UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

# FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



SÍNTESIS DE ZEOLITA LTA POR EL MÉTODO SOL-GEL Y SU DESEMPEÑO EN UN GEOPOLÍMERO A BASE DE METACAOLÍN MEDIANTE PRUEBAS NO DESTRUCTIVAS Y MICROESTRUCTURALES.

Por

# YESSICA NOEMI HERNÁNDEZ ALEJANDRE

Como requisito parcial para obtener el Grado de MAESTRÍA EN CIENCIAS con

orientación en materiales de construcción

Julio, 2021

## UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

## FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



"Síntesis de zeolita LTA por el método sol-gel y su desempeño en un Geopolímero a base de Metacaolín mediante pruebas no destructivas y microestructurales"

Por:

Ing. Yessica Noemi Hernández Alejandre

# Como requisito parcial para obtener el Grado de MAESTRÍA EN CIENCIAS con orientación en materiales de construcción

Director de Tesis:

Codirección de Tesis:

Dra. Dulce María Cruz Moreno

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

SÍNTESIS DE ZEOLITA LTA POR EL MÉTODO SOL-GEL Y SU DESEMPEÑO EN UN GEOPOLÍMERO A BASE DE METACAOLÍN MEDIANTE PRUEBAS NO DESTRUCTIVAS Y MICROESTRUCTURALES

Aprobación de la Tesis

Dr. Ismael Flores Vivián

Presidente Director de tesis, adscrito a la FIC - UANL

Dra. Dulce María Cruz Moreno

Secretaria Evaluadora adscrita a la FIC - UANL

Dr. Francisco González Diaz

Vocal Evaluador externo a la UANL

Dr. Gerardo del Jesús Fajardo San Miguel

Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación

#### AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Civil e Instituto de Ingeniería Civil, por las facilidades otorgadas para la realización de este proyecto de investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico proporcionado.

Al Dr. Ismael Flores Vivián, mi director de tesis, por el apoyo y tiempo brindado en el proyecto. Por su gran amistad, apoyo y consejos durante mi formación académica.

A el Laboratorio de Investigación de Materiales de Construcción, de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León y al personal que labora en él.

Y también a los recursos brindados de los proyectos CONACYT CLAVE: CB 2017-2018 / A1-S-24552, PAICYT IT1348-20.

DEDICATORIA

A MI MADRE POR SU GRAN VALENTIA, INTELIGENCIA, AMOR Y APOYO...

### TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	22
1.1 Planteamiento del Problema	25
1.2 Justificación, Hipótesis, Objetivos	26
1.2.1 Justificación	26
1.2.2 Hipótesis	27
1.2.3 Objetivo General	28
1.2.3.1 Objetivos específicos	
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	30
2.1 Cementantes Activados Alcalinamente	30
2.2 Geopolímeros	31
2.2.1 Temperatura de curado	
2.3 Metacaolín	
2.4 Activador Alcalino	
2.4.1 Efecto de la molaridad del Hidróxido de Sodio	
2.4.2 Adición de Silicato de Sodio en el Activador Alcalino	

2.4.3 Relaciones molares de los activadores	40
2.5 Zeolitas	41
2.6 Proceso Sol-Gel	42
2.7 Control y desempeño del geopolímero mediante pruebas no d	estructivas
	46
2.7.1 Sortividad (Permeabilidad capilar)	46
2.7.2 Resistividad eléctrica	47
2.7.3 Pulso ultrasónico	49
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	51
3.1 Etapa 1: Materiales y Caracterización	51
3.1.1. Metacaolín (MK)	51
3.1.2. Componentes del activador alcalino	52
3.1.3. Zeolita natural (ZN)	52
3.1.4. Aluminato de sodio (NaO2: Al2O3: 3H2O)	53
3.1.5. Metasilicato de sodio (Na2SiO3: 5 H2O)	53
3.2 Etapa 2: Síntesis de Zeolita LTA	53

3.2.1 Síntesis de Zeolita LTA Referencia54
3.2.2 Síntesis de Zeolitas LTA con modificaciones en su síntesis 57
3.3 Etapa 3: Determinación de los parámetros de dispersión para su uso y caracterización
3.4 Etapa 4: Geopolímeros 58
3.4.1. Procedimiento empleado para la síntesis de los geopolímeros 59
3.4.1.1. Sortividad (Permeabilidad Capilar)61
3.4.1.2. Resistividad Eléctrica 62
3.4.1.3 Pulso Ultrasónico63
3.4.2. Caracterización Microestructural64
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN
4.1. Caracterización de Materiales65
4.1.1. Metacaolín 65
4.1.2. Zeolita Natural (ZN)69
4.1.3. Síntesis Zeolita LTA Referencia73
4.1.4. Síntesis Zeolita LTA 5

4.1.5. Síntesis Zeolita LTA 6	82
4.1.6. Síntesis Zeolita LTA 7	85
4.1.7. Síntesis Zeolita LTA 8	88
4.1.8. Síntesis Zeolita LTA 9	91
4.1.9. Síntesis Zeolita LTA 10	
4.1.10. Síntesis Zeolita LTA 11	
4.1.11. Síntesis Zeolita LTA 12	
4.1.12. Síntesis Zeolita LTA 13	102
4.1.13. Síntesis Zeolita LTA 14	105
4.1.14. Elección de Zeolitas sintetizadas de interés	108
4.2. Sorptividad y análisis microestructural	109
4.2.1 Análisis Microestructural	113
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	127
CAPÍTULO 6. TRABAJO A FUTURO Y RECOMENDACIONES	129
CAPÍTULO 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	130

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Criterios de riesgo de corrosión a partir de la resistividad eléctrica (NMX-C-514-	
ONNCCE)	48
Tabla 2. Tipo y composición química de Zeolita sintetizada	54
Tabla 3. Matriz experimental de síntesis de zeolitas LTA.	57
Tabla 4. Matriz experimental de geopolímeros	59
Tabla 5. Composición química del precursor	66
Tabla 6. Análisis FRX Zeolita Natural	69
Tabla 7. Análisis DLS Zeolita Natural	71
Tabla 8. Análisis FRX Zeolita LTA	74
Tabla 9. Análisis DLS Zeolita LTA de Referencia	75
Tabla 10. Análisis DLS Zeolita LTA 5	80
Tabla 11. Análisis DLS Zeolita LTA 6	83
Tabla 12. Análisis DLS Zeolita LTA 7	86
Tabla 13. Análisis DLS Zeolita LTA 8	89
Tabla 14. Análisis DLS Zeolita LTA 9	92
Tabla 15. Análisis DLS Zeolita LTA 10	94
Tabla 16. Análisis DLS Zeolita LTA 11.	97

Tabla 17. Análisis DLS Zeolita LTA 12	100
Tabla 18. Análisis DLS Zeolita LTA 13	103
Tabla 19. Análisis DLS Zeolita LTA 14	106
Tabla 20. Coeficientes de Absorción Capilar, según NMX-C-529	109
Tabla 21. Índice de Absorción Capilar	111

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Tipos de geopolímeros basados en unidades siloxo (Si-O) [18]	32
Figura 2. Diagrama de activación alcalina del geopolímero de MK [20]	34
Figura 3. Estructura del caolín [24]	37
Figura 4. Zeolita LTA sintetizada y tratada térmicamente a) 450 °C, b) 500 °C, c) 550 °C d)	
patrón SAED de la fase cristalina de zeolita LTA.	44
Figura 5. Diagrama de flujo de síntesis de zeolita LTA.	56
Figura 6.Distribución de tamaño de partícula del precursor	65
Figura 7. Difractograma de rayos X del precursor	67
Figura 8. Micrografía por barrido electrónico del precursor, amplificación x4000	68
Figura 9. Espectro FT-IR del precursor, en transmitancia	69
Figura 10. Difractograma de rayos X de la Zeolita Natural, tipo Clinoptilolita	70
Figura 11. Análisis DLS Zeolita Natural	71
Figura 12. Micrografías (SEM) Zeolita Natural. a) x500, b) x1000, c) x2000, d) x4000	72
Figura 13. Espectro FT-IR de la Zeolita Natural, en transmitancia	73
Figura 14. Difractograma de rayos X de la Zeolita LTA de Referencia.	75
Figura 15. Análisis DLS Zeolita LTA de referencia	76

Figura 16. I	Micrografías (SEM) Zeolita LTA Referencia. a) x500, b) x1000, c) x2000, d) x4000.	77
Figura 17. I	Micrografías (SEM) Zeolita LTA Referencia Dispersada	77
Figura 18. I	Espectro FT-IR Zeolita LTA Referencia	79
Figura 19. l	Difractograma de rayos X de la Zeolita LTA 5	80
Figura 20. /	Análisis DLS Zeolita LTA 5	81
Figura 21. I	Micrografías (SEM) de Zeolita LTA 5. a) x500, b) x1000, c) x2000, d) x4000	82
Figura 22. l	Difractograma de rayos X de la Zeolita LTA 6	83
Figura 23. /	Análisis DLS Zeolita LTA 6	84
Figura 24. I	Micrografías (SEM) de Zeolita LTA 6. a) x500, b) x1000, c) x2000, d) x4000	85
Figura 25. I	Difractograma de rayos X de la Zeolita LTA 7	86
Figura 26. /	Análisis DLS Zeolita LTA 7	87
Figura 27. I	Micrografías (SEM) de Zeolita LTA 7. a) x500, b) x1000, c) x2000, d) x4000	88
Figura 28. I	Difractograma de rayos X de la Zeolita LTA 8	89
Figura 29. /	Análisis DLS Zeolita LTA 8	90
Figura 30. I	Micrografías (SEM) de Zeolita LTA 8. a) x500, b) x1000, c) x2000, d) x4000	90
Figura 31. I	Difractograma de rayos X de la Zeolita LTA 9	91
Figura 32. /	Análisis DLS Zeolita LTA 9	92
Figura 33. I	Micrografías (SEM) de Zeolita LTA 9. a) x500, b) x1000, c) x2000, d) x4000	93

