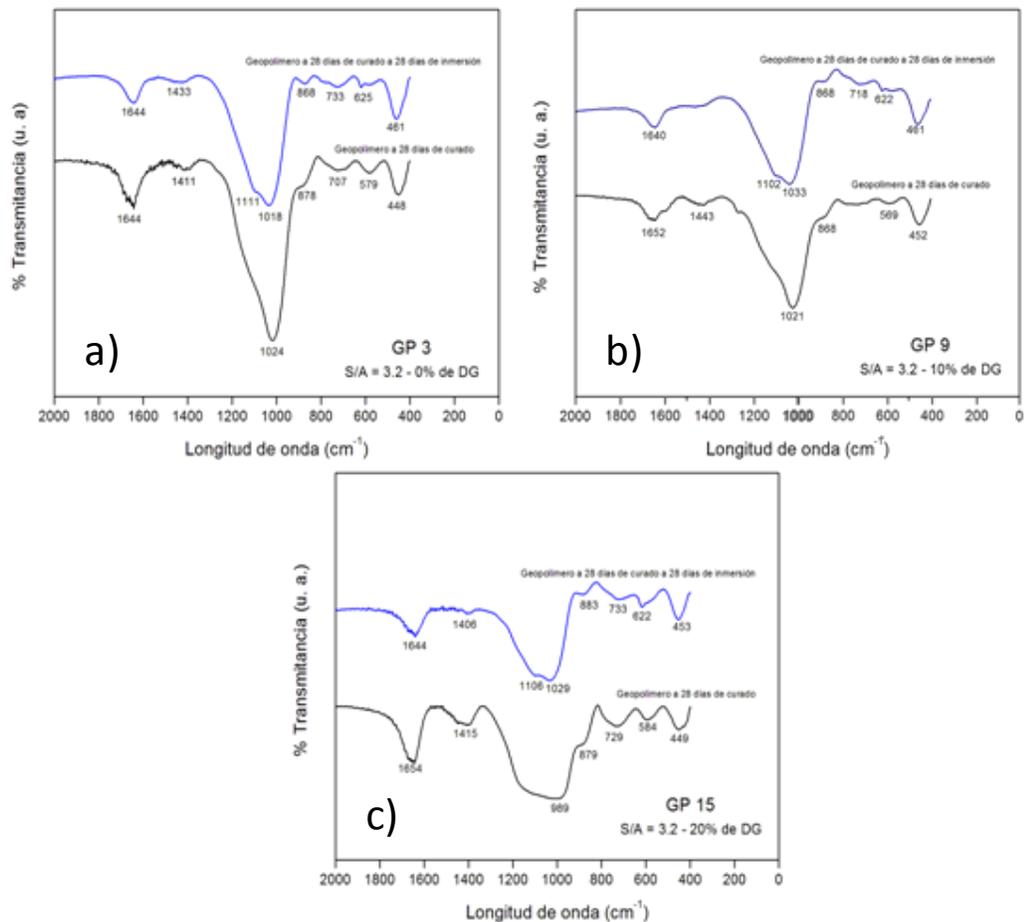


Figura 33. Espectros de FT-IR de GP atacados por sulfatos a 28 días de inmersión.

Cabe señalar que el geopolímero con 0% de DG a 28 días de inmersión (Figura 33 a) es el que presenta una menor alteración en cuanto a la intensidad de las bandas en su espectro de FT-IR comparado con el mismo geopolímero no atacado por sulfato, caso contrario a los geopolímeros con 10% y 20% de DG, que si presentan una mayor alteración, mostrando coherencia con lo observado en los patrones de DRX de los mismos.

4.3.2.4 Microscopia electrónica de barrido

Con la finalidad de corroborar los resultados obtenidos por las técnicas anteriormente mencionadas, los sistemas GP 3 (0% de DG) y GP 15 (20% de DG) con una relación S/A de 3.2 a 28 días de curado e inmersos en una solución de $MgSO_4$ al 5% por 28 días, fueron observados mediante MEB.

La Figura 34 muestra al sistema GP 3, donde se pueden notar la aparición de microgrietas en la matriz geopolimérica, debilitando de este modo la estructura. Esto concuerda con los resultados obtenidos mediante resistencia a la compresión, donde la resistencia disminuyó en alrededor de un 52% después de 28 días de inmersión.

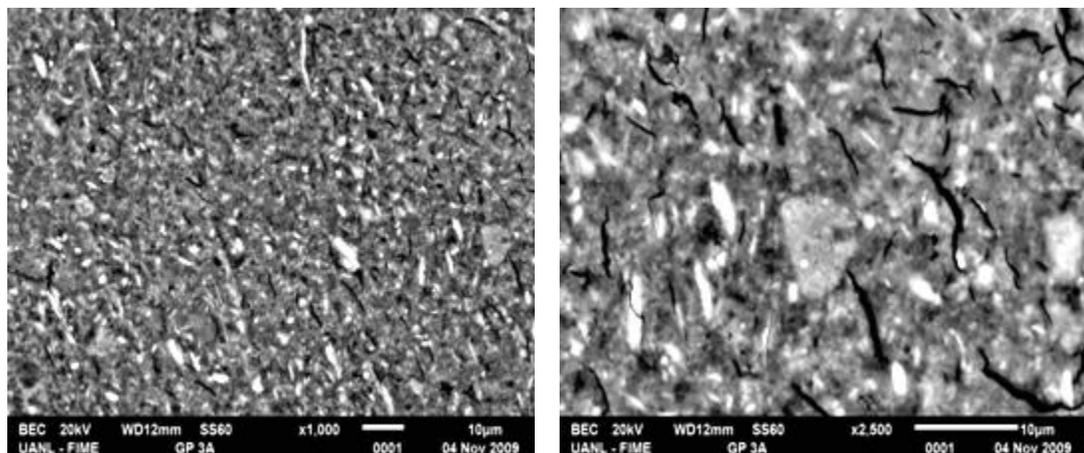


Figura 34. Microestructura del sistema GP 3 (S/A = 3.2 – 0% de DG) a 28 días de inmersión.

La formación de esas microgrietas, puede estar ligada con la formación de una sal en el material geopolimérico, ya que, la solución de sulfatos difundió a través de la porosidad presente en la matriz de las pastas geopoliméricas, provocando una interacción química.

La Figura 35 muestra al sistema GP 15, donde aparentemente existe una reducción en la cantidad de grietas, acompañada con el incremento en la porosidad y tamaño del poro, dentro de los cuales se encontraron embebidas partículas ricas en SiO_2 , posiblemente debido al intercambio iónico del Na con la solución de SO_4^{2-} y al alto contenido de DG en este sistema, lo que se traduce en una menor cantidad de SS que probablemente no sea suficiente para formar el gel que densifica la matriz. Esa lixiviación de partículas, provocó un debilitamiento en la estructura, disminuyendo de manera considerable el desempeño mecánico del sistema, este comportamiento fue discutido previamente.

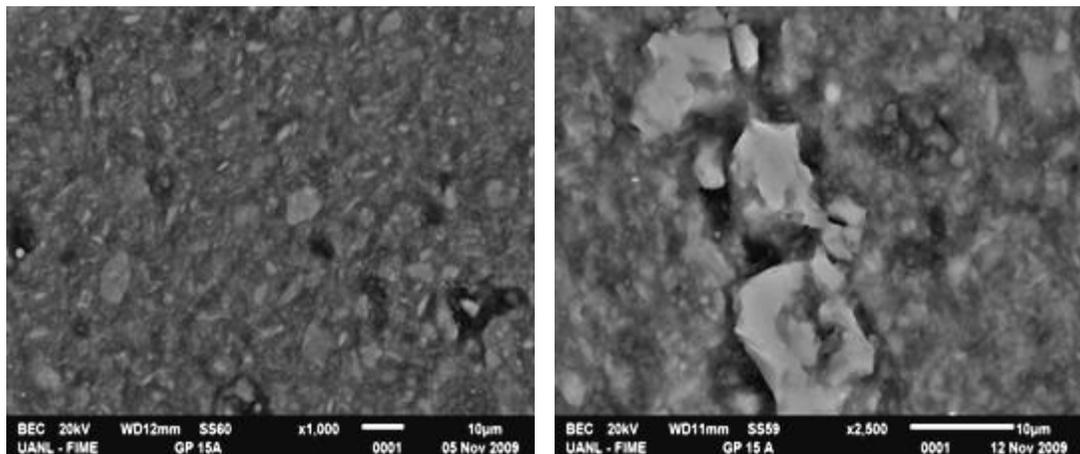


Figura 35. Microestructura del sistema GP 15 ($S/A = 3.2 - 20\%$ de DG) a 28 días de inmersión.

Además, en un estudio previo⁴⁰ de geopolímeros base MK atacados por SO_4^{2-} , se notó la formación de un gel de sílice de carácter amorfo, el cual precipitó superficialmente sobre el material, ocasionando ablandamiento superficial, por lo tanto, pérdidas considerables de resistencia mecánica.

- Mapeos elementales y microanálisis

La Figura 36 y Figura 37 muestran el mapeo químico a 2500X de los sistemas discutidos anteriormente. Se analizaron los elementos principales en el material geopolimérico, Si, Al y Na, además, se anexaron el S y Mg y se traslaparon con Si y Al para conocer la distribución de estos elementos en la microestructura de los geopolímeros y observar si el ataque por sulfatos es selectivo.

La Figura 36 presenta el mapeo correspondiente al sistema GP 3. Es posible notar como el S y Mg se distribuyen homogéneamente en la microestructura. Además se puede apreciar, la presencia de partículas de MK sin reaccionar, las cuales se observan como zonas ricas en Al.

La Tabla 17 muestra un promedio de los microanálisis realizados en 3 zonas de la matriz, mostrando los componentes principales del gel geopolimérico. La relación S/A obtenida para este sistema fue de 3.039, menor a la relación teórica de 3.2, lo cual puede ser debido a que: (a) hay un mayor número de partículas de MK sin reaccionar y (b) la interacción química con los sulfatos presentes en el medio.

En la Figura 37 se presenta el mapeo químico del sistema GP 15, donde se observa la distribución homogénea del S y Mg, sin áreas selectivas, lo que sugiere un ataque generalizado en la matriz. Es notoria también la presencia de partículas ricas en Si, lo que indica la lixiviación de SiO_2 en la matriz del geopolímero, debido a la fuerte interacción química que existe en este sistema con los sulfatos presentes en el medio. De esta forma se modifica notablemente la relación S/A teórica de 3.2 a una relación de 2.858, como se puede observar en la Tabla 18, que muestra un promedio de los microanálisis en 3 zonas de la matriz.