Figura 34. Difractograma de rayos X de la Zeolita LTA 1094
Figura 35. Análisis DLS Zeolita LTA 1095
Figura 36. Micrografías (SEM) de Zeolita LTA 10. a) x500, b) x1000, c) x2000, d) x400096
Figura 37. Difractograma de rayos X de la Zeolita LTA 1197
Figura 38. Análisis DLS Zeolita LTA 11
Figura 39. Micrografías (SEM) de Zeolita LTA 11. a) x500, b) x1000, c) x2000, d) x4000
Figura 40. Difractograma de rayos X de la Zeolita LTA 12 100
Figura 41. Análisis DLS Zeolita LTA 12 101
Figura 42. Micrografías (SEM) de Zeolita LTA 12. a) x500, b) x1000, c) x2000, d) x4000 102
Figura 43. Difractograma de rayos X de la Zeolita LTA 13 103
Figura 44. Análisis DLS Zeolita LTA 13 104
Figura 45. Micrografías (SEM) de Zeolita LTA 13. a) x500, b) x1000, c) x2000, d) x4000 105
Figura 46. Difractograma de rayos X de la Zeolita LTA 14 106
Figura 47. Análisis DLS Zeolita LTA 14 107
Figura 48. Micrografías (SEM) de Zeolita LTA 14. a) x500, b) x1000, c) x2000, d) x4000 108
Figura 49. Coeficiente de Absorción Capilar, según NMX-C-529 110
Figura 50. Índice de Absorción Capilar 111
Figura 51. Difractograma de rayos X de Mezcla de Referencia a edades evaluadas

Figura 52. Análisis FTIR mezcla MR11	15
Figura 53. Difractograma de rayos X de Mezcla GZN a edades evaluadas11	17
Figura 54. Análisis FTIR mezcla GZN11	18
Figura 55. Difractograma de rayos X de Mezcla GR1 a edades evaluadas11	19
Figura 56. Análisis FTIR mezcla GR112	20
Figura 57. Difractograma de rayos X de Mezcla G5 a edades evaluadas	21
Figura 58. Análisis FTIR mezcla G5 12	22
Figura 59. Difractograma de rayos X de Mezcla G13 a edades evaluadas	23
Figura 60. Análisis FTIR mezcla G1312	24
Figura 61. Difractograma de rayos X de Mezcla G14 a edades evaluadas	25
Figura 62.Análisis FTIR mezcla G14	26

LISTA DE SIMBOLOS

## NOMENCLATURA

#### RESUMEN

La industria de la construcción es una de las principales actividades económicas del país y del mundo, dada su importancia requiere de estudios, que ayuden a modificar las formas convencionales de construcción y materiales empleados. Uno de los aspectos que ha tenido interés en las últimas décadas es el efecto ambiental que genera esta industria. Por tales motivos se han hecho propuestas y análisis del uso de diferentes materiales cementantes alternativos al cemento portland (CP). Se sabe que los cementantes alternativos, pueden reducir las emisiones de CO<sub>2</sub>, y a su vez también pueden tener propiedades mejoradas en comparación con el CP ordinario. Estas propiedades están, en gran parte, determinadas por la composición mineralógica del cementante, así como por la cinética de reacción durante el proceso hidratación; además del tiempo y condiciones de curado.

Los geopolímeros son materiales inorgánicos que están ganando interés en distintas disciplinas; dentro de la construcción, en las últimas décadas se ha estudiado su resistencia mecánica y desempeño a condiciones adversas. Por otro lado, algunos de los materiales empleados en la sustitución del concreto convencional, necesitan ser mejorados añadiendo distintos materiales que puedan cambiar su desempeño físico y mecánico. Tal es el caso del uso de aditivos que cambien la química de la matriz, u otros que funcionen como filler.

Para este trabajo de investigación se realiza la síntesis de zeolitas tipo LTA mediante el proceso sol-gel. Las zeolitas se caracterizan por tener una morfología

cubica cristalina y octaédrica respectivamente, sus tamaños rondan entre una y dos micras, se busca obtener tamaños de partícula nanométricos ya que algunas investigaciones han demostrado que cuanto más pequeño es el tamaño de partícula y mayor el contenido amorfo, se genera un mejor desempeño, de esta manera las zeolitas actúan mediante el fenómeno de nucleación en una matriz geopolimérica a base de metacaolín (MK), reduciendo la porosidad e incrementando su desempeño microestructural, ya que algunos autores señalan que su presencia en geopolímeros genera una estructura más compacta.

Firma del director de tesis

Flores Vivian

Dr. Ismael Flores Vivián

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

El concreto, además de ser el material más usado en la construcción, actualmente es el segundo material con más consumo después del agua. Su alta demanda se debe a la abundancia de los materiales para su fabricación, bajo costo, versatilidad y adaptabilidad ya que permite crear varios tipos de estructuras [1]. La fabricación de concreto tradicionalmente implica el uso de cemento portland (CP), el cual se prevé que alcanzará una producción de 4.8 GTon para el año 2050 [2]. Lo anterior implica una alta demanda, que lleva consigo efectos ambientales negativos ya que se ha demostrado que la producción de CP es una fuente importante de emisiones de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Durante el proceso de fabricación del Clinker para el CP se lleva a cabo la descarbonatación del carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>), generando 0.55 Ton de CO<sub>2</sub> por cada 1 Ton de CP. Por otro lado, se requiere la quema de combustibles de carbono, lo cual genera adicionalmente 0.40 Ton; es decir, 1 Ton de CP produce 0.95 Ton de CO<sub>2</sub> [3]. La producción del CP, considerando el consumo de combustibles, aporta el 8% de las emisiones globales de CO<sub>2</sub> [4] [5].

La disminución del Clinker en la industria de la construcción ha sido una prioridad en los últimos años, para la reducción de emisiones de CO<sub>2</sub>. Por lo cual se ha implementado la sustitución parcial del Clinker por otros materiales durante la elaboración de CP, así como el uso de cementantes alternativos [6]. Una de estas alternativas son los cementantes activados alcalinamente, los cuales han causado interés debido a su comportamiento mecánico, durabilidad y bajo impacto ambiental. Se ha estimado que la sustitución del CP en concreto por cementantes activados alcalinamente puede reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> más del 80% [7] [8].

Los "geopolímeros" son materiales aluminosilicatos alcalinos amorfos o cementos activados con álcalis [7] [8]. Los geopolímeros activados alcalinamente, los cuales tienen bajos contenidos de calcio en el sistema, se obtienen de la mezcla de un precursor sólido o fuente de aluminosilicatos, un activador alcalino (hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, entre otros) y agua [3]. El concreto geopolimérico se puede producir a base de precursores de materiales aluminosilicatos como cenizas volantes (FA), metacaolín (MK), escorias (SG), cenizas de cascarilla de arroz (RHA), cenizas de madera con alto contenido de calcio (HCWA), entre otros. Estos precursores se activan y endurecen al ser expuestos a una solución alcalina. Por lo tanto, la eficiencia en la producción del cementante geopolimérico depende en gran medida de los activadores, así como de los materiales aluminosilicatos o precursores utilizados [8] [9]. Los productos de la reacción son geles de tipo R-A-S-H, (R = Na + o K + ) yque esencialmente consiste en una unidad repetitiva del monómero sialato (-Si-O-AI-O-) [10].

Dado lo anterior, se propone para este estudio la fabricación de un cementante geopolimérico a base de metacaolín; el cual será modificado con nanopartículas de zeolitas sintetizadas por el método sol-gel, con el fin de mejorar las propiedades mecánicas y microestructurales del geopolímero. Esta investigación estará enfocada en la síntesis de una zeolita LTA tipo "A" utilizando como

precursores hidróxido de sodio (NaOH), aluminato de sodio (NaO<sub>2</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 3 H<sub>2</sub>O) y metasilicato de sodio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>: 5 H<sub>2</sub>O).

El uso del método sol-gel ha sido utilizado en otras investigaciones por su fácil procesamiento y disponibilidad de los equipos empleados. Por otro lado, se estudiarán los efectos de la variación de la relación Si/Al, en dos tipos de zeolitas, la sintetizada y la natural de tipo clinoptilolita, comparando los resultados. Se sabe que la relación Si/Al profuce diferentes tipos de estructuras zeolíticas, tamaños de partícula y área superficial. Los resultados obtenidos serán verificados con la técnica de dispersión de luz dinámica, donde se verificará la estabilidad en la dispersión de las zeolitas en soluciones de agua mediante el análisis de potencial zeta y tamaño de partícula, también se estudiarán mediante técnicas como SEM/EDS, DRX y FTIR para ver su morfología, sus fases mineralógicas y moleculares, etc. Por otro lado, se estudiará el efecto de la incorporación de las zeolitas sintetizadas y una zeolita natural, en la matriz geopolimérica a base de metacaolín evaluando su permeabilidad capilar (Sorptividad). Se espera que las zeolitas sintetizadas puedan densificar la matriz, mejorando las propiedades microestructurales del geopolímero, dando lugar a un cementante alternativo de alto desempeño.

#### 1.1 Planteamiento del Problema

El cambio climático es una amenaza importante para el futuro de la sociedad y el medio ambiente. Es causado principalmente por aumentos en las concentraciones de los tres principales gases de efecto invernadero: dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>) y óxido nitroso (N<sub>2</sub>O). Con respecto al CO<sub>2</sub>, la estrecha relación entre el cambio climático y el aumento de los niveles atmosféricos de este gas ha sido ampliamente debatida en los últimos años. Las emisiones de fuente puntual de CO<sub>2</sub> de procesos industrializados como la generación de energía y la producción de cemento explican gran parte de este aumento. La industria del cemento portland es particularmente uno de los principales emisores de CO<sub>2</sub>, debido a su proceso de Clinkerización, que consiste en la elaboración del Clinker donde se requiere de grandes cantidades de materias primas (principalmente rocas carbonatadas, especialmente la piedra caliza) y el uso de combustibles para alcanzar altas temperaturas. Lo anterior genera grandes emisiones de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y emisiones potencialmente significativas de óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>), compuestos orgánicos volátiles de carbono, mercurio y algunos otros metales [11]. El continuo agotamiento de la capa de ozono y el problema del calentamiento global han aumentado la conciencia de las industrias de la construcción sobre el uso de materiales de construcción sustentables. Por otro lado, el CP no es el material adecuado para todo tipo de proyectos, ya que ante entornos agresivos no presenta las propiedades requeridas, lo que pudiera ocasionar problemas de durabilidad en estructuras. Por lo cual se propuso la evaluación de un geopolímero a base de MK, con un remplazo parcial de cuatro zeolitas sintéticas y una natural.

#### 1.2 Justificación, Hipótesis, Objetivos

#### 1.2.1 Justificación

Los cementantes geopoliméricos han adquirido cierto interés ya que, en relación con el CP, reduce el consumo de energía y las emisiones de gases de efecto invernadero utilizada para su producción. Existen varios cementantes alternativos, entre ellos destacan el aluminato de calcio, de sulfoaluminato de calcio, activados alcalinamente y supersulfatados [7]. Se ha estimado que la sustitución del CP en concretos, por cementantes activados alcalinamente puede reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> en más del 80% [7] [8]. En este contexto, los geopolímeros han comenzado a ganar una atención significativa por parte de los investigadores y profesionales de la construcción. Lo anterior, debido a su ventaja en el uso de residuos de subproductos para reemplazar el CP y reducir la emisión de gases de efecto invernadero durante su producción [9]. Además, también poseen mejores propiedades mecánicas y durabilidad en comparación con el concreto convencional [3].

Esta investigación está enfocada en la generación de un cementante alternativo, a base de MK; el cual proviene del caolín, es un material arcilloso de alta disponibilidad. El caolín al ser calcinado a temperaturas inferiores al CP (1450 °C) [12], las cuales rondan entre los 600°C – 900°C [13], genera una disminución de emisiones de CO<sub>2</sub> y al no ser un subproducto industrial tiene mayor control en su composición. Como retos científicos se contempla la síntesis de la zeolita LTA, realizando modificaciones en su proceso de síntesis para conseguir la disminución del tamaño de partícula, así como lograr un estado amorfo, también se tiene la evaluación del comportamiento de la zeolita sintética con tres de sus variaciones que cumplan con lo anterior, y una zeolita natural, así como evaluar su desempeño microestructural en el geopolímero y mediante pruebas no destructivas.

La adición de zeolitas tipo "LTA" sintetizadas y natural tipo "Clinoptilolita" en el geopolímero desarrollado, pretende que estas densifiquen su matriz cementante y que a su vez generen mayor reactividad y por consiguiente mayor desempeño mecánico y durabilidad. Las zeolitas son sintetizadas mediante el proceso sol-gel con baja temperatura de reacción (<100 °C) y tanto la materia prima (grado industrial), como el reactor son de fácil acceso. El uso de zeolitas está en auge, debido a la reacción química del material, por tener menor tamaño de partícula que el precursor, etc.; en materiales cementantes produce una mirada a innovaciones potenciales, desde el punto de vista de funcionabilidad, rendimiento mecánico y estabilidad volumétrica.

#### 1.2.2 Hipótesis

Las nanozeolitas sintetizadas por el método sol-gel, a diferencia de la zeolita natural la cual tiene mayor cristalinidad y tamaño de partícula, incrementarán la

densificación la matriz geopolimérica a base de metacaolín, mejorando sus propiedades microestructurales. El incremento en el desempeño mediante el uso de las nanozeolitas serán evaluadas y comparadas mediante técnicas físicoquímicas y pruebas no destructivas a distintas edades de los especímenes.

1.2.3 Objetivo General

Evaluar mediante pruebas microestructurales y pruebas no destructivas los efectos de la adición de zeolitas tipo LTA con sus diferentes variaciones producidas mediante la síntesis por el método sol-gel, así como la adición de la zeolita natura tipo Clinoptilolita en un geopolímero a base de metacaolín activado alcalinamente.

#### 1.2.3.1 Objetivos específicos

- Determinar las características físicas y químicas de zeolitas LTA tipo de linde A, sintetizadas mediante el método sol-gel (para temperaturas inferiores a los 100°C), mediante las técnicas de caracterización de: difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX), microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y distribución de tamaño de partícula (DTP) mediante el método de luz dinámica.
- Realizar mezclas y especímenes del geopolímero activado alcalinamente con hidróxido de sodio (10 M) y silicato de sodio (SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O=3.23 grado N), relación NaOH/NaSi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 70/30 volumen; evaluando los efectos de la adición de zeolitas (0.1%) con respecto a la mezcla de referencia.

- Determinar el mecanismo de reacción de las zeolitas sintetizadas dentro de la matriz geopolimérica mediante técnicas de caracterización SEM/EDS e FTIR.
- Analizar el desempeño de la incorporación de zeolitas en los especímenes fabricados para determinar sus propiedades físico-químicas a las edades de 3, 7, 14 y 28, mediante técnicas de caracterización microestructural mediante las técnicas de DRX, SEM/EDS, FTIR y pruebas no destructivas como Permeabilidad Capilar (Sortividad), Resistividad Eléctrica y Pulso Ultrasónico.

# **CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES**

#### 2.1 Cementantes Activados Alcalinamente

alcalinos Los cementantes son materiales aglutinantes, conformados principalmente por tres componentes, también conocidos como un precursor, un activador alcalino y agua. Los precursores empleados generalmente provienen de fuentes de aluminosilicatos tal como arcillas calcinadas (metacaolín), cenizas volantes, cenizas de cascara de arroz, escorias de alto horno, etc. Su rendimiento depende principalmente del tipo y la calidad del precursor (es), así como de los activadores alcalinos y las proporciones de cada material en la mezcla. Entre los precursores alcalinos se encuentran hidróxidos alcalinos y/o silicatos, usualmente de sodio o potasio [14], la combinación de los precursores y los activadores alcalinos, generan matrices cementantes compactas que funcionan tan bien o incluso mejor que el CPO [14] [15].

Los cementantes activados alcalinamente ofrecen soluciones innovadoras e ingeniosas para combatir la demanda mundial de energía, la generación de desechos y las emisiones de gases de efecto invernadero. En su producción, los cementantes alcalinos consumen materiales de desecho con menos energía y emiten menos dióxido de carbono en comparación con el CPO. Las propiedades fisicoquímicas de los precursores y materiales alcalinos, así como las condiciones de curado afectan principalmente a las propiedades en estado fresco y endurecido de estos materiales [16].

#### 2.2 Geopolímeros

Los geopolímeros consisten en la formación de polímeros sintéticos inorgánicos de materiales aluminosilicatos en un medio alcalino, que proceden de la reacción química conocida como "geopolimerización". Se basa en materiales naturales mínimamente procesados o de subproductos industriales para reducir significativamente su huella de carbono; además, son resistentes a muchos de los problemas de durabilidad que pueden afectar a los concretos convencionales [13]. Actualmente son conocidos como un material innovador y una alternativa real al CP convencional para uso en infraestructura de transporte, construcción y aplicaciones en alta mar.

Los geopolímeros consiste esencialmente en una unidad repetitiva del monómero sialato (Si–O–Al–O). Este cementante se clasifica según la composición de la fase de los productos de la activación: R-A-S-H (R = Na<sup>+</sup> o K<sup>+</sup>) en los sistemas basados en aluminosilicato [10]. Tienen una estructura amorfa semicristalina, donde los tetraedros de silicatos (SiO<sub>4</sub>) y de aluminios (AlO<sub>4</sub>) se unen alternativamente compartiendo todos los átomos de oxígeno. Esto deja una carga negativa en la coordinación del Al en su pliegue cuarto; el cual puede ser balanceado por cargas de cationes alcalinos como: Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Ca<sup>+</sup>, Ba<sup>+</sup>. La presencia de cationes es importante para mantener la neutralización de la

estructura, además que su incorporación ayudará a determinar la integridad estructural del producto. La estructura geopolimérica se clasifica en tres formas básicas la cual depende de las relaciones molares de Si/Al, donde sí Si/Al=1 se denomina Poli (Sialato), sí Si/Al=2 se denomina Poli (Siliato-siloxo), o sí Si/Al=3 se denomina Poli (Siliato-disiloxo). La fórmula empírica de los geopolímeros está dada por: Mn [ -(SiO<sub>2</sub>)z -AlO<sub>2</sub> ] · wH<sub>2</sub>O; donde *M* es el catión (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>); *n* es el grado de policondensación; *z* tiene valores de 1, 2, 3; y *w* es la cantidad de agua de unión [17].



Figura 1.. Tipos de geopolímeros basados en unidades siloxo (Si-O) [18].

Pavel Rovnaník, determinó que las propiedades del geopolímero a base de metacaolín donde se ven directamente afectadas por la superficie específica y la composición del metacaolín; además, por el tipo, composición y cantidad relativa de activador alcalino utilizado. Asimismo, una vez mezclados los materiales, el

desempeño del cementante también dependen de las condiciones iniciales de la reacción de geopolimerización, como la fluidez del material, tipo de compactación, temperatura de curado y las condiciones de su almacenamiento. Los resultados de la literatura han demostrado que el tratamiento de la mezcla fresca a temperaturas elevadas, mayores a 40°C acelera el desarrollo de las resistencias iniciales, pero las propiedades mecánicas a los 28 días se deterioran; en comparación con los resultados obtenidos para las mezclas que se tratan a una temperatura ambiente o ligeramente disminuida. Estudios revelan una tendencia a aumentar el tamaño de poro y el volumen de poro acumulativo con el aumento de la temperatura, lo que se refleja en las propiedades mecánicas [19].

Los geopolímeros formados por la activación alcalina de aluminosilicatos en morteros y/o concretos se suelen discutir con respecto a los estados frescos y endurecidos, la zona de transición interfacial entre el agregado y el cementante, así como la unión con barras de refuerzo de acero y la resistencia a temperaturas elevadas. La durabilidad de las pastas de geopolímero y el concreto se destaca en términos de su resistencia al deterioro en diversos entornos agresivos. Los resultados de algunos estudios revelaron que el concreto geopolímero exhibía propiedades comparativas con el concreto de CP y que tiene el potencial para ser utilizado en aplicaciones de ingeniería civil [6].

A pesar de las ventajas del uso de concretos geopoliméricos, en la práctica es considerablemente limitado; esto se debe principalmente a la falta de estudios en términos de elementos estructurales, diseño y estudios de aplicación. Algunos

autores señalan que el concreto geopolimérico puede reemplazar al concreto convencional ya que presenta mejores propiedades mecánicas, mayor durabilidad y rendimientos estructurales más deseables en comparación con sus contrapartes convencionales. Sin embargo, todavía se necesitan más estudios para los estándares de diseño prácticos y, por último, los estudios a gran escala sobre los elementos estructurales que deben establecerse para garantizar su viabilidad en la práctica [9].



Figura 2. Diagrama de activación alcalina del geopolímero de MK [20].