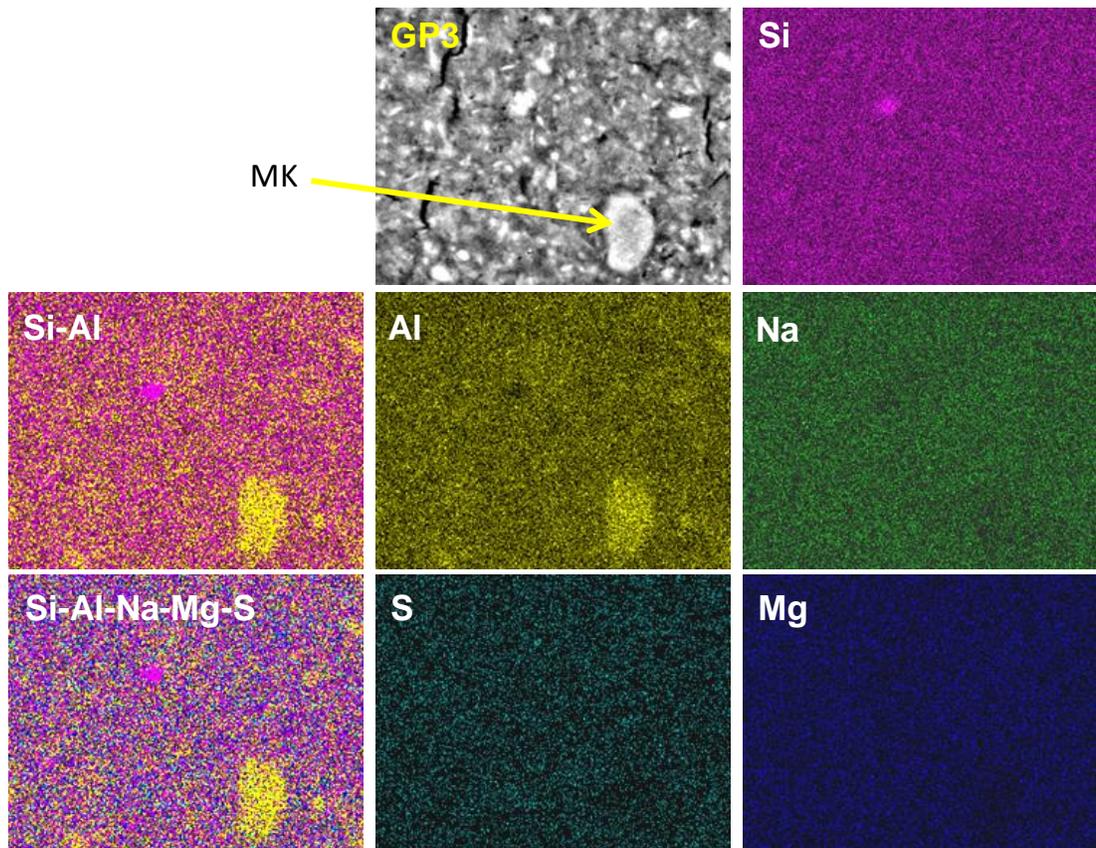


Figura 36. Mapeo químico de GP 3 (S/A = 3.2 – 0% de DG) a 28 días de inmersión en MgSO_4 5%.

Tabla 17. Microanálisis en matriz de GP3 a 28 días de inmersión.

GP 3 - S/A = 3.2 - 0% de DG a 28 días de inmersión en MgSO_4 5%		
Elemento	% Atómico	% de óxido
O	48.29	-
Na	6.04	8.141
Al	11.05	20.878
Si	29.66	63.45
K	0.21	0.252
Relación S/A = 3.039		

Además en el espectro FT-IR de este sistema (ver Figura 33 c) se observó la re-formación de caolinita, lo cual también afectó la relación S/A.

En los sistemas GP 3 y GP 15, la relación N/S se alteró con respecto a la teórica de 0.32, encontrándose en la matriz una relación de 0.11 y 0.13 respectivamente, lo que indica nuevamente que existe un intercambio iónico de Na^+ debido al ataque de los sulfatos.

En general, para ambos casos, se puede decir que el ataque por sulfatos se dio de manera homogénea en la matriz de los geopolímeros y no se lograron apreciar zonas con mayor ataque (aquellas que presentarían mayor concentración de los elementos S y Mg). Aún cuando el sistema GP 3 presentó microgrietas, el ataque por sulfatos fue más agresivo para el sistema GP 15, debido al mayor contenido de DG (20%) que está directamente ligado con la porosidad presente en la matriz antes de ser atacado (ver Figura 27, página 71).

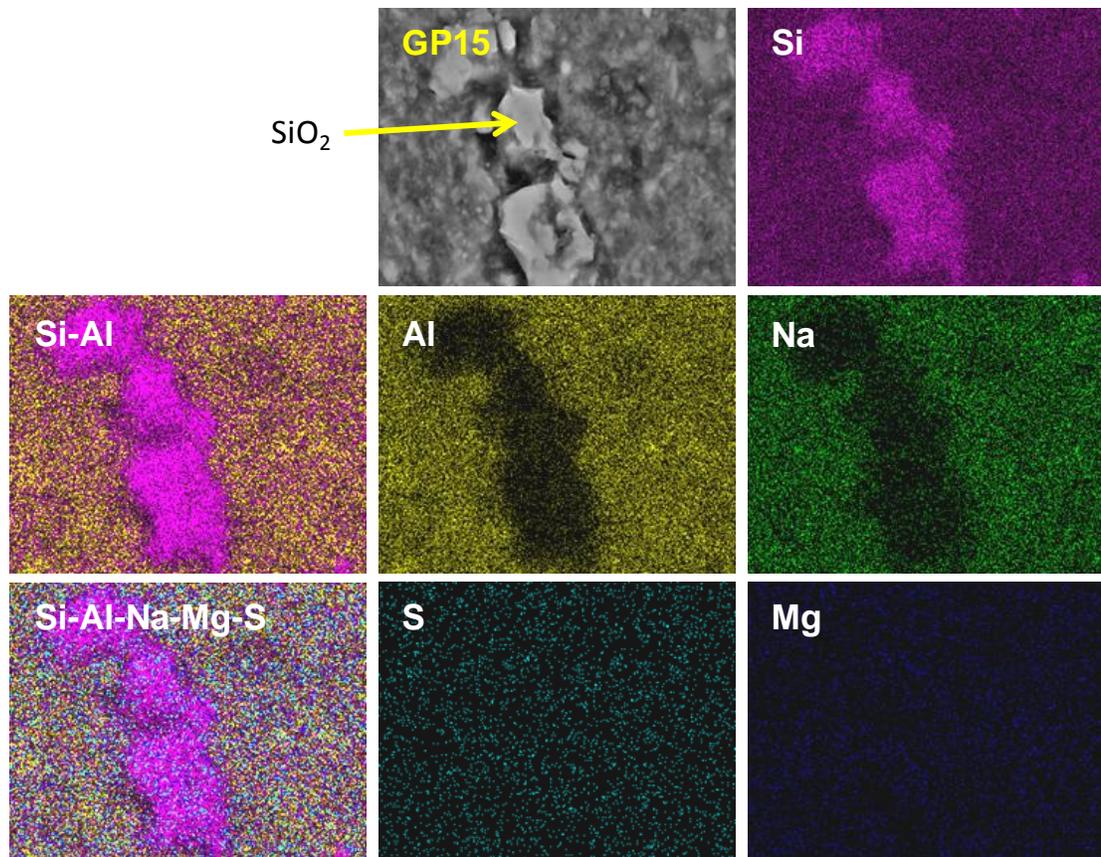


Figura 37. Mapeo químico de GP 15 (S/A = 3.2 – 20% de DG) a 28 días de inmersión en MgSO_4 5%.

Tabla 18. Microanálisis en matriz de GP15 a 28 días de inmersión.

GP 15 - S/A = 3.2 - 20% de DG a 28 días de inmersión en MgSO₄ 5%		
Elemento	% Atómico	% de óxido
O	48.59	-
Na	5.544	7.473
Al	11.55	23.676
Si	29.16	67.679
K	0.41	0.536
Relación S/A = 2.858		

4.3.3 Exposición de geopolímeros a altas temperaturas

4.3.3.1 Resistencia a la compresión

En esta sección se discuten los resultados de la resistencia a la compresión de los 15 sistemas geopoliméricos a 28 días de curado, sometidos a tratamiento térmico a 200, 400, 600 y 800°C por un periodo de dos horas. La Tabla 19 muestra los resultados de la resistencia a la compresión de cada uno de los sistemas a la respectiva temperatura de exposición, comparados con la resistencia a la compresión del geopolímero curado a 20 días sin ser expuesto a altas temperaturas. De modo gráfico los resultados se exhiben en la Figura 38. En general, en todos los sistemas se observa una disminución en la resistencia mecánica conforme aumenta la temperatura a la cual fueron sometidos, obteniéndose las resistencias más bajas a los 800°C. Cabe mencionar, que los sistemas GP 13, GP 14 y GP 15 (ver Figura 38 e), los cuales contienen 20% de DG, no pudieron ser ensayados después de ser sometidos a 800°C, debido a un agrietamiento extensivo.

En la Figura 39 se puede observar la evolución del sistema GP 15 después de ser sometido a cada una de las temperaturas mencionadas. En esta figura es posible notar que el daño principal causado por el ataque térmico, es el agrietamiento del material, lo cual puede ser ocasionado por la descomposición del gel geopolimérico.

La disminución de la resistencia a la compresión al aumentar la temperatura de exposición ha sido asociada anteriormente, a la formación de grietas. Cuando la estructura se somete a una elevada temperatura, superior a los 500°C, las moléculas de agua aumentan su movimiento, debido a la alta energía cinética que poseen, entonces ésta comienza a salir de la estructura como vapor, lo cual eleva la presión interna y el material se expande y se agrieta⁴⁰.

Tabla 19. Resistencia a la compresión de sistemas sometidos a ataque térmico a 200, 400, 600 y 800°C.

Temperatura (°C)	S/A = 2.8, N/S = 0.32 y H/N = 10	S/A = 3.0, N/S = 0.32 y H/N = 10	S/A = 3.2, N/S = 0.32 y H/N = 10
	0 % de DG - (MPa)		
	GP 1	GP 2	GP 3
Sin ataque	70.23	73.01	77.54
200	60.55	64.56	68.32
400	47.54	50.65	50.77
600	29.56	32.31	33.42
800	17.88	22.78	22.95
5 % de DG - (MPa)			
	GP 4	GP 5	GP 6
Sin ataque	69.43	69.86	74.32
200	59.43	63.28	65.83
400	45.33	48.12	49.02
600	23.44	25.88	26.55
800	17.11	18.34	19.01
10 % de DG - (MPa)			
	GP 7	GP 8	GP 9
Sin ataque	63.35	64.35	67.66
200	55.24	56.12	56.98
400	39.97	42.56	43.76
600	19.34	19.96	21.35
800	12.45	13.32	14.05
15 % de DG - (MPa)			
	GP 10	GP 11	GP 12
Sin ataque	62.35	63.45	64.89
200	42.01	43.97	45.21
400	35.23	36.73	38.26
600	11.98	13.24	13.89
800	6.34	7.62	7.98
20 % de DG - (MPa)			
	GP 13	GP 14	GP 15
Sin ataque	50.89	51.03	52.19
200	34.05	36.21	36.88
400	22.34	22.89	24.02
600	7.42	8.45	8.97
800	0	0	0

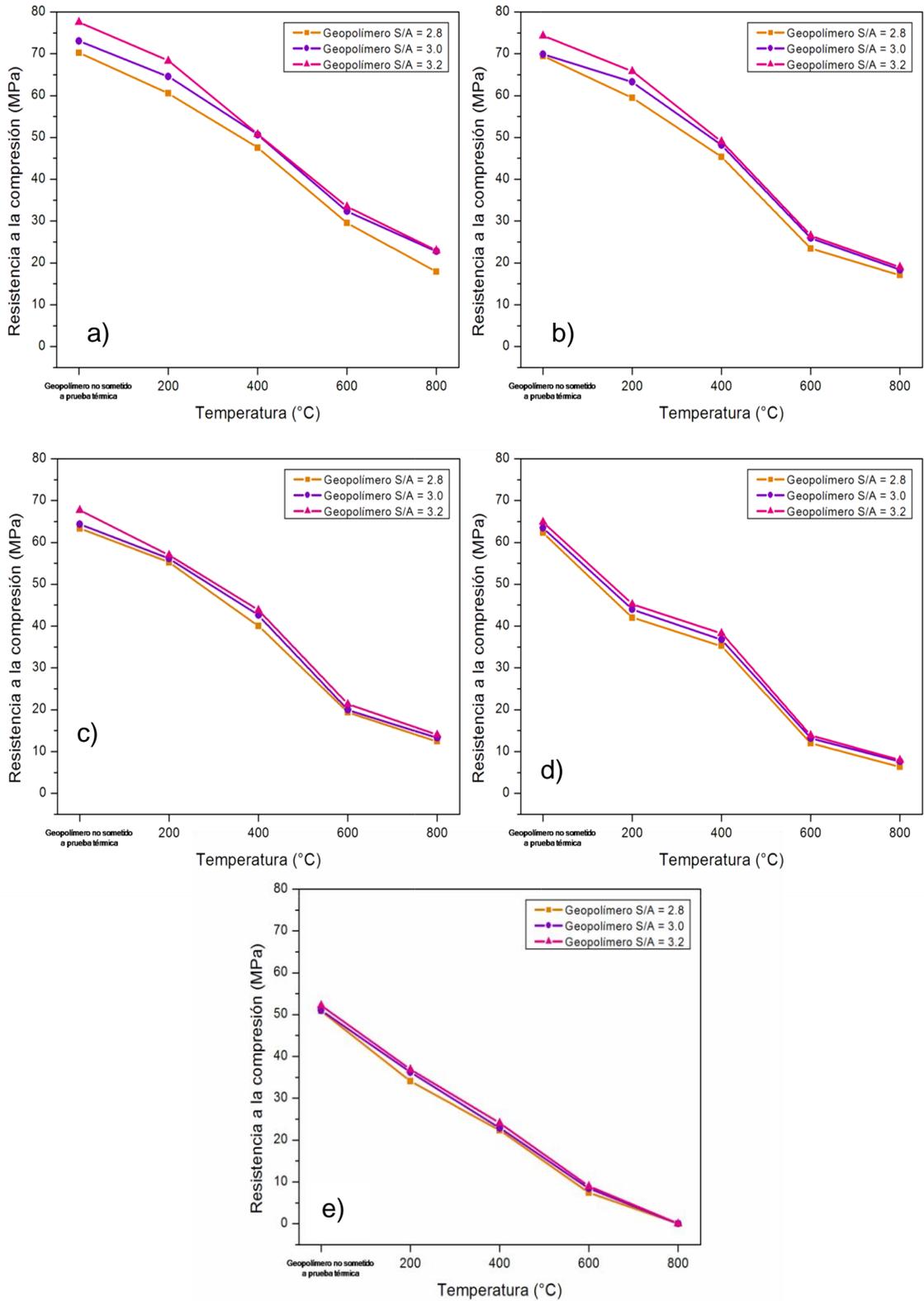


Figura 38. Resistencia a la compresión de GP con DG: a) 0%, b) 5%, c) 10%, d) 15% y e) 20%, después de ser expuestos a 200, 400, 600 y 800°C.

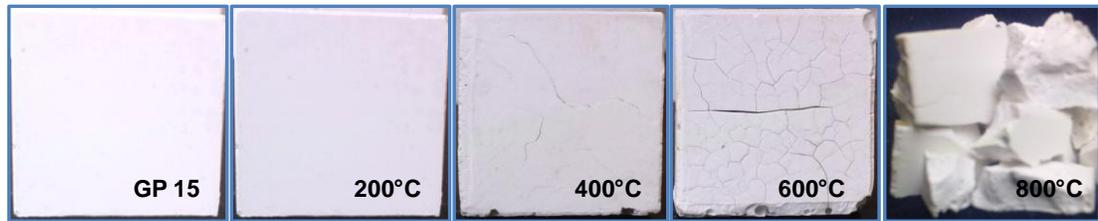


Figura 39. Sistema GP 15 expuesto a ataque térmico

Se aprecia también, en la Figura 38 a y b (sistemas con 0 y 5% de DG), que la relación S/A mayor, la que presentó resistencias a la compresión más altas, sigue siendo un factor determinante en el desempeño mecánico en el material, sin embargo, en los sistemas con 10%, 15% y 20% de DG, la relación S/A deja de ser tan relevante, resaltando la importancia del contenido de DG. Adicionalmente, es posible observar una caída de más del 50% en las resistencias mecánicas de todos los sistemas tratados térmicamente a 800°C y del 100% para los sistemas con 20% de DG.

Conforme aumenta el gradiente de temperatura, la caída en la resistencia a la compresión aumenta, disminuyendo en un menor porcentaje después de ser sometidas a 200°C, donde los geopolímeros con 0% y 20% de DG mostraron una reducción entre el 11.89% y 30.61%, respectivamente.

Sin embargo, a pesar de que la resistencia mecánica se vio notablemente afectada, los sistemas sometidos hasta 400°C obtuvieron resistencias a la compresión superiores a las del cemento Portland ordinario sin ser atacado térmicamente (~38MPa a 28 días de curado).

De manera general, se puede decir que la exposición a altas temperaturas afectó negativamente las resistencias a la compresión de los sistemas geopoliméricos bajo estudio. A mayor contenido de DG fue mayor la caída en resistencia mecánica de los geopolímeros, lo cual está directamente ligado a la presencia de defectos estructurales causados por su incorporación; dicho fenómeno fue previamente discutido.

4.3.3.2 Difracción de rayos X

Los resultados que se obtuvieron de la caracterización por DRX, de los sistemas GP 3, GP 9 y GP 15 curados a 28 días y sometidos a ataque térmico a 800°C durante dos horas, se muestran en la Figura 40 y son comparados con el patrón de DRX del geopolímero respectivo curado a 28 días a temperatura ambiente.

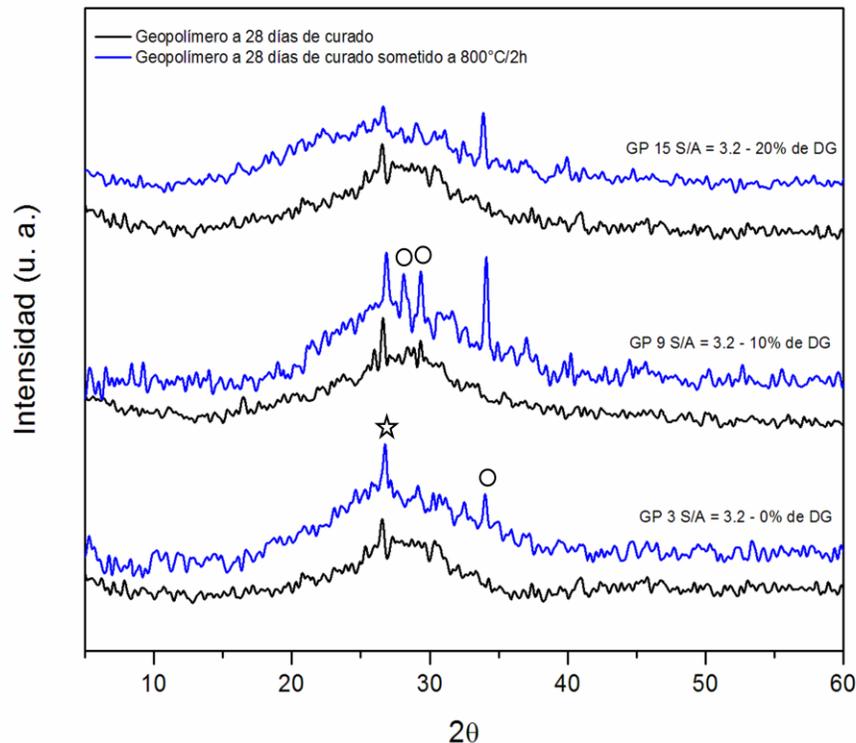


Figura 40. Patrones de DRX de geopolímeros sometidos a 800°C/2h.

Cuarzo (*) y caolinita (o)

En todos los difractogramas de los geopolímeros sometidos a 800°C se observa la remanencia de la reflexión característica del cuarzo y se intensificaron algunas reflexiones características de la caolinita, las cuales se aprecian de manera más intensa en el GP 9, en donde a partir de ese contenido de DG (10%) comenzó a ser despreciable la relación S/A como determinante en el desempeño mecánico. La literatura señala que la estructura geopolimérica posee una considerable estabilidad térmica y

muestra poca tendencia a cristalizarse a elevada temperatura⁷⁸, no obstante, cuando se somete a temperaturas superiores a los 500°C, es posible que surjan cambios estructurales de este tipo.

Se puede notar que el sistema GP 15, el cual posee un mayor contenido de DG (20%), sufrió un ensanchamiento en el halo amorfo, lo cual representa una modificación en su estructura.

Los resultados obtenidos señalan que a los 800°C, los geopolímeros sufren disturbios estructurales, de manera más notoria para aquellos que contienen alto contenido de DG, lo cual quedó de manifiesto en el desempeño mecánico discutido anteriormente.

4.3.3.3 Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier

Los espectros de las muestras previamente analizadas por DRX se presentan en la Figura 41, correspondientes a los sistemas geopoliméricos con una relación S/A de 3.2, con 0%, 10% y 20% de DG, etiquetados como GP 3, GP 9 y GP 15, respectivamente.