#### 2.2.1 Temperatura de curado

Los geopolímeros pueden ser curados a temperatura ambiente o después del mezclado, aplicar temperatura en horno, sin exceder de una temperatura de

60°C. A mayores temperaturas podría desarrollarse una estructura cristalina reduciendo su desempeño mecánico. Sin embargo, esto también depende de las horas que estará el espécimen en el horno, el tipo de precursor, las concentraciones del activador alcalino y las condiciones de curado [21] [22].

Basil y Tareq [21] investigaron diferentes tipos de curados en geopolímeros a base de MK. Los mejores resultados se obtuvieron para los especímenes expuestos en verano donde la temperatura consistía en 36 a 48°C, y en invierno se aplicaron temperaturas en horno de 50 a 55 °C. El resultado de proceso de curado fue el de una estructura homogénea y con baja porosidad. Además, investigaron los sistemas de curados húmedos los cuales resultan no ser adecuados para este tipo de sistema (geopolímeros a base de MK), debido a que el agua entra al interior del geopolímero haciendo que el proceso de polimerización ocurra de una manera deficiente, creando una estructura frágil.

Liang Chen et. al [23] investigaron que el incremento de la temperatura provoca la disolución de las partículas del metacaolín, promoviendo el proceso de polimerización. Se probaron diferentes temperaturas de curado donde los resultaron arrojaron que, al emplear temperaturas de 20 °C, la pasta a base de MK no endurecía. Y al utilizar temperaturas de 80 y 100 °C, se perdía la humedad en las pastas, la cual es necesaria para el proceso de geopolimerización y desarrollar una estructurara resistente. Concluyeron que incrementando la temperatura a más de 60 °C no es eficiente para el geopolímero, como ya se ha reportado en investigaciones anteriores. A una temperatura adecuada, el geopolímero puede incrementar hasta el 93% de su resistencia en los primeros 7 días [21].

En resumen, se cree que el curado óptimo para un geopolímero radica en una temperatura de 60 °C, pero esto depende de muchos factores como fineza del MK, tipo de activador, dosificación, entre otros [24]. Sin embargo, diversos autores han concluido que si durante el proceso de curado, ocurre evaporación de agua esto puede causar que la resistencia decrezca. Además, también se confirmó que después del curado los geopolímeros deben mantenerse aislados del ambiente para que no pierdan resistencias a edades tardías [25].

#### 2.3 Metacaolín

El componente principal del cementante geopolimérico, es el metacaolín, este proviene de una arcilla llamada caolinita, que es un silicato de aluminio hidratado de composición aproximada 2H<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>. La caolinita es un mineral arcilloso que proporcionan la plasticidad de la materia prima y cambian durante la cocción para producir un material permanente. Estructuralmente, la caolinita consiste en láminas octaédricas de alúmina y láminas tetraédricas de sílice grapadas alternativamente con una composición que difiere según el origen y ubicación geológica de donde es extraído [17] [26].


Figura 3. Estructura del caolín [24].

Las arcillas caoliníticas están ampliamente disponibles en la corteza terrestre, y un tratamiento térmico entre 600 y 900°C [13], conduce a la deshidroxilación de la estructura cristalina de la caolinita para producir metacaolín. El metacaolín demuestra excelentes propiedades puzolánicas. La reactividad del metacaolín se ha relacionado con su contenido de iones de aluminio coordinados con penta que se forman durante el proceso de deshidroxilación.

El MK es un precursor de alta densidad de carga electrostática de sus partículas, tiene una estructura laminar y área superficial especifica elevada, provocando una alta demanda de agua al momento de la fabricación de pastas [27]. Al contrario del CP, el cual solo necesita agua para endurecer, los geopolímeros a base de MK requieren de álcalis y agua para endurecer. El MK como precursor aportará la Si y Al con una proporción fija de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y al utilizar un activador alcalino ayudará a la disolución de este, para que endurezca satisfactoriamente.

### 2.4 Activador Alcalino

El activador alcalino es un metal alcalino soluble a base de sodio (Na) o potasio (K), que puede incluir silicatos, hidróxidos, carbonatos y otras adiciones como aluminosilicatos de sodio. La alcalinidad de las soluciones activantes induce que cierta cantidad de átomos de Al y Si se disuelvan o se hidrolicen a partir de la fuente primaria de aluminosilicatos (MK). Lo anterior formar geonómeros (monómeros inorgánicos) en la solución para luego ser policondensados, dando lugar a una estructura rígida, con composiciones químicas y características comparables a rocas naturales [28], [29].

El Al disuelto puede reaccionar con cualquier silicato inicialmente suministrado por la solución de activación, y conducir a la formación de oligómeros de aluminosilicatos. Por lo anterior, usar soluciones de silicato de sodio (Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O) es apropiado, ya que la activación tiene una mejor propiedad mecánica que al utilizar el hidróxido de sodio (NaOH). Luego, el gel N–A–S–H crece y finalmente comienza a cristalizarse para formar zeolitas [30] [31].

2.4.1 Efecto de la molaridad del Hidróxido de Sodio

Las propiedades mecánicas de los geopolímeros dependen en gran medida de la concentración de la solución de NaOH. La resistencia a la flexión, la resistencia a la compresión y la densidad aparente del geopolímero aumentan junto con el aumento de la concentración del NaOH dentro de 4–14 mol / L según Wang et al [24]. Esto se atribuye a la disolución mejorada de las partículas del metacaolín y, por lo tanto, a la condensación acelerada del monómero en presencia de NaOH con mayor concentración [25].

M. Stevenson et al [32] concluyeron que la concentración de los álcalis en los aluminisilicatos tiene la función de elevar el pH de la solución activadora para incrementar la disolución del precursor, así como proporcionar cationes para balancear las cargas negativas de los grupos de aluminio.

2.4.2 Adición de Silicato de Sodio en el Activador Alcalino

Se ha reportado que la adición de silicato líquido mejora la microestructura y las propiedades físicas del geopolímero. Al añadir Si liquida, se incrementa el número de enlaces Si-O-Si, los cuales poseen mayor energía de enlace que los enlaces Si-O-Al [33] [34].

Granizo et. al., [35] [24] corroboran que las activaciones de geopolímeros a base de MK usando una combinación de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> más NaOH se obtienen resistencias mayores que los geopolímeros activados solamente con NaOH. Mohsen y Mostafa [26], observaron que los geopolímeros a base de MK activados solamente con NaOH llegaron a alcanzar resistencias menores a los 20 MPa. Sin embargo, los geopolímeros activados con Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> más NaOH alcanzaron los 60 MPa. Fernández-Jiménez et. al. [36], [37], [25], reportaron un incremento de 40 a 90 MPa a un día de curado, cuando se utiliza un activador alcalino con NaOH y Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.

#### 2.4.3 Relaciones molares de los activadores

Davidovits [38], menciona que las relaciones molares más importantes son SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Si/Al) y Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Na/Al), debido a que los contenidos de Si, Al, y Na controlan la transformación de las fases amorfas. Diversos autores sugieren que aumentar la relación Si/Al en valores superiores a 1.5, con la adición de sílice soluble, mejora las propiedades microestructurales, debido a que mejora la disolución, hidrolisis y condensación del producto. Lo anterior da un resultado final de un incremento en la resistencia a compresión en geopolímeros, debido al incremento en los enlaces de Si-O-Si y mayor densidad del producto final [26], [33].

La adición de Na<sub>2</sub>O mediante el activador alcalino se puede controlar por medio de la relación Na/Al, debido a que un bajo o un exceso en el contenido de álcalis es perjudicial para las propiedades mecánicas del geopolímero [26]. La relación Na/Al producen mejores productos al mantenerse en valores cercanos a 1.

Sin embargo, los contenidos de las relaciones molares no son valores estandarizados que se puedan replicar, debido a que cada precursor tendrá diferentes porcentajes de óxidos y esto es parte de su naturaleza. Por lo tanto, diversos autores varían la composición inicial de la mezcla para obtener un producto final con propiedades físicas resistentes y durables.

### 2.5 Zeolitas

Las zeolitas convencionales se basan en estructuras de silicato en las que la sustitución de parte del Si con Al (u otros metales) conduce a una carga negativa en la estructura, con cationes (generalmente Na u otros metales alcalinos o alcalinotérreos) dentro de la estructura de los poros. Los marcos zeolíticos son redes compuestas de átomos T tetraédricos (T = Si, Al, etc.) unidos por iones de oxígeno [39], [40]. La fórmula empírica de las zeolitas está dada por:  $M_2/n O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot y \cdot H_2O$ ; donde *M* es el catión (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>); *n* es la valencia catiónica; *x* es igual o mayor a 2; y *y* es la cantidad de agua de unión. Los bloques de construcción comunes de las estructuras de zeolita consisten en anillos de 3, 4, 5 y 6 miembros (n-MR/ Membered Rings). Cada n-MR consta de *n* átomos de T unidos en un anillo por iones O y, por lo tanto, en realidad tiene 2*n* átomos; así, un 6-MR tiene 12 átomos totales [41].

La primera zeolita sintética fue hecha de Na, Si y Al en los laboratorios de Linde en Tonawanda, NY. Se denominó zeolita A, siendo la primera, y se encontró que estaba compuesta de jaulas de sodalita dispuestas para dar poros de 8-MR. La zeolita A, también fue capaz de adsorber agua y n-parafinas. Su primera aplicación comercial fue como agente de secado y todavía se usa comúnmente [41]. J. Bell et. al., [42] observaron la formación de zeolitas cristalinas en geles concentrados de geopolímeros de MK, concluyeron que se requiere una solución altamente alcalina para su formación de forma natural. C. Villa et. al., [43] emplearon zeolita natural para la fabricación de geopolímeros donde obtuvieron resistencias a compresión similares al CP. Además, observaron que las temperaturas de curado entre 25 y 40 °C requieren tiempos más largos de curado para generar un aumento significativo en la resistencia a la compresión. Néstor A. et. al., [44] sugieren una mayor proporción de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> / NaOH, así como la de un periodo de curado de 24 h a 60°C ya que la resistencia a la compresión se ve mejorada, también favorece.