En general, se observa que en los espectros de todos los sistemas analizados, permanecieron las bandas típicas de los materiales geopoliméricos, sin embargo, se nota un aumento en la intensidad de la banda característica del Na_2CO_3 entre 1411cm^{-1} y 1464cm^{-1} , debido posiblemente a una carbonatación, seguramente promovida por la alta temperatura y el CO_2 del ambiente.

También se observó un corrimiento de la banda característica de los geopolímeros hacia valores donde se centra la correspondiente a la del MK base (1103cm^{-1}), esto se asocia a un cambio en la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ⁷⁹.

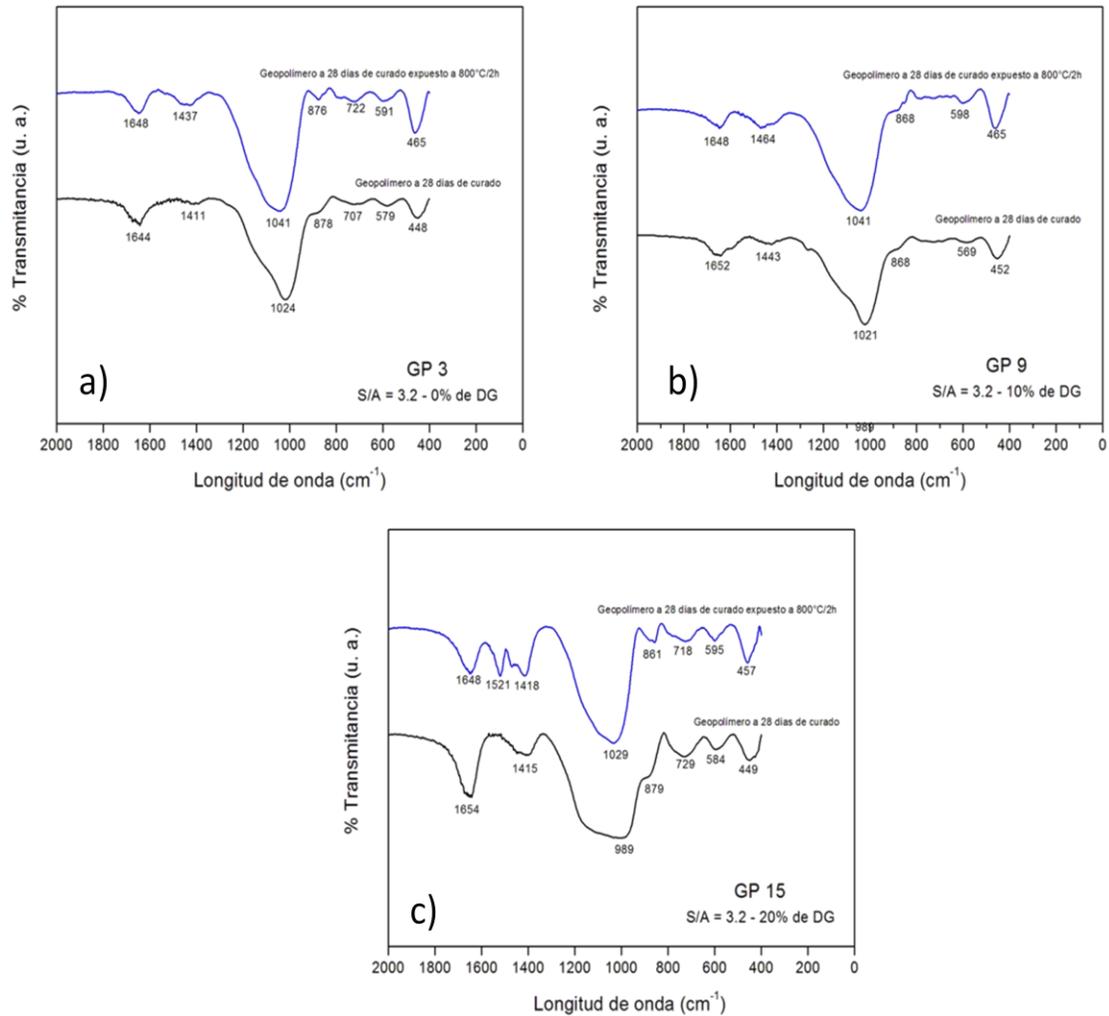


Figura 41. Espectros de FT-IR de geopolímeros a 28 días de curado expuestos a $800^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Se pudo notar también un aumento en la intensidad de la banda ubicada alrededor de los 457cm^{-1} – 465cm^{-1} , lo cual, como ya se mencionó anteriormente, algunos investigadores lo asocian con un aumento en la cristalinidad del material⁸⁰.

Aunado a esto, en el espectro de FT-IR del sistema GP 15 (ver Figura 41 c) aparece una banda a 1521cm^{-1} , lo cual, sugiere una recristalización del MK.

4.3.3.4 Microscopia electrónica de barrido

Los sistemas GP 3 (S/A = 3.2 y 0% DG) y GP 15 (S/A = 3.2 y 20% de DG) con 28 días de curado y sometidos a 800°C por un periodo de dos horas con 22.95MPa y 0MPa respectivamente, fueron observados por MEB. Las micrografías a 1000x y 2500x de cada uno de los sistemas se muestran en la Figura 42 y Figura 43.

En general, en ambos sistemas se observa una matriz densa y una gran cantidad de partículas de MK sin reaccionar. Además, para el sistema GP 15 (ver Figura 43) se pueden apreciar algunos cristales posiblemente de caolinita, lo que concuerda con lo observado en su espectro de FT-IR (ver Figura 41 c).

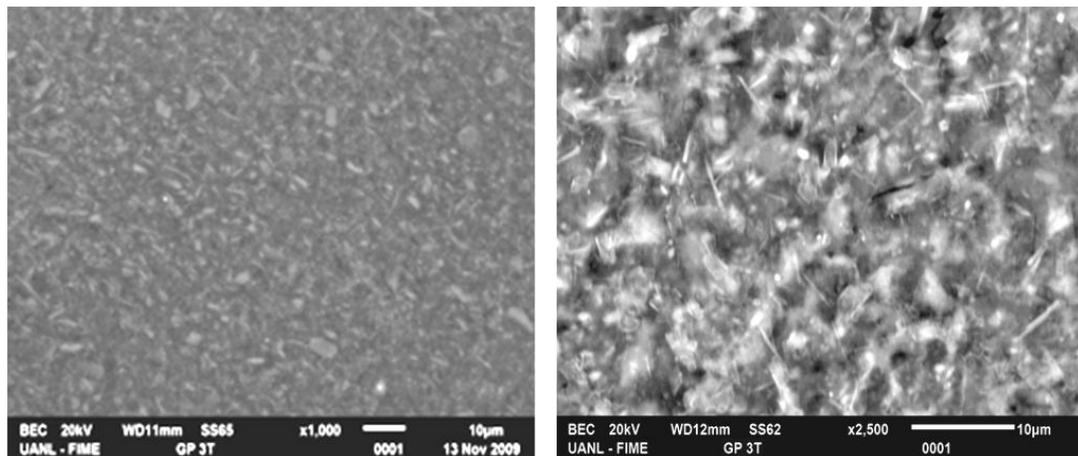


Figura 42. Microestructura del sistema GP 3 expuesto a 800°C por 2 horas.

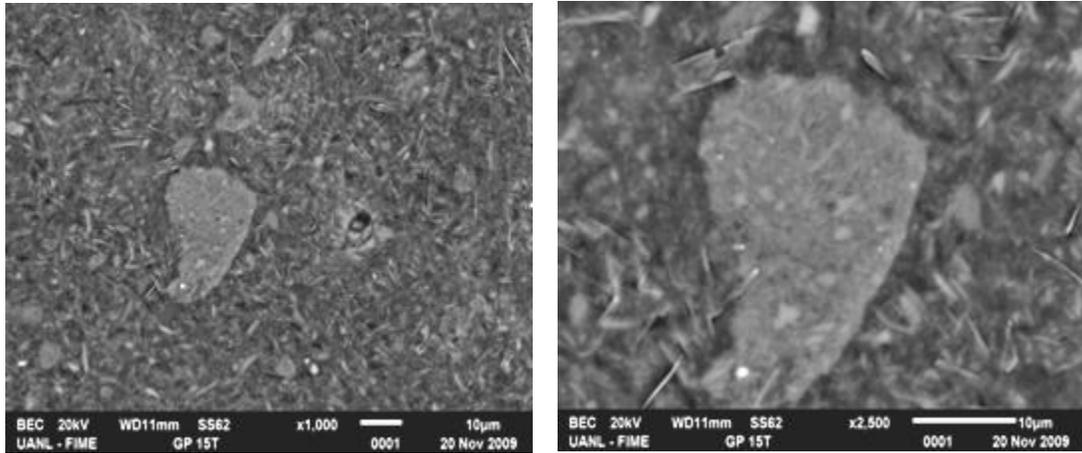


Figura 43. Microestructura del sistema GP 15 expuesto a 800°C por 2 horas.

Es posible que la alta temperatura a la que fue sometido el material geopolimérico haya promovido la recristalización de la caolinita. Algunos autores^{69,81} señalan que tiempos de reacción más largos y el aumento en la temperatura, promueven la formación de productos cristalinos. Además indican que un metacaolín activado con mayor concentración de silicatos que de hidróxidos favorece la formación de geopolímeros y de modo contrario, es decir, una activación con mayor concentración de hidróxidos favorece la formación de productos cristalinos. Para el caso del sistema GP 15, se observó la presencia de estos productos cristalinos (ver Figura 43), ya que, posee un alto contenido de DG (20%) que implica un menor contenido de SS y un mayor contenido de NaOH. Es importante señalar que dicha cristalización puede disminuir de forma importante la resistencia mecánica, ya que reduce la cantidad de gel geopolimérico que densifica la matriz, además de que esta caolinita posee una resistencia mecánica menor⁵.

Cabe mencionar, que la salida de agua, como ya se discutió anteriormente, puede generar defectos estructurales o intensificarlos, como grietas y poros, asociadas con la caída en las resistencias a la compresión, observado a nivel macroestructural en la Figura 39.

A pesar de que esta clase de defectos no se aprecian a 1000X y 2500X, en el sistema GP 15 a 500X, se puede observar el agrietamiento provocado por la pérdida de agua (ver Figura 44).