Ging Tang et. al., [45] sintetizaron zeolitas ZSM-20 estudiando los efectos del tiempo y temperatura de cristalización de dicha zeolita, así como la alcalinidad, tiempo y temperatura de los geopolímeros de MK, determinando que el gel del geopolímero producido durante el curado más largo de las zeolitas tiene mayor cristalinidad y las condiciones óptimas para ese tipo de zeolita. Zhonghui Xu et. al., [46] probaron geopolímeros de MK evaluando su resistencia química al ácido sulfúrico, sulfuro de magnesio, entre otros, así como ciclos de hielo/deshielo. Donde se empleó zeolita A se evidencio una matriz más compacta y densa con una resistencia superior a los 35 MPa.

### 2.6 Proceso Sol-Gel

Los procesos de producción de nanomateriales suelen clasificarse en dos tipos, donde al primero se le denomina de arriba-abajo, que es cuando se reduce el tamaño del material de partida a una escala nanométrica. El segundo tipo es de abajo-arriba, es decir, se van formando estructuras átomo por átomo, o molécula por molécula, incrementando el tamaño del material a una escala nanométrica. La síntesis química por vía sol-gel es un proceso con enfoque abajo-arriba, mediante el cual se pueden preparar polvos, fibras, películas delgadas y monolitos, los cuales no necesitan tratamiento o procesamiento adicional. Algunas de las ventajas que provee la síntesis por sol-gel, es su baja temperatura de procesamiento y homogeneidad a nivel molecular.

Los métodos sol-gel se emplean comúnmente para la síntesis de NP mediante la reacción de condensación e hidrólisis de alcóxidos metálicos como sus precursores. Estos alcóxidos metálicos actúan como precursores para formar partículas de óxido que interactúan a través de fuerzas de van der Waals o enlaces H, dispersas en un "sol" que se "gelifica" por evaporación del solvente o por otras reacciones químicas. Generalmente, el agua es un buen solvente; sin embargo, los precursores de alcóxido se hidrolizan en presencia de una base o ácido que produce un gel coloidal o un gel polimérico, respectivamente. Las propiedades de los productos finales dependen en gran medida de las tasas de condensación e hidrólisis [47]. Los productos finales requieren un tratamiento térmico adicional para asegurar una alta cristalinidad de los NP preparados.

S. Keerthana et. al., emplearon el método sol-gel propuesto por DeğerŞen para sintetizar zeolita NaA. Prepararon el hidrogel de zeolita NaA mezclando una relación molar de 1 hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH): 0.0711 Al: 0.092 NaOH: 0.170 metasilicato de sodio: 2.775 H<sub>2</sub>O. La solución de aluminato se preparó disolviendo la cantidad apropiada de polvo de aluminio en solución de NaOH y TMAOH a temperatura ambiente bajo agitación vigorosa en una botella

de reactivo cerrada. La solución de silicato se preparó disolviendo metasilicato de sodio en NaOH con agitación vigorosa. Ambas soluciones se agitaron por separado durante 1 h antes de combinar las soluciones. El hidrogel se obtuvo añadiendo una solución de aluminato gota a gota a la solución de silicato con agitación vigorosa durante 3 h. El hidrogel resultante se filtró usando papel de filtro Whattman. El compuesto filtrado se secó primero en horno a 100 °C y luego se recoció a 400, 450 y 500 °C antes de la caracterización, donde se observó una estructura cristalina cubica y el tamaño medio de los cristales se calculó en a  $(\mu m) = 2.435$ , b  $(\mu m) = 2.435$ , c  $(\mu m) = 2.435$  que tienen sentido con lo presentado en las micrografías de la Figura 4 [48].



Figura 4. Zeolita LTA sintetizada y tratada térmicamente a) 450 °C, b) 500 °C, c) 550 °C d) patrón SAED de la fase cristalina de zeolita LTA.

Aghakhani et. al., sintetizaron las muestras de zeolita NaY. La diferencia entre los tipos de zeolita es la relación silicio / aluminio en el marco cristalino que determina la carga de la estructura, el contenido de sodio y, en consecuencia, su afinidad con el agua. S. Keerthana et. al., obtuvieron zeolitas de NaY envejeciendo un gel con una composición molar de 0.83 TMAOH: 3.78 Na<sub>2</sub>O: 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 10 SiO<sub>2</sub>: 180 H<sub>2</sub>O a 25 °C durante 24 h seguido de cristalización a 100 °C durante 6 h. La solución de aluminato se preparó disolviendo la cantidad apropiada de polvo de aluminio en solución de NaOH y TMAOH a temperatura ambiente con agitación vigorosa en una botella de reactivo cerrada. La solución de silicato se preparó disolviendo metasilicato de sodio en NaOH con agitación vigorosa. Ambas soluciones se agitaron por separado durante 2 h antes de mezclar las soluciones. El hidrogel se obtuvo añadiendo solución de aluminato gota a gota a la solución de silicato con agitación vigorosa durante 5 h. El hidrogel resultante se filtró luego usando papel de filtro Whattman. La muestra se lavó con agua desionizada y se centrifugó repetidamente para alcanzar un pH 7 y luego se secó a 100 °C durante la noche. Las muestras fueron recocidas a 200 y 300 °C durante 2 h. Los resultados muestran la morfología cubica cristalina de las partículas. Los resultados de los IR para la zeolita NaA, muestran las bandas de adsorción alrededor de 671 y 989 cm<sup>-1</sup> las cuales pueden asignarse a vibraciones de estiramiento simétricas y asimétricas de tetraedros internos de silicio y aluminio, respectivamente. Se sabe que las bandas a 3741-3435 cm<sup>-1</sup> son asignables a grupos hidroxilo Si – OH, Si– OH – Al y –OH. La banda de adsorción alrededor de 556 cm<sup>-1</sup> está conectada con la vibración de D4R, que son subunidades dominantes en la estructura LTA [49].

# 2.7 Control y desempeño del geopolímero mediante pruebas no destructivas

Las pruebas no destructivas son indicadores, del comportamiento y desempeño de distintas estructuras ingenieriles, como su nombre lo dice, la estructura permanece intacta, sin ser dañada; entre estas pruebas se tomaron en cuenta la de sortividad, resistividad eléctrica y pulso ultrasónico, las cuales son relacionadas con la microestructura de los geopolímeros.

2.7.1 Sortividad (Permeabilidad capilar)

La sortividad (permeabilidad), un indicador de la conectividad de los poros y la red capilar en el concreto es un factor importante que influye en la transmisión (movimiento) del agua en el concreto [50]. Para la realización de dicha prueba se empleó la normativa mexicana NMX-C-529-ONNCCE-2017.

Zhang et. al., han investigado sistemáticamente la posible aplicación del geopolímero a base de metacaolín en la protección del concreto marino. Es completamente factible que el geopolímero se utilice como un nuevo material de revestimiento inorgánico en el medio marino, demostrado por los experimentos de laboratorio y aplicación de campo. Lograron demostrar que el recubrimiento de geopolímero con un espesor de 5 mm en el área de la marea mostró la mejor integridad, lo que indica una fuerte unión entre el geopolímero y el concreto. Es decir, el revestimiento de geopolímero podría resistir el impacto de las olas de manera eficaz y prolongar la vida útil del concreto en este caso [51].

Bernal et. al., demostraron que la absorción de agua y la permeabilidad al cloruro del geopolímero se reducían cuando aumentaban las concentraciones de activador y el contenido de metacaolín. Se atribuyó a la mejor capacidad de disolución y reacción del metacaolín en condiciones de activación de mayor alcalinidad [52].

Osama et. al., observaron que la tasa de absorción de agua más alta, en las mezclas de metacaolín sin humo de sílice en la relación agua cementante (0,4). En caso de agregar humo de sílice, la tasa de absorción de agua más alta fue para la relación agua cementante (0.35) [53].

Bernal et. al., afirmaron que el concreto geopolimérico a base de metacaolín mostró una permeabilidad al cloruro mucho menor en comparación con el concreto de Cemento Portland Ordinario (CPO) [51]. Zhang et al., comprobaron que los geopolímeros poseen un coeficiente de sortividad más alto que el concreto CPO, tanto a temperatura ambiente como después de la exposición a cualquier nivel de temperatura superior a los 300°C, lo que se puede traducir a una mejor capacidad para evitar el desconchamiento de las estructuras ante fuentes de calor o exposición al fuego [50].

### 2.7.2 Resistividad eléctrica

Es una propiedad del concreto que permite su control, forma parte de las pruebas no destructivas. Es un indicador de fraguado, así como de la resistencia mecánica, el grado de curado y de la impermeabilidad o resistencia al ingreso de sustancias agresivas al concreto. Tiene relación directa con la velocidad de corrosión al indicar el grado de humedad del concreto. Es de gran importancia en el estudio de la durabilidad del concreto.

La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica (R), utilizando circuitos de corriente alterna. En un circuito de corriente directa la relación entre corriente (I), y el potencial (E), está dada por la ley de Ohm. Como indica la Ley de Ohm la resistividad es una propiedad volumétrica del material e indica su resistencia al paso de las cargas eléctricas. Cuanto mayor es la resistividad menor es la porosidad del concreto y mayor su resistencia mecánica, al tener más fase sólida por volumen. La ecuación para la determinación del potencial E, (volts) está dada por E=I\*R; donde I es la Corriente (Amperes), y R es la resistencia eléctrica (Ohm). La resistividad eléctrica ( $\rho$ , en  $\Omega^*$ cm) está dada por  $\rho = R^*(A/L)$ ; donde R es la Resistencia eléctrica ( $\Omega$ ), A es el Área transversal (cm<sup>2</sup>), y L es la Longitud (cm).

De acuerdo con la NMX-C-514, se muestra en la Tabla 1 los criterios de riesgo de corrosión en concreto, con respecto a la resistividad eléctrica.

Resistividad eléctrica	Criterio			
≥100 kΩ.cm	El concreto es muy denso, porosidad altamente baja.			
=50 – 100 kΩ.cm	El concreto tiene una porosidad interconectada baja.			
=10 – 50 kΩ.cm	El concreto tiene una porosidad interconectada de consideración.			
≤ 10 kΩ.cm	El concreto tiene una porosidad interconectada excesiva.			

Tabla 1. Criterios de riesgo de corrosión a partir de la resistividad eléctrica (NMX-C-514-ONNCCE)

La resistividad eléctrica está relacionada con las propiedades de la solución de poros que proporciona una vía para los iones conductores y conduce a la erosión de iones nocivos en el concreto [54]. El aumento de resistividad eléctrica denota una disminución de la solución de poros (o porosidad, concentración de iones), lo que quiere decir que la matriz se encuentra más densificada [55].

Cai et. al., encontraron que los productos de geopolimerización para geopolímeros basados en metacaolín son mucho más densos y compactos que los geopolímeros basados en cenizas volantes de acuerdo con las proporciones del activador alcalino empleadas [56].

2.7.3 Pulso ultrasónico

Este método consiste en la conducción de ondas generadas por pulsaciones de un transductor electroacústico (transmisor) que se mantiene en contacto con la superficie de concreto a probar. Después de atravesar el concreto, las pulsaciones son recibidas y se convierten en energía eléctrica por un segundo transductor (receptor), localizado a una distancia "L" del transmisor.

De acuerdo con la ASTM C597, la velocidad de pulso, (V) de las ondas de tensión longitudinales en una masa de concreto está relacionada con sus propiedades elásticas y su densidad de acuerdo con la siguiente relación: V= L/T; donde V es la velocidad del pulso (m/s), L es la distancia entre los centros de las caras del transductor, (m), T es el tiempo de tránsito (s). Esta prueba es aplicable para

evaluar la uniformidad y la calidad relativa del concreto, para indicar la presencia de huecos y grietas, así como para evaluar la efectividad de las reparaciones de grietas o medir el nivel de deterioro de este.

Zidi et. al., encontraron que los valores de la velocidad del pulso ultrasónico aumentaron al agregar un 5% de nanosílice al geopolímero de metacaolín, esto se debe principalmente a la mejora de la estructura homogénea de la matriz del geopolímero con la acumulación de gel y el llenado de los poros [57].

Albidah et. al., observaron que para una relación de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>: NaOH = 1:3 se alcanzó la velocidad de pulso ultrasónico, y el aumento de la relación de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>: NaOH = 1:6 redujo ligeramente la velocidad de pulso ultrasónico en un 6,5%; en geopolímeros de metacaolín. De hecho, los resultados de la velocidad del pulso ultrasónico son en parte consistentes con la resistencia a la compresión de las muestras que probaron [58].

Noori et. al., probaron dos tipos de geopolímeros uno de CV y otro de MK, donde encontraron que los resultados de velocidad de pulso ultrasónico eran mayores en el geopolímero de cenizas volantes en comparación con el de metacaolín. Las ondas más altas del geopolímero de cenizas volantes significan menos contenido de poros y mayor densidad. Este bajo contenido de poros y mayor densidad del geopolímero de cenizas volantes se debe a las mejores propiedades aglutinantes de las cenizas volantes debido al mayor contenido de Si en esta [59].

# CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para la evaluación de dicha investigación se propuso la elaboración de pastas de un geopolímero a base de metacaolín, activado alcalinamente con NaOH/Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> en una relación 70/30 en volumen. Las pastas se fabricaron con una sustitución parcial del 0.1% de diferentes zeolitas, como la sintetizada por el método sol-gel tipo LTA de referencia, así como tres variaciones de la anterior, frente a una zeolita natural (ZN) tipo clinoptilolita y la mezcla de referencia sin zeolitas. Los especímenes fabricados con estos materiales fueron evaluados mediante pruebas no destructivas y microestructurales que se mencionan a continuación.

### 3.1 Etapa 1: Materiales y Caracterización

### 3.1.1. Metacaolín (MK)

El precursor empleado en esta investigación fue un Metacaolín (MK), elaborado por grupo Cementos de Chihuahua S.A. de C.V. llamado Metaforce. El cual fue caracterizado físicamente para obtener la distribución de tamaño de partícula (DTP) mediante el uso del equipo Microtrac, cuya distribución se muestra en el siguiente capítulo, así como el resultado obtenido de su densidad. También se analizó su composición química mediante el análisis FRX, y sus fases mineralógicas por DRX, así como la formación de los grupos funcionales mediante transmitancia en un análisis FT-IR, y la morfología de este mediante SEM.

3.1.2. Componentes del activador alcalino

El activador alcalino consta de hidróxido de sodio, silicato de sodio, y agua. El hidróxido de sodio procedente de la empresa ROT Química, S.A de C.V., en forma de hojuelas con NaOH al 98.80%. Una solución de silicato de sodio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) de la empresa Silicatos Solubles de Monterrey S.A. de C.V. Grado N, con una composición de Na<sub>2</sub>O al 8.9%, SiO<sub>3</sub> al 28.75%, con una relación de 3.22 de SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O. También se utilizó agua destilada procedente del destilador ubicado en el Laboratorio de Investigación de Materiales de Construcción LIMC del Instituto de Ingeniería Civil IIC, para la fabricación de la solución alcalina de la solución de hidróxido de sodio en una molaridad de 10.

3.1.3. Zeolita natural (ZN)

La zeolita natural fue obtenida de la mina San Francisco, ubicada en San Luis Potosí, es una zeolita del tipo clinoptilolita, la cual presentaba una textura de arena gruesa y color grisáceo claro. Con el fin de reducir su tamaño de partícula y obtener un material más reactivo la zeolita fue sometida a molienda durante 120 minutos en molino de bolas de vibro-energía. Donde se utilizaron bolas de acero con una relación 10:1 en peso de la zeolita para la pulverización del material. Se realizó la caracterización del material mediante FRX, DRX, FT-IR, prueba de densidad, área superficial por método BET, distribución de tamaño de partícula y microscopía electrónica de barrido. 3.1.4. Aluminato de sodio (NaO<sub>2</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 3H<sub>2</sub>O)

Se utilizó aluminato de sodio (NaAlO<sub>2</sub>), proveniente de Sigma-Aldrich con pureza del 99%, con un contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 57.1% y Na<sub>2</sub>O de 37.2%. El material presenta como características físicas apariencia de polvo color blanco con una densidad de 2.60 g/cm<sup>3</sup>.

3.1.5. Metasilicato de sodio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3:</sub> 5 H<sub>2</sub>O)

El metasilicato empleado proveniente de CTR Scientifics con una pureza del 95%, peso molecular de 284.20 g/mol. El material tiene una apariencia física tipo esferas cristalinas, color blanco.

### 3.2 Etapa 2: Síntesis de Zeolita LTA

La síntesis de las zeolitas se realizó por el método que describe la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA). La síntesis se llevó a cabo por el proceso sol-gel, mediante el método de *seeding*, el cual involucra tres pasos principales: *Seeding gel, Feedstock gel y Over all gel.* Los materiales que se utilizaron como precursores fueron aluminato de sodio (NaAlO<sub>2</sub>), metasilicato de sodio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>: 5 H<sub>2</sub>O), silicato de sodio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) e hidróxido de sodio (NaOH). Se usó como solvente agua desionizada (H<sub>2</sub>O). En la Tabla 2, se presenta el tipo y composición química de Zeolita sintetizada. De acuerdo con la composición de las zeolitas se emplearon relaciones de Si/Al de 1 a 1.7 aproximadamente.

Tipo de Zeolita	LTA
Si/Al	50/50
Tipo de material	Na12[(AIO2)12(SiO2)12]:27H2O
Composición del lote	3.165Na <sub>2</sub> O:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :1.926SiO <sub>2</sub> :128H <sub>2</sub> O

Tabla 2. Tipo y composición química de Zeolita sintetizada.

### 3.2.1 Síntesis de Zeolita LTA Referencia

De acuerdo con la IZA, para la síntesis de la zeolita de referencia en preparación por lotes (para 10 g de producto seco) se tiene que mezclar 80 ml de agua con 0.723 g de hidróxido de sodio en una parrilla de agitación a una velocidad suave, hasta que el hidróxido de sodio este completamente disuelto. Una vez logrado esto, la solución se divide en dos volúmenes iguales en frascos de propileno con tapa de sello hermético. La primera mitad (1) se le agrega 8.258 g de aluminato de sodio y se mezcla en la parrilla de agitación a velocidad suave con el frasco tapado, hasta que la solución quede transparente (aproximadamente 15 minutos). La segunda mitad (2) se le agrega 15.480 g de metasilicato de sodio y se mezcla a velocidad suave con el frasco tapado hasta que quede transparente. Una vez listas las dos soluciones, verter la solución de metasilicato (2) en la solución de aluminato (1) rápidamente hasta formar un gel espeso. Se tapa bien y se mezcla hasta homogeneizar a velocidad media. Posteriormente se proceder a incubar el gel en un horno a temperatura constante de 100°C por un lapso de 3 h aproximadamente.

Para la recuperación de las partículas se debe retirar de la fuente de calor y enfriar a menos de 30 °C, lavar con agua destilada y filtrar con ayuda de un papel filtro y bomba de vacío, hasta obtener un pH inferior a 9. Depositar el papel filtro sobre un vidrio de reloj y dejar secar a temperatura de 100 °C durante la noche. A la mañana siguiente se retira del horno y se recuperan las partículas.

Aplicando dicho procedimiento se optó por emplear una centrifuga en lugar de una bomba de vacío, así como en la recuperación de las partículas secas, poner las aglomeraciones de los sólidos en un mortero de ágata, para moler con poca fuerza por aproximadamente 10 minutos para separar las partículas que se encuentran aglutinadas, se puede hacer uso de alcohol isopropílico para evitar su volatización. Una vez realizado este proceso, se guardaron las partículas en pequeños frascos de vidrio. El procedimiento experimental de la síntesis se puede visualizar en la Figura 5.

Una vez sintetizada la zeolita LTA de referencia (LTA R1) posteriormente se procedió a su caracterización microestructural mediante técnicas de DRX, SEM-EDS (microscopia electrónica de barrido- espectroscopia de rayos-X por energía dispersiva), FTIR y DLS (tamaño de partícula, mediante dispersión de luz dinámica).



Figura 5. Diagrama de flujo de síntesis de zeolita LTA.

3.2.2 Síntesis de Zeolitas LTA con modificaciones en su síntesis

Se propuso hacer modificaciones en el procedimiento de la síntesis de zeolitas LTA descrito por la IZA, como variar los tiempos de mezclado, disminución de la temperatura empleada, o disminución del tiempo de incubación. Las modificaciones tienen el objetivo de reducir el tamaño de partícula a una escala nanométrica, así como conseguir un estado amorfo de las partículas, lo que genera mayor reacción en la matriz cementante. La matriz experimental se muestra en la Tabla 3. Posteriormente a la síntesis de estos materiales se procedió a su caracterización microestructural mediante técnicas de DRX, SEM-EDS, FTIR y DLS.