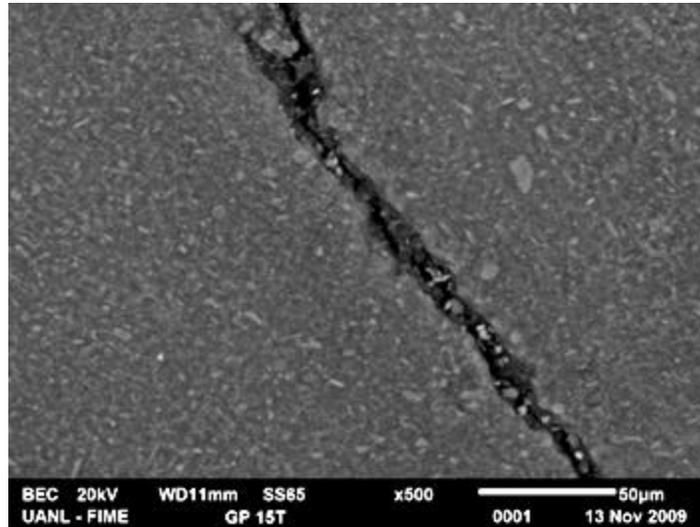


Figura 44. Agrietamiento en sistema GP 15 (S/A = 3.2 – 20% DG) sometido a 800°C/2h.

- Mapeo químico y microanálisis

La Figura 45 y la Figura 46 muestran los mapeos químicos correspondientes a los sistemas GP 3 y GP 15 expuestos a 800°C durante dos horas. El mapeo muestra los elementos principales presentes en la matriz geopolimérica, Si, Al, Na y K, y como se ha reportado en secciones anteriores, también se presenta un traslapamiento de los principales elementos (Si, Al y Na) para apreciar de una mejor manera la distribución de dichos elementos en el material.

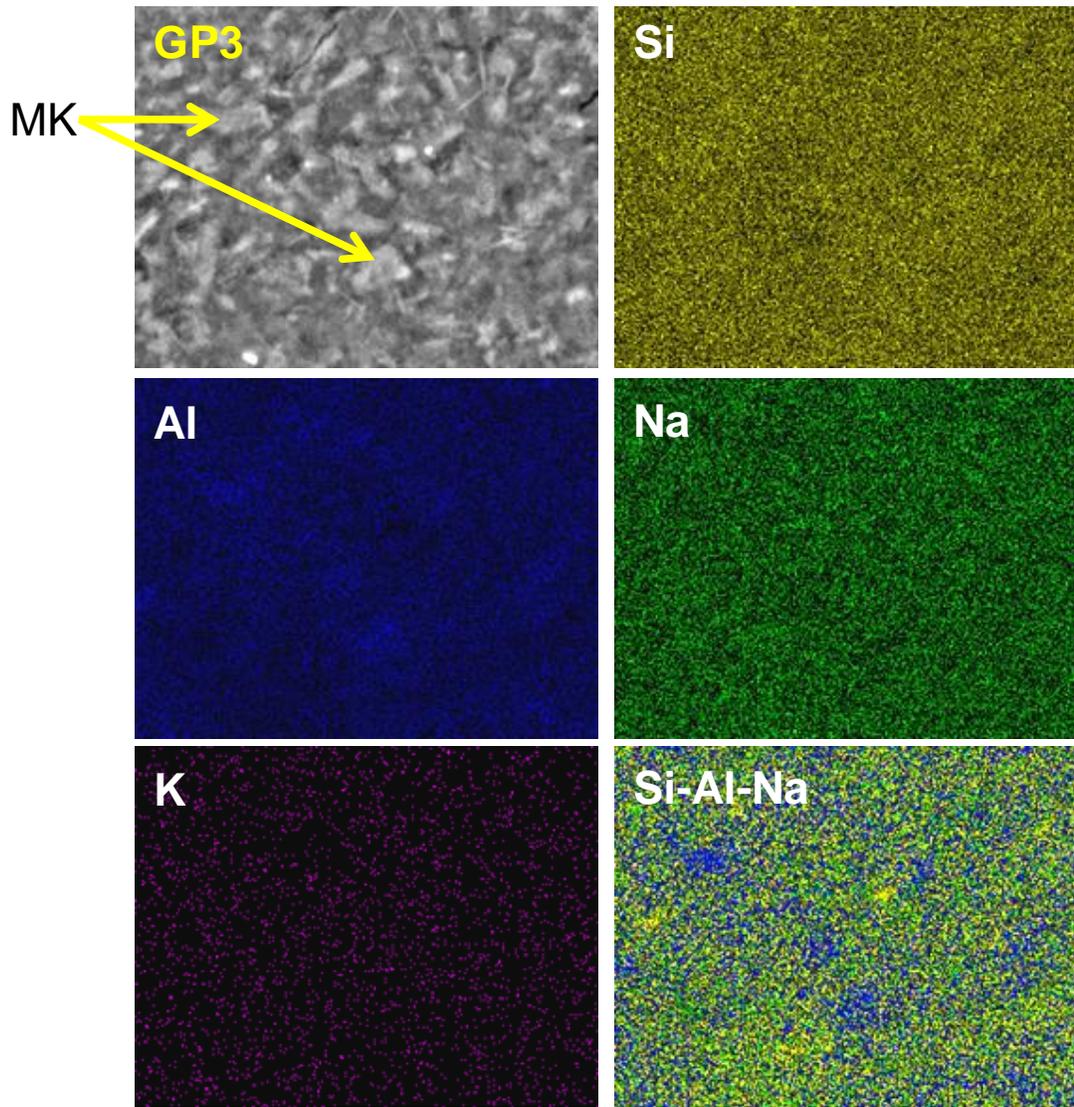


Figura 45. Mapeo químico de GP 3 (S/A = 3.2 – 0% de DG) a 28 días de curado expuesto a 800°C/2h.

Tabla 20. Microanálisis de GP 3 expuesto a 800°C/2h.

GP 3 - S/A = 3.2 - 0% de DG a 28 días de curado expuesto a 800°C		
Elemento	% Atómico	% de óxido
O	40.54	-
Na	8.45	9.746
Al	13.65	22.069
Si	37.1	67.915
K	0.26	0.268
Relación S/A = 3.077		

En la Figura 45, correspondiente al mapeo químico del sistema GP 3, se presenta una distribución homogénea de todos los elementos en la matriz, encontrando zonas ricas en Al distribuidas aleatoriamente, correspondientes al MK sin reaccionar. Debido a esto la relación molar S/A, resultado de los microanálisis en 3 regiones de la matriz, es de 3.077 (Tabla 20) para una composición nominal de 3.2. Cabe mencionar que el sistema GP 3 fue el que sufrió el menor daño comparado con el resto de los sistemas sometidos a 800°C, en cuando a desempeño mecánico se refiere.

En la Figura 46 se muestra el mapeo químico correspondiente al sistema GP 15 en donde se observa una zona relativamente grande, que resalta por su riqueza en Al, correspondiente al MK sin reaccionar. Debido a la presencia de MK sin reaccionar y en grandes proporciones, la relación S/A resultante de los microanálisis correspondientes es de 2.765, para una relación teórica de 3.2 (Tabla 21).

Además para los sistemas GP 3 y GP 15, la relación N/S obtenida es de 0.14 y 0.17 respectivamente, para una composición nominal de 0.32, debido a: (a) la posible formación de carbonato de sodio promovida por la elevada temperatura, lo cual se observó también por espectroscopia de FT-IR, y (b) la probable cristalización del MK.

Previamente al ataque térmico a 800°C, los sistemas GP 3 y GP 15 presentaban una relación N/S real de 0.26 y 0.30 respectivamente, la cual, como ya se explicó, se vio modificada después del ataque. Estas observaciones están directamente relacionadas con lo presentado en los resultados obtenidos por espectroscopia infrarroja por FT-IR mostrando un desplazamiento de la banda geopolimérica característica.

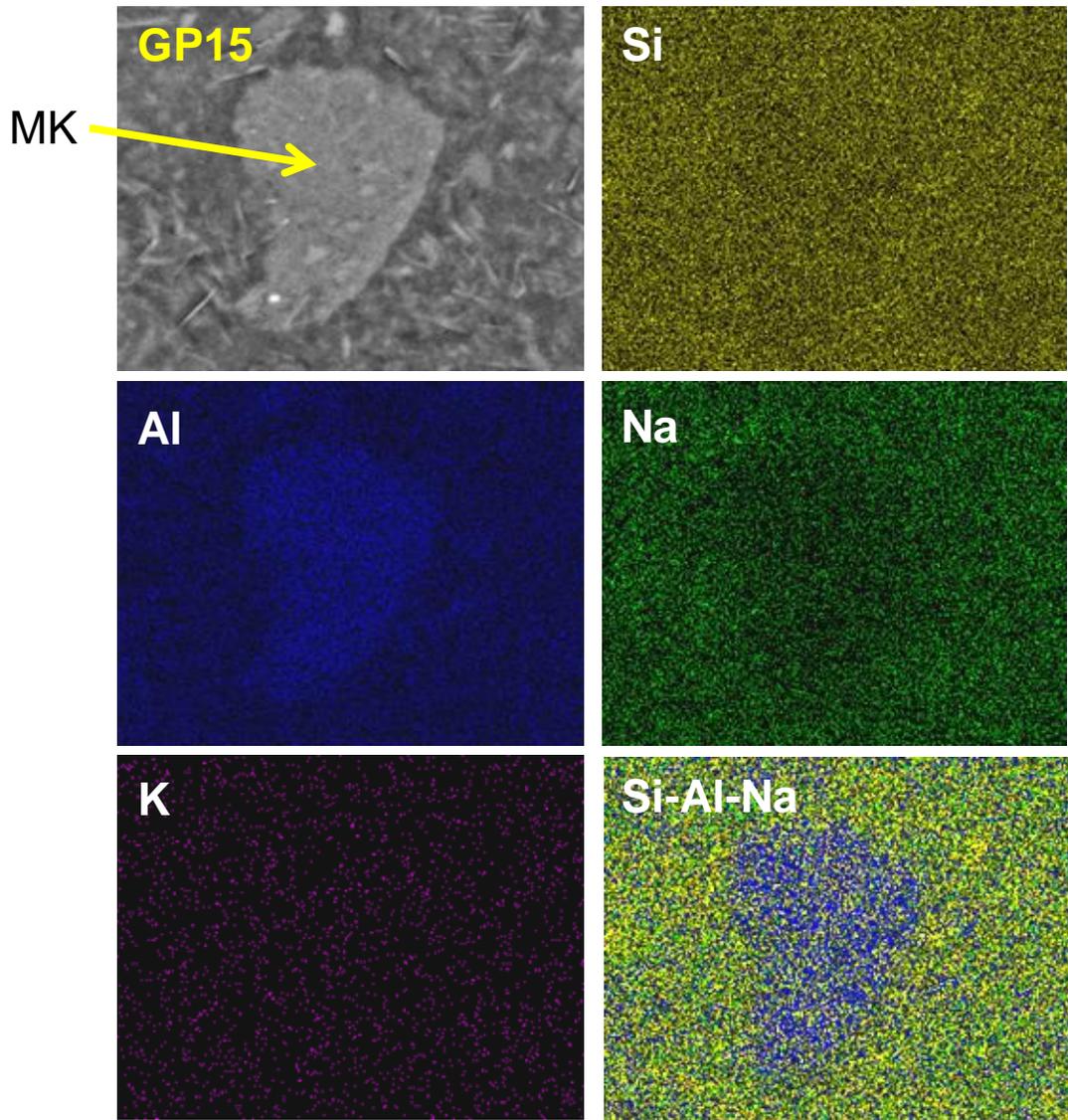


Figura 46. Mapeo químico de GP 15 (S/A = 3.2 – 20% de DG) a 28 días de curado expuesto a 800°C/2h.

Tabla 21. Microanálisis de GP 15 expuesto a 800°C/2h.

GP 15 - S/A = 3.2 - 20% de DG a 28 días de curado expuesto a 800°C		
Elemento	% Atómico	% de óxido
O	42.49	-
Na	9.28	11.172
Al	13.94	23.523
Si	34.05	65.057
K	0.23	0.247
Relación S/A = 2.765		

CAPÍTULO 5

5. Discusión General

A lo largo de este documento, se han analizado y discutido los resultados obtenidos a partir de la síntesis de geopolímeros base metacaolín y los efectos causados por la incorporación de distintos niveles de reemplazo de residuo geotérmico (0%, 5%, 10%, 15% y 20% de DG), además del ataque químico y exposición a elevadas temperaturas de los mismos.

En base a lo anterior, en esta sección se detalla una discusión relacionando los resultados obtenidos por las diversas técnicas y las variables utilizadas, analizando lo siguiente:

a) Síntesis de geopolímeros base metacaolín e incorporación de sílice geotérmica.

De manera general se observó que las condiciones de temperatura y tiempo del tratamiento de precurado, la composición química (S/A, N/S y H/N) y el contenido de residuo geotérmico empleados en este trabajo afectaron directamente la activación del MK.

Los resultados de resistencia a la compresión (sección 4.3.1.1) indicaron un desarrollo temprano de la resistencia para los sistemas con 0%, 5% y 10% de DG y para aquellos sistemas con 15% y 20% de DG se observa un aumento notable a edades posteriores. Además el contenido de sílice geotérmica afectó negativamente la resistencia a la compresión. Algunos autores⁶⁴ argumentan que se debe a que un mayor contenido de sílice activa, dificulta la formación del gel geopolimérico, por lo tanto, se produce un debilitamiento de la estructura. Se encontró también un aumento en la

porosidad de los sistemas mediante MEB. En la Figura 47 se pueden observar las microestructuras de los sistemas GP 3 (S/A = 3.2 – 0% DG) y del sistema GP 15 (S/A = 3.2 – 20% de DG), ambos sistemas poseen la misma composición química, sin embargo, este último posee un 20% de reemplazo de sílice geotérmica y se aprecia claramente el efecto de la incorporación del DG en el sistema y como este afecta la porosidad del mismo, aumentándola.

También conforme aumenta la relación molar S/A la resistencia a la compresión se ve favorecida, lo cual está estrechamente ligado al contenido de SS en los geopolímeros sintetizados, favoreciendo la formación del gel de sílice que ayuda a densificar la matriz.

A pesar de que al aumentar el contenido de DG disminuyó la resistencia a la compresión de las pastas fabricadas, es importante destacar que estas resistencias desarrolladas se encuentran por encima de las desarrolladas por un cemento Portland ordinario. Este comportamiento se presenta en la Figura 48 que muestra las resistencias a la compresión de los sistemas con 0, 5, 10, 15 y 20% de DG, correspondientes a las relaciones de S/A de 2.8, 3.0 y 3.2 a 28 días de curado, comparadas con un cemento Portland ordinario.

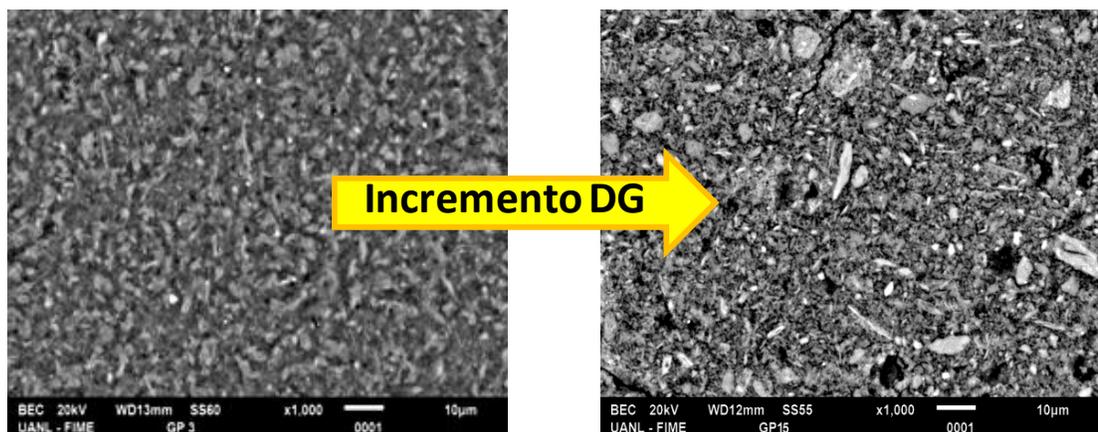


Figura 47. Desarrollo de la porosidad del sistema GP 3 (0% de DG) y del GP 15 (20% de DG).

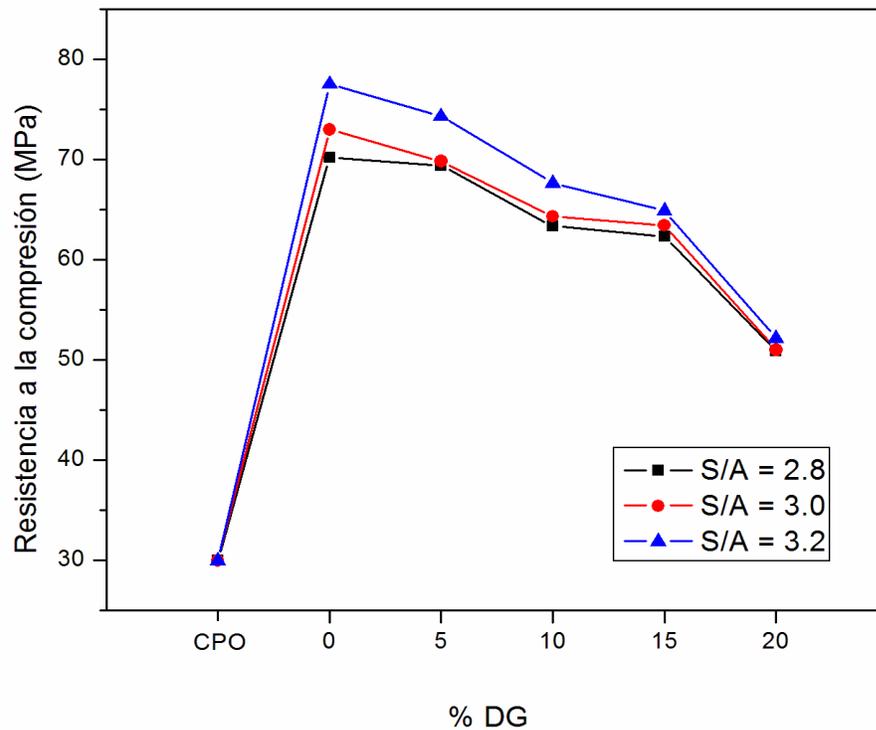


Figura 48. Resistencia a la compresión de GP con respecto al contenido de DG.

b) Resistencia química

Parte de este trabajo se concentró en estudiar la resistencia de los geopolímeros al ataque por sulfatos. Los resultados de resistencia a la compresión indicaron que al aumentar el tiempo de inmersión de las pastas geopoliméricas en la solución de MgSO_4 5% la estructura se debilita, provocando agrietamiento, y por lo tanto una disminución en el desempeño mecánico del material.

Además, la caracterización mediante DRX y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier mostraron la re-formación de caolinita, promovida, como algunos autores lo mencionan⁷⁶, por la absorción de agua, causando una rehidroxilación del MK. Este fenómeno es más pronunciado en aquellos sistemas que contienen un mayor contenido de DG, debido a que es posible que exista un intercambio iónico del Na^+ con el medio rico en SO_4^{2-} , limitando

la formación del gel geopolimérico y resultando en una mayor cantidad de MK sin reaccionar, éste último es susceptible a rehidroxilarse en el medio acuoso en el que se encuentra.

c) Resistencia térmica

Esta investigación se enfocó también en el estudio de la resistencia de los geopolímeros a la exposición a altas temperaturas (200, 400, 600 y 800°C durante 2 horas).

Se observó que al aumentar la temperatura a la cual se encontraron expuestas las pastas geopoliméricas, la resistencia a la compresión se vio afectada de forma negativa. Esto pudo deberse a una recristalización del MK, la cual se observó mediante DRX, o bien, por la formación de carbonato de sodio, promovida por la alta cantidad de Na^+ , el CO_2 disponible del ambiente y la alta temperatura. La intensificación de las bandas características del NaCO_3 en espectroscopia infrarroja por FT-IR mostró dicho fenómeno. Los sistemas que sufrieron una mayor afectación son aquellos con alto contenido de DG (20%) expuestos a 800°C durante 2 horas.

Es importante mencionar que a pesar de que la resistencia a la compresión disminuyó después de la exposición a altas temperaturas, muchos de los sistemas aún después del sometimiento a 600°C exhibieron resistencias a la compresión comparables con un cemento Portland ordinario que no ha sido expuesto a ningún tipo de ataque térmico, esto indica que estos nuevos materiales poseen una alta estabilidad térmica.

La Figura 49 muestra las microestructuras del sistema GP 3 (S/A = 3.2 – 0% de DG), el cual presentó la mayor resistencia a la compresión de todos los sistemas, antes y después de ser sometido al ataque térmico a 800°C y al ataque por sulfatos a 28 días de inmersión. Las observaciones generales indican que: (a) en la muestra atacada por sulfatos existen grietas que

causaron la pérdida en la resistencia mecánica y (b) en la que está atacada térmicamente hay una mayor cantidad de partículas de metacaolín posiblemente recristalizado.