	Tiempo de mezclado	Tiempo de	Tiempo de mezclado mezclado		Temperatura	Temperatura
Nombre	de Aluminato min	Metasilicato min	del gel min	incubación	de incubación °C	°C
LTA R1	10	20	10	3:00 h	100	100
LTA 5	10	20	10	2:00 h	30,100	100
LTA 6	30	45	10	1:00 h	100	100
LTA 7	30	45	10	2:00 h	100	100
LTA 8	30	45	10	1:00 h	70	100
LTA 9	30	45	10	2:00 h	70	100
LTA 10	60	120	10	1:00 h	100	100
LTA 11	60	120	10	2:00 h	100	100
LTA 12	10	20	10	1:00 h	100	100
LTA 13	10	20	10	10 min	100	100
LTA 14	10	20	10	20 min	100	100

Tabla 3. Matriz experimental de síntesis de zeolitas LTA.

# 3.3 Etapa 3: Determinación de los parámetros de dispersión para su uso y caracterización

La dispersión de las zeolitas se realizó en 50 ml de agua y 0.05% de concentración de estas, dicha solución fue dispersada mediante el uso de una sonda de ultrasonido de Fisher Brand modelo CL-334. La optima dispersión se determinó mediante pruebas de amplitud y tiempo en el ultrasonido, donde se llegó a la conclusión de que 30 min de dispersión es adecuado para analizar las partículas y obtener una dispersión estable. Dicho análisis se llevó a cabo en el Zetasizer Nano de Panalitycal, mediante la técnica de DLS para determinar el tamaño de las partículas. Dichas dispersiones se emplearon para determinar el tamaño de partícula, realizar las micrografías SEM/EDS y para emplearlas en las mezclas del geopolímero.

### 3.4 Etapa 4: Geopolímeros

Se fabricaron pastas geopoliméricas con remplazo parcial del MK del (0.1%) por las zeolitas sintéticas LTA y la zeolita natura ZN, para ser comparadas con la pasta de referencia (MR) donde se usó un 100% de MK. En la Tabla 4, se puede observar la matriz experimental para proporcionamiento de los geopolímeros. En el geopolímero de acuerdo con la caracterización de los materiales se empleó una relación Si/Al de 8.4 aproximadamente ya que, de acuerdo con la literatura, entre mayor es el contenido de Si, las propiedades mecánicas se ven favorecidas. Los valores establecidos en las relaciones de los activadores, Si/Al y Líquido/Sólido fueron los determinados en estudios previos [60] [61].

Denominación	Sustitución (%)	NaOH (M)	NaOH/NaSi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Volumen)	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NaOH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	L/S
MR	0					
GZN		40				
GR1	0.1	10	70/30	9.4	0.9.1.2	01
G5	0.1		10/30	0.4	0.0-1.2	0.4
G13						
G14						

Tabla 4. Matriz experimental de geopolímeros.

3.4.1. Procedimiento empleado para la síntesis de los geopolímeros.

Dicho procedimiento se obtuvo de estudios preliminares en los trabajos citados [29] [30]. Preparación de la solución activadora alcalina de NaOH, para obtener la solución en la molaridad deseada, se pesaron las cantidades de los materiales (hojuelas de NaOH y agua destilada), los cuales se mezclaron en vasos de precipitado de polipropileno, donde fueron colocados en una parrilla de agitación hasta disolver las hojuelas y formar una solución homogénea. Al momento de mezclar ambos materiales se tapó el vaso de precipitado con una película plástica adherible, para evitar la pérdida o evaporación del material, ya que al ser mezclados se genera una reacción exotérmica.

Después de 24 h se puede realizar el geopolímero, para lo cual se agrega la solución de NaOH en la mezcladora y el Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, y se mezcla a velocidad baja, por 2 min hasta llegar a la disolución homogénea. Para el caso de las mezclas con zeolitas, tomar 50 ml de agua, procedentes de la solución de NaOH. Agregar la cantidad de zeolitas que represente el 0.1% del precursor y someter los materiales a dispersión ultrasónica en dos periodos de 15 min para completar un total de 30 min de dispersión. Tal solución deberá ser agregada en la mezcladora al mismo tiempo que los activadores, para completar los 2 min de mezclado. Posteriormente, se agrega el MK sin dejar de agitar, hasta llegar al minuto 2:30. Se detiene la mezcladora y se hace un raspado, rápidamente en aproximadamente 30 segundos, para así acumular 3 min, luego se continua el mezclando durante 2 minutos a velocidad media para homogenizar la pasta y conseguir la consistencia adecuada, finalizando con el tiempo acumulado de 5 min.

Para el moldeo o fabricación de especímenes, las pastas se colocan en moldes. Dependiendo de cada tipo de molde se realiza un tipo de compactación distinta. Para los especímenes cúbicos de 2.5 cm, se llenó la mitad del molde y se vibró por aproximadamente por 15 segundos luego se llenó la segunda capa y se vibró nuevamente por otros 15 s. Para los especímenes cúbicos de 5.0 cm, se empleó el procedimiento de compactación descrito en la ASTM C109. En los cilindros de 5.0x15.0 cm de llena un tercio y se compacta 25 veces con una varilla de 10 mm de diámetro, luego se llena el segundo tercio y se repite el procedimiento de compactado, hasta llenar la última capa y compactar, para posteriormente enrazar. Una vez moldeados y enrazados los especímenes se cubren con una película plástica y se dejan reposar 2 h a temperatura ambiente, para luego llevarse a curar en un horno a temperatura de 60°C por 24 h.

### 3.4.1.1. Sortividad (Permeabilidad Capilar)

Los especímenes cúbicos de 5.0 cm por cada tipo de mezcla, fueron empleados para la prueba de Sortividad. Después de las primeras 24 h en el horno, se recubrieron con una película plástica y se almacenaron en una bolsa de sello hermético a condiciones de laboratorio, a una temperatura de 23 ± 2°C y una humedad relativa de 85 ± 5%, hasta cumplir la edad de ensayo. Una vez cumplida la edad se acondicionaron las muestras para la evaluación siguiendo el método descrito en la norma NMX-C-529: El procedimiento consistió en sellar 4 caras laterales, teniendo en cuenta la cara superior del molde, esperar el tiempo necesario para que el sellador o resina segue, este acondicionamiento se repite tres veces. Luego dichas muestras fueron llevadas al horno a una temperatura de 40 °C, hasta llevarlas a una masa constante durante 24 h, con una precisión de 0.10 g. Luego sobre una caja plástica se coloca el soporte, y se agrega agua hasta ese nivel, para posteriormente colocar las muestras con las caras que quedaron como superiores en el molde vueltas hacia abajo. Al colocarlas inclinar la muestra de tal manera que toda la superficie quede inmersa y sin la formación de burbujas. Las muestras deben estar sumergidas en un atura constante de 10 mm y permanecer cerrada la caja plástica. Una vez que las muestras entraron en contacto con el agua, se cronometra el tiempo para las mediciones a 10 min, eliminando el agua superficial con un trapo húmedo, registrando la masa como (M1), inmediatamente volverlas a la caja plástica. Al cumplirse los 90 min se eliminó nuevamente el agua superficial y se registró la masa como (M2), con una precisión de 0.10 g.

La sortividad (S) fue calculada mediante la siguiente expresión: S=0.1( $M_2 - M_1$ ) donde: S es el coeficiente de absorción de agua por capilaridad o sortividad, expresado en kg/( $m^2 \cdot min^{1/2}$ ), M<sub>1</sub> y M<sub>2</sub> es el peso de la muestra a los 10 min y 90 min de sumersión en agua, respectivamente.

Los especímenes de 2.5 cm para ensayes microestructurales estuvieron en las mismas condiciones de curado, y fueron tratados deteniendo su hidratación al cumplir la edad de ensaye con alcohol isopropílico por 48 h y luego secados en un horno a 40°C por 48 h más. Las evaluaciones se realizaron a las edades de 3, 7, 14, 28 días para sortividad y microestructura.

### 3.4.1.2. Resistividad Eléctrica

Los especímenes elaborados mediante probetas cilíndricas de 5x15 cm fueron fabricados para su evaluación en Resistividad Eléctrica. Estos especímenes, así como las probetas para microestructura, fueron sometidos a un curado húmedo después de cumplir las primeras 24 h en el horno, al desencofrarlos se metieron

en una caja plástica y se sumergieron en agua del grifo, ya que esta resulta ser más conductora.

Las medidas de resistividad eléctrica se interpretaron siguiendo el "Método de las cuatro puntas o electrodos". La prueba consistió en colocar el espécimen sobre una superficie aislante y aplicar una señal de frecuencia que va desde 100 kHz a 1 Hz por medio de la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS). Los resultados obtenidos fueron procesados para determinar la calidad de los geopolímeros. Los especímenes para ensayos microestructurales fueron sacados de las condiciones de curado y secados a 40 °C para después detener su hidratación como ya se mencionó anteriormente. Las evaluaciones se realizaron a las edades de 3, 7, 14, 28 días.

### 3.4.1.3 Pulso Ultrasónico

Para la prueba emplearon los mismos especímenes de resistividad eléctrica, ya que las condiciones de las muestras son las mismas para ambos ensayos. Esta prueba consistió en colocar el cilindro de forma horizontal y aplicar una capa de gel en los transductores para que de esta manera al colocar el emisor y el receptor en las caras del cilindro para que se transmita el pulso ultrasónico (frecuencia entre 20 y 150 kHz) para recorrer la distancia de los 15 cm, y de esa manera se calculó la velocidad, para determinar la calidad de los geopolímeros. Las evaluaciones se realizaron a las edades de 3, 7, 14, 28 días.

## 3.4.2. Caracterización Microestructural

Se realizó la evaluación microestructural de los geopolímeros y el análisis de la reacción de polimerización a los especímenes, los cuales fueron tratados con alcohol isopropílico, para detener la reacción de polimerización, posteriormente se secó durante 48 h a una temperatura de 40 °C. Dicha caracterización se llevó а cabo mediante las técnicas de Microscopia Electrónica de Barrido/Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (SEM/EDS), Difracción de rayos X (DRX) y Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).Las evaluaciones se realizaron a las edades de 3, 7, 14, 28 días.