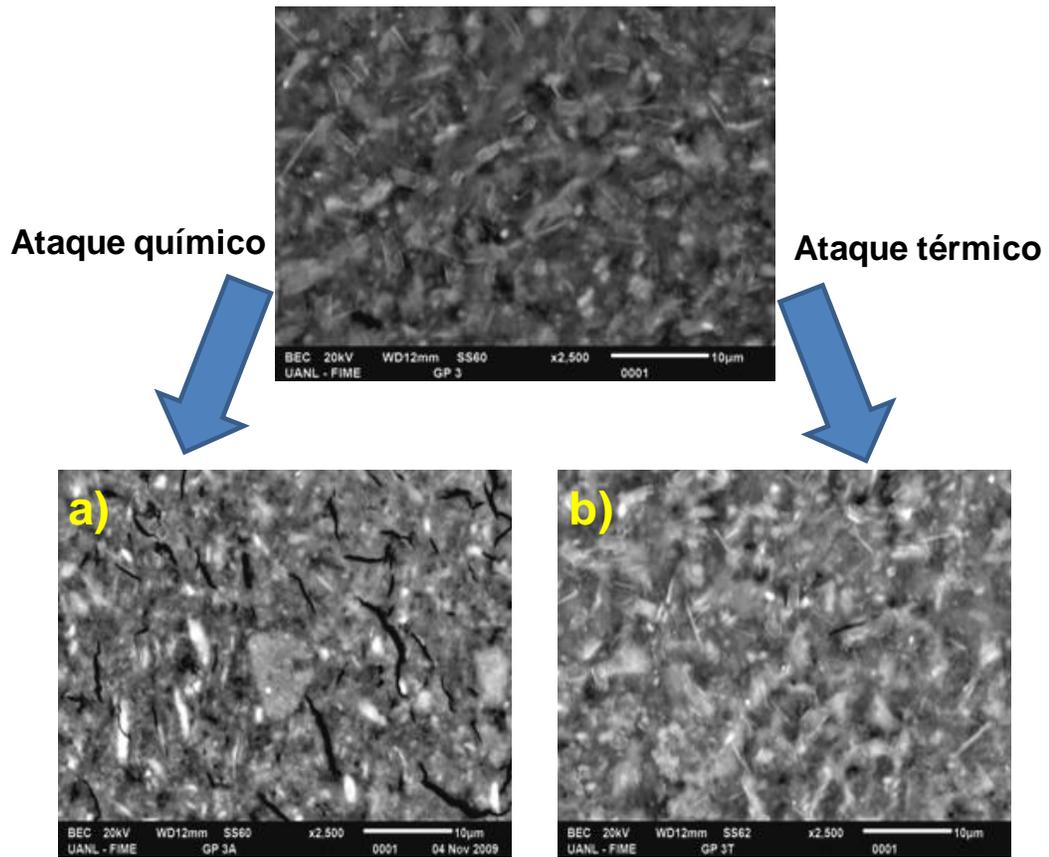


Figura 49. Sistema GP 3 ($S/A = 3.2 - 0\%$ de DG) después de: a) ataque químico a 28 días de inmersión y b) el ataque térmico a $800^{\circ}\text{C}/2\text{h}$.

CAPÍTULO 6

6. Conclusiones

- Es posible activar el metacaolín estudiado con una solución activadora conformada por la mezcla de silicato de sodio e hidróxido de sodio y la incorporación de sílice geotérmica hasta en un 20% en peso.
- La temperatura y el tiempo del tratamiento de precurado son parámetros que afectan directamente la activación del metacaolín, encontrando los mejores resultados a 60°C durante 2 horas.
- La estructura geopolimérica consiste principalmente en una mezcla de gel geopolimérico y gel de sílice.
- El desempeño mecánico de los geopolímeros está ligado estrechamente con la relación S/A, observando que conforme aumenta la relación S/A aumenta la resistencia a la compresión del sistema.
- La incorporación de sílice geotérmica redujo la resistencia a la compresión a edades tempranas. Todos los sistemas sintetizados presentaron una resistencia a la compresión superior a las del cemento Portland ordinario.
- Las mejores resistencias a la compresión fueron alcanzadas por aquellos geopolímeros con 0% de residuo geotérmico y una relación S/A de 3.2 (84MPa a 60 días de curado a temperatura ambiente).
- Los resultados de microscopía electrónica de barrido mostraron que el incremento en el contenido de la sílice geotérmica aumenta la porosidad del sistema, debido a una mayor demanda de agua de estos sistemas.
- El ataque por sulfatos de los sistemas geopoliméricos, redujo significativamente la resistencia a la compresión a los 28 días de

inmersión, especialmente en los geopolímeros con 20% de residuo geotérmico, observándose la aparición de microgrietas.

- Como muestran los resultados de difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja, en los sistemas inmersos a 28 días en una solución de MgSO_4 5%, se promovió la re-formación de caolinita.
- La exposición a altas temperaturas redujo la resistencia a la compresión. Los sistemas más afectados fueron aquellos con 20% de residuo geotérmico expuestos a 800°C , debido a la presencia de defectos estructurales, los cuales están asociados a fenómenos de expansión y contracción durante dicha exposición.
- Los resultados de difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja de los sistemas expuestos a 800°C exhiben una posible recristalización de la caolinita, especialmente en los sistema con 20% de residuo geotérmico y altos contenidos de NaOH.
- Tanto el ataque por sulfatos, como el ataque térmico a los sistemas geopoliméricos, provocaron alteraciones en las relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ de la matriz geopolimérica, de acuerdo con los análisis realizados mediante espectroscopia por dispersión de energía.
- Los geopolímeros sintetizados exhibieron resistencias a la compresión superiores a un cemento Portland, incluso, los sistemas geopoliméricos con 0, 5 y 10% de DG, atacados por sulfatos y expuestos a altas temperaturas durante 2 horas, presentaron resistencias mecánicas comparables con un cemento Portland ordinario.

Referencias

- ¹ S. Brunauer and L.E. Copeland. Scientific American, 1964
- ² www.semarnat.gob.mx
- ³ D. Hardjito, S. E. Wallah. "Brief Review of Development of Geopolymer Concrete". Invited Paper, George Hoff Symposium, American Concrete Institute. Las Vegas, USA, 2004.
- ⁴ R. Cioffi, L. Maffucci, L. Santoro. "Optimization of Geopolymer Synthesis by Calcination and Polycondensation of Kaolinitic Residue". Resources Conservation and Recycling. Vol. 40, 2003.
- ⁵ H. Xu, J. S.J. van Deventer. "Effect of Source Material on Geopolymerization". Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 42, 2003.
- ⁶ J. L. Provis and J. S. J. van Deventer. "Geopolymers. Structure, processing, properties and industrial applications". 1° Ed. ISBN: 978-1-85573-607-8, 2009.
- ⁷ A. Palomo, F. P. Glasser. "Chemically-bonded cementitious materials based on metakaolin". British Ceramic Transactions and Journal. Vol. 91, 1992.
- ⁸ C. A. Íñiguez-Sánchez, Tesis de Maestría. "Análisis de la solución de los poros en pastas de Cemento Pórtland Ordinario parcialmente reemplazado con desecho geotérmico". UANL, Noviembre 2008.
- ⁹ J. Lozano-Vargas, Tesis de Maestría, "Estudio de cementos compósitos parcialmente reemplazados con ceniza volante, escoria de alto horno y desecho geotérmico". UANL-ESIQUIE-IPN, Agosto 2009.
- ¹⁰ A. Hajimohammadi, J. Provis, S.J. van Deventer. "One-Part Geopolymer Mixes from Geothermal Silica and Sodium Aluminate". Ind. Eng. Chem. Res., 47 (23), 9396-9405, 2008.
- ¹¹ Patente: "Process for Using sludge from geothermal brine to make concrete and concrete composition", Número de patente: 4900360, Inventores: Olin D. Whitescarver, Indian Wells; Jonathan T. Kwan, Santa Maria; M. Kenneth Chan, Los Angeles; Daniel P. Hoyer, Palm Desert, California, USA.
- ¹² J.S.J. van Deventer, J.L. provis, P. Duxon, C.A. Rees, G. Lukey, "Characterization of geopolymer cements and concretes: Structure/property relations and commercial utilization". 12th International Congress on the Chemistry of Cement, 2007.
- ¹³ H. Rahier, B. Van Mele, M. Biesemans, J. Wastiels. "Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses Part I". J. Material Science. Vol. 31, 1996.
- ¹⁴ J. Davidovits. "Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials". Journal of Thermal Analysis. Vol. 37, p.p. 1633-1656, France, 1991.
- ¹⁵ W. K. Lee. PhD Thesis. "Solid-Gel Interactions in Geopolymers". Department of Chemical Engineering. The University of Melbourne, 2002.
- ¹⁶ J. Davidovits. "Synthesis of New High-Temperature Geo-Polymers for Reinforced Plastics/Composites", SPE PACTEC '79, Society of Plastic Engineers, Brookfield Center, USA 1979.
- ¹⁷ J. Davidovits. "Geopolymers: Man-Made Rock Geosynthesis and the Resulting Development of Very Early High Strength Cement". NASTS Award 1994, J. Materials Education, Vol. 16, France, 1994.
- ¹⁸ J. Davidovits. "Chemistry of Geopolymeric Systems, Terminology". Geopolymer '99. International Conference. France, 1999.
- ¹⁹ J. Davidovits. "Mineral Polymers and Methods of making them". U.S. Patent No. 4,349,386. 1982.
- ²⁰ O. Purdon. "The action of alkalis on blast-furnace slag". J. Soc. Chem. Ind. Trans. Commun. Vol. 59.1940. pp. 191-202.
- ²¹ W. K. Lee, J. S. J. van Deventer. "Use of Infrared Spectroscopy to Study Geopolymerization of Heterogeneous Amorphous Aluminosilicates". Langmuir. Vol. 19, 2003.

- ²² J. G. S. van Jaarsveld, J. S. J. van Deventer. "The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part II. Material and leaching characteristics". *Miner. Eng.* Vol. 12, 1999.
- ²³ J. G. S. van Jaarsveld, J. S. J. van Deventer. "Effect of Composition and Temperature on the properties of Fly Ash and Kaolinite-based Geopolymers". *Chemical Engineering Journal*. Vol. 89, 1997.
- ²⁴ 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". *International Journal Materials*. Vol. 2, 2002.
- ²⁵ A. Palomo, M. T. Blanco-Varela, F. Granizo, T. Vazquez, M. W. Grutzeck. "Chemical Stability of Cementitious Materials Based on Metakaolin". *Cem. Concr. Res.* Vol. 29, 1999.
- ²⁶ P. V. Krivenko, J. V. Skurchinskaya. "Fly Ash Containing Geocements". '91 Shanghai International Conference on the Utilization of Fly Ash and other Coal Combustion By-Products". 1991.
- ²⁷ H. Xu; J. S. J. van Deventer. "The Geopolymerization of Alumino-Silicate Minerals". *Int. J. Miner. Process.* Vol. 3, 2000.
- ²⁸ H. Xu; J. S. J. van Deventer. "Factors Affecting the Geopolymerization of Alkali-Feldspars". *Miner. Metall. Process.* Vol. 4, 2002.
- ²⁹ W. D. Callister Jr. "Materials Science and Engineering. An Introduction". Wiley International Edition. 7° Ed. ISBN 13: 9780471736967
- ³⁰ G. Kakali, T. Perraki, S. Tsvilis. "Thermal Treatment of Kaolin: The Effect of Mineralogy on the Pozzolanic Activity". *Applied Clay Science*. Vol. 20, 2001.
- ³¹ E. Rodríguez, R. Mejía, S. Bernal. "Efecto de los módulos $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ en las propiedades de sistemas geopoliméricos basados en un metacaolín". *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia* N.º 49, 2009.
- ³² L. Y. Gómez, J. I. Escalante, G. Mendoza. "Geothermal waste: An alternative replacement material of portland cement". *J. Mat. Sc.* Vol. 39, 2004.
- ³³ W. L. Bourcier, M. Lin, G. Nix. "Recovery of Minerals and Metals from Geothermal Fluids". SME Annual Meeting. Lawrence Livermore National Laboratory, 2003.
- ³⁴ B. de León-Malacara. Tesis de Maestría. "Efecto de la adición del desecho geotérmico con diferentes concentraciones de cloruros en morteros de cemento Pórtland". CINVESTAV Unidad Saltillo, 2007.
- ³⁵ A. Palomo, M. W. Grutzeck, M. T. Blanco. "Alkali-Activated Fly Ashes. A cement for future". *Cement and Concrete research*. Vol. 29, 1999.
- ³⁶ P. Duxon, G. C. Luckey, J. S. J. van Deventer. "Evolution of Gel Structure during Thermal Processing of Na-Geopolymer Gels". *Langmuir*. Vol. 22, 2006.
- ³⁷ 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.
- ³⁸ D. Hardjito, S. E. Wallah, D. M. J. Sumajouw. "Properties of Geopolymer Concrete with Fly Ash as Source Material: Effect of Mixture Composition". *International Conference on Recent Advances in Concrete Technology*, 2004.
- ³⁹ J. L. La Roza, S. Kwan, M. K. Grutzeck. "Zeolite Formation in Class F Fly Ash Blended Cement Pastes". *J. Am. Cer. Soc.* Vol. 75 (6), 1992.
- ⁴⁰ O. Burciaga-Díaz. Tesis de Maestría. "Polímeros inorgánicos base metacaolín: Resistencia química y térmica en función de la composición química". CINVESTAV Unidad Saltillo, 2007.
- ⁴¹ Sindhunata, J. S. J. van Deventer, G. C. Lukey, H. Xu. "Effect of Curing Temperature and Silicate Concentration on Fly-Ash-Based Geopolymerization". *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 45, 2006.
- ⁴² L. L. Hench.; J. K. West. "The Sol-Gel Processes". *Chem. Rev.* Vol. 90, 1990.
- ⁴³ J. G. C. Swanepoel, C. A. Strydom. "Utilization of Fly Ash in a Geopolimeric Material". *Applied Geochemistry*. Vol. 17, 2002.
- ⁴⁴ H. Xu, J. S. J. van Deventer, G. C. Lukey. "Effect of Alkali Metals on the Preferential Geopolymerization of Stilbite/Kaolinite Mixtures". *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 40, 2001.
- ⁴⁵ J. G. S. van Jaarsveld, 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.

-
- ⁴⁶ M. Rowles, B. O'Connor. "Chemical Optimization of the Compressive Strength of Aluminosilicate Geopolymers Synthesized by Sodium Silicate Activation of Metakaolinite". *J. Mat. Chem.* Vol. 13, 2003.
- ⁴⁷ A. Nishikawa. "Refractory Materials". Plibrico Japan Company. 1984.
- ⁴⁸ Subaer. PhD Thesis. "Influence of aggregate on the Microstructure of Geopolymer". Curtin University of Technology. Department of Applied Physics. 2004.
- ⁴⁹ J. Davidovits. "Environmentally Driven Geopolymer Cement Applications". Geopolymer 2002 Conference. Melbourne, Australia, 2002.
- ⁵⁰ K. Campos. Tesis de Maestría. "Compósitos de Ceniza Volante – Escoria de Alto Horno Activados por Alkalís, efecto de la relación ceniza:escoria, módulo del agente activante y concentración de Na_2O ". CINVESTAV Unidad Saltillo, 2005.
- ⁵¹ K. Liang Li, H. Guo-Hong, C. Jian. "Early Mechanical Property and Durability of Geopolymer". Geopolymer Green Chemistry and Sustainable Development Solutions. Edit. by Joseph Davidovits, Saint-Quentin France, 2005.
- ⁵² O. Burciaga. Tesis de licenciatura. "Investigación inicial de uso de caolín del estado de Zacatecas en la preparación de cerámicos a base de polímeros inorgánicos". Instituto Tecnológico de Zacatecas, 2004.
- ⁵³ D. Hardjito, S. E. Wallah, D. M. J. Sumajouw. "Factors Influencing the Compressive Strength of Fly Ash-Based Geopolymer Concrete". *Dimensi Teknik Sipil.* Vol. 8, 2004.
- ⁵⁴ T. Bakharev. "Durability of geopolymer materials in sodium and magnesium sulfate solutions". *Cement and Concrete Research.* 2004.
- ⁵⁵ T. Bakharev. "Resistance of geopolymer materials to acid attack". *Cement and Concrete Research.* Vol. 35, 2005.
- ⁵⁶ P. Duxon, G. C. Luckey, J. S. J. van Deventer. "The Effect of Alkali Metal Type and Silicate Concentration on the Thermal Stability of Geopolymers. Geopolymer Green Chemistry and Sustainable Development Solutions. Edit. by Joseph Davidovits, Saint-Quentin France, 2005.
- ⁵⁷ B. Varela, N. Privorotskaya. "The Use of Geopolymers as Concrete Coating for Fire Protection". Geopolymer Green Chemistry and Sustainable Development Solutions. Edit. by Joseph Davidovits, Saint-Quentin France, 2005.
- ⁵⁸ 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.
- ⁵⁹ D. J. Shanefield. "Organic Additives and Ceramic Processing", 2° Ed. Kluwer Academic Publishers, USA, 1996.
- ⁶⁰ M. De la Fuente, P. Elizondo, H. Castro, I. Sáenz, C. Vázquez. "Manual de Prácticas de Laboratorio de Química Analítica I". UANL, Edición 2007. ISBN 9789706944658.
- ⁶¹ J. Davidovits. "Early High-Strength Mineral Polymer". U. S. Patent. No. 4,509,985. 1985.
- ⁶² L. L. Cardona-Hernández. Tesis de maestría: "Efecto de la temperatura de curado y la adición de aditivos superplastificantes sobre las propiedades mecánicas de metacaolín químicamente activado", CINVESTAV Unidad Saltillo, 2008.
- ⁶³ ASTM (2004). "Standard Test Method for Compressive Strength for hydraulic cement mortars". ASTM designation C109-04.
- ⁶⁴ W. K. W. Lee, J. S. J. Van Deventer. "Effects of anions on the formation of aluminosilicate gel in geopolymers". *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 41, 2002.
- ⁶⁵ R. Cioffi, L. Maffucci, L. Santero. "Optimization of geopolymer synthesis by calcinations and polycondensation of a kaolinitic residue". *Resou. Conserv. Recyc.* Vol. 40, 2003.
- ⁶⁶ G. García-Martínez. Tesis de Maestría. "Materiales Geopoliméricos de Ceniza Volante Activados con Silicato de Sodio e Hidróxido de Sodio". CINVESTAV Unidad Saltillo, 2006.
- ⁶⁷ J.W. Phair, J.D. Smith, J.S.J. Van Deventer. "Characteristics of aluminosilicate hydrogels related to commercial 'Geopolymers'". *Materials Letters.* Vol. 57, 2003.
- ⁶⁸ L. Weng, K. Sagoe-Crentsil, T. Brown. "Speciation and hydrolysis kinetics of aluminates in inorganic polymer systems" *International Conference Proceedings of Geopolymer.* Melbourne, Australia, 2002.
- ⁶⁹ J. L. Provis, G. C. Lukey, J. S. J. Van Deventer. "Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results". *Chem. Mater.* Vol. 17, 2005.

-
- ⁷⁰ 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.
- ⁷¹ A. Palomo, F.P. Glasser. "Chemically-bonded cementitious materials based on metakaolin". *Brit. Cer. Trans. J.* Vol. 91, 1992.
- ⁷² S. Yang, A. Navrotsky, B. L. Phillips. "In situ calorimetric, structural, and compositional study of zeolite synthesis in the system $5.15\text{Na}_2\text{O}-1.00\text{Al}_2\text{O}_3-3.28\text{SiO}_2-165\text{H}_2\text{O}$." *J. Phys. Chem. B.* Vol. 104, 2000.
- ⁷³ P. De Silva, K.Sagoe-Crenstil. "Medium-term phase stability of $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ geopolymer systems". *Cem. Concr. Res.* Vol 38, 2008.
- ⁷⁴ W. K. W. Lee, J. S. J. van Deventer. "The effects of inorganic salt contamination on the strength and durability of geopolymers". *Coll. Surf. A.* Vol. 211, 2002.
- ⁷⁵ R.K. Iller, *The Colloid Chemistry of Silica and Silicates*, Cornell Univ. Press, Ithaca, NY, 1955.
- ⁷⁶ P. J. Sánchez Soto, M. Jiménez. "Effect of Dry Grinding on the Structural Changes of Kaolinite Powders". *J. Am. Ceramic. Soc.* Vol. 83, 2000.
- ⁷⁷ P. Elizondo-Martínez, B. Nájera-Martínez, C. Rodríguez, L. Blanco. "Modificación de superficie activa de electrodos con complejo de base de Schiff". Ingenierías UANL, 2006.
- ⁷⁸ J. D. MacKenzie. "What are these things called Geopolymers? A Physicochemical Perspective". *Advances in Ceramic Matrix Composites IX*. Edited by N. P. Bansal. Published by the Amer. Ceram. Soc. Ceramic Transactions. Vol. 153, 2003.
- ⁷⁹ P. Duxson, G. C. Lukey, J. S. J. Van Deventer. "Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 1 – Physical evolution". *J. Non-Crys. Sol.* Vol. 352, 2006.
- ⁸⁰ P. De Silva, K. Sagoe-Crenstil. "Medium-term phase stability of $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ geopolymer systems". *Cem. Concr. Res.* Vol 38, 2008.
- ⁸¹ N. Benharrats, M. Belbachir, A. P. Legrand, J. B. D'Espinose de la Caillerie, *Clay Miner.* 2003.