# **CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

## 4.1. Caracterización de Materiales

### 4.1.1. Metacaolín

Se realizó el análisis de distribución de tamaño de partícula mostrado en la Figura 6, del cual se obtuvo un tamaño de partícula promedio de D<sub>50</sub>=15.87 µm, mediante el uso del equipo Microtrac. Del mismo modo se obtuvo su densidad en el equipo Multipycnometer, Quantachrome, la cual es de  $\rho$ = 2.50 g/cm<sup>3</sup>.



Figura 6.Distribución de tamaño de partícula del precursor.

Para obtener su composición química se empleó la técnica de Fluorescencia de Rayos X (FRX). Para llevar a cabo el análisis de FRX, se fabricó una pastilla con 10g de MK más 1g de cera en polvo como aglutinante. Dichos materiales fueron mezclados en un vaso de precipitado y después fueron colocados en una capsula de aluminio, para ser comprimidos en una prensa Atlas Specac y se sometió a una carga de 10 Ton durante un minuto para compactar. La pastilla se colocó en el espectrómetro Panalytical Epsolon-3XL para el análisis de FRX. La técnica permite obtener la relación de los óxidos presentes, así como el grado de pureza que esta denotado por la cantidad de aluminosilicatos. Tales resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5, donde se comprobó una pureza del 95% de este material.

Tabla 5. Composición química del precursor.

Compuesto	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO₂	CaO	SO₃	K₂O	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO₂
Concentración (%)	16.851	78.706	2.510	0.413	0.235	0.125	0.917	877.9 ppm

El precursor también fue analizado mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) en un equipo de la marca Panalytical Empyrean, que utiliza la emisión K $\alpha$  del cobre CuK $\alpha_1$  (1.5406 A). Las condiciones de operación del equipo fueron a 45 kV de voltaje de aceleración y 40 mA, de 5° a 70° a 20 a un paso de 0.02° por segundo y la muestra se giró ¼ de vuelta por segundo La técnica permite monitorear las fases cristalinas y/o mineralógicas en la muestra. El Difractograma se muestra en la Figura 7, donde se aprecia el halo amorfo de baja intensidad comprendido entre los ángulos característico de estas puzolanas presente de 17° y 30° de 20.



Figura 7. Difractograma de rayos X del precursor.

Para conocer la morfología del precursor, se analizó mediante Microscopia electrónica de Barrido (SEM). Los análisis fueron realizados en un equipo JEOL modelo JSM-6490LV, con condiciones de trabajo de 20 kV como voltaje de aceleración y un tamaño de abertura de 50. En la Figura 8Figura 8, se muestra que la predominancia de las partículas son tipo lajas alargadas e irregulares, lo cual corrobora la amorficidad de dicho material. Para dicho análisis se colocó una pequeña cantidad del material sobre una cinta de carbono para mantenerlo fijo en el porta muestras de acero y después se recubre por deposición con una nanocapa de oro-paladio, para convertir la superficie de la muestra en conductora, donde el haz de electrones emitido permite observar al material con una buena resolución.



Figura 8. Micrografía por barrido electrónico del precursor, amplificación x4000.

El precursor también fue analizado por Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FT-IR) en un Espectrómetro Shimadzu IR Tracer-100. El equipo utiliza un dispositivo de Reflectancia Total Atenuada (ATR) dentro de un rango espectral de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup> en modo de transmisión, con 32 escaneos y resolución de 4. Dicho espectro se muestra la Figura 9, donde se puede observar la transmitancia, de las bandas características alrededor de los 783 cm<sup>-1</sup> de los enlaces de Al-O y Si-O a los 1058 cm<sup>-1</sup>.

Espectro FT-IR Precursor



Figura 9. Espectro FT-IR del precursor, en transmitancia.

## 4.1.2. Zeolita Natural (ZN)

En la Tabla 6 se presenta el análisis químico de Flouresencia de Rayos X del material, donde la relación Si/Al presente es de 13.3 aproximadamente, se puede observar también que los óxidos presentes son iguales a los del metacaolín (Tabla 5), esto debido a que ambos materiales son arcillas.

Compuesto	AI <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K20	CaO	MgO	<b>Fe</b> <sub>2</sub> <b>O</b> <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO₂
Concentración (%)	6.422	85.516	1.600	1.478	0.188	0.776	2.877	466.3 ppm

Del análisis DRX mostrado en la Figura 10, se observó que el material tiene un halo amorfo comprendido entre los 20 y los 35 grados del ángulo 20. Además, se identificaron las fases mineralógicas características del material tipo clinoptilolita, y algunos óxidos presentes. En su comparación con el MK, se identificaron diversas fases minerales de silicio, como elemento de mayor abundancia y de calcio en menor intensidad, cerca del 2% en sus composiciones químicas.



Figura 10. Difractograma de rayos X de la Zeolita Natural, tipo Clinoptilolita.

En el análisis de DLS se obtuvo el Figura 11, que se muestra a continuación, empleando una concentración de 0.05% y una dispersión ultrasónica de 30 min. a una intensidad de 70%, 20 kHz. Los resultados se resumen en la Tabla 7, el pico uno es el que presenta mayor intensidad y tamaños de partícula mayores; mientras que el pico dos tiene menor porcentaje de intensidad. Esto último, que significa que hay una menor concentración de material pequeño, por lo cual el tamaño promedio es de 347.4 nm.

Pico No.	Intensidad (%)	Tamaño (nm)
1	85.5	399.4
2	14.5	119.2
Tamaño pro	347.4	

Tabla 7. Análisis DLS Zeolita Natural.



Figura 11. Análisis DLS Zeolita Natural.

Las micrografías realizadas se muestran en la Figura 12, donde se puede observar una estructura amorfa con una morfología de partículas redondeadas e irregulares tipo lajas, donde la mayoría de las partículas se encuentran aglomeradas. La distribución de tamaños que rondan por debajo de la media micra, los cuales fueron corroborados mediante la técnica de análisis DLS.



Figura 12. Micrografías (SEM) Zeolita Natural. a) x500, b) x1000, c) x2000, d) x4000.

La zeolita natural se analizó también por Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FT-IR) en un Espectrómetro Shimadzu IR Tracer-100. El equipo utiliza un dispositivo de Reflectancia Total Atenuada (ATR) dentro de un rango espectral de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup> en modo de transmisión, con 32 escaneos y resolución de 4. Dicho espectro se observa en la Figura 13, donde este tipo de zeolitas se caracteriza por tener dos picos presentes, uno comprendido cerca de la frecuencia de 1000 cm<sup>-1</sup> y otro alrededor de los 1600 cm<sup>-1</sup>. Los cuales están
asociados a los enlaces a los enlaces Si-Al-O y a la vibración de los grupos OH del agua presente, respectivamente [62].



Figura 13. Espectro FT-IR de la Zeolita Natural, en transmitancia.

### 4.1.3. Síntesis Zeolita LTA Referencia

En la Tabla 8 se presenta el análisis químico de Fluorescencia de Rayos X del material, donde se muestran los porcentajes de los componentes expresados como óxidos. Sus principales componentes son SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y Na<sub>2</sub>O sumando entre estos un 98%. El óxido predominante es el de silicio, el cual es necesario en un precursor del geopolímero para desarrollar una mayor reactividad y desempeño mecánico de acuerdo con la literatura. Debido a que se usaron las

mismas proporciones de los precursores de la zeolita, el análisis químico por FRX, es el mismo para las demás zeolitas sintetizadas.

Tabla 8. Análisis FRX Zeolita LTA.

Compuesto	Na₂O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	<b>P</b> <sub>2</sub> <b>O</b> <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Concentración (%)	13.109	15.687	69.462	0.151	0.659	0.777	806.3 ppm

Del análisis DRX mostrado en la Figura 14, se puede observar una presencia cristalina característica de ese tipo de zeolita, donde las principales fases mineralógicas son la zeolita A y la 5A, así como algunos cristales de triyoduro de fosforo cálcico. Si dicho material se compara con la zeolita natural (ZN) y el precursor (MK), no existe relación en el Difractograma debido a que el MK es completamente cristalino, con una estructura cubica y ortorrómbica bien definida, y la ZN presenta un halo amorfo comprendido entre los 20 y los 35 grados del ángulo 20, característica de las zeolitas amorfas.



Figura 14. Difractograma de rayos X de la Zeolita LTA de Referencia.

De acuerdo con el análisis de DLS se obtuvo la Figura 15 que se muestra a continuación, empleando una concentración de 0.05% y una dispersión ultrasónica de 30 min. a una intensidad de 70%, 20 kHz. Los resultados se resumen en la Tabla 9. El pico uno presenta mayor intensidad y tamaños de partícula mayores, el pico dos tiene menor porcentaje de intensidad lo que significa que hay una menor concentración de material pequeño, por lo cual el tamaño promedio es de 871.0 nm.

Pico No.	Intensidad (%)	Tamaño (nm)
1	94.1	593.1
2	5.9	72.61
Tamaño pr	omedio (nm):	871.0

Tabla 9. Análisis DLS Zeolita LTA de Referencia.



Figura 15. Análisis DLS Zeolita LTA de referencia.

En las micrografías presentadas en la Figura 16, se observan aglomeraciones del material, la morfología observada es una estructura cristalina cubica con tamaños de partícula de 2 a 3 µm mayormente. Debido al grado de aglomeración observado en estas micrografías, se tomó la decisión de dispersar el material. Una vez dispersado, se colocó una gota sobre un portaobjetos y se dejó secar a temperatura ambiente, para posteriormente ser recubierta con la nanocapa de oro-paladio. Lo anterior se realizó para ser analizada en el microscopio electrónico de barrido para obtener una mejor visualización del material, así como realizar algunas mediciones del tamaño de las partículas de manera cualitativa. Las imágenes de dichas microestructuras se muestran en la Figura 17.



Figura 16. Micrografías (SEM) Zeolita LTA Referencia. a) x500, b) x1000, c) x2000, d) x4000.



Figura 17. Micrografías (SEM) Zeolita LTA Referencia Dispersada.

La zeolita de referencia se analizó también por Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FT-IR) en un Espectrómetro Shimadzu IR Tracer-100. El equipo utiliza un dispositivo de Reflectancia Total Atenuada (ATR) dentro de un rango espectral de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup> en modo de transmisión, con 32 escaneos y resolución de 4. Dicho espectro se observa en la Figura 18, donde la banda que ocurre en el rango de 3300-3500 cm<sup>-1</sup> resulta de la vibración de los grupos OH del agua presente. La banda que aparece en el rango de 1600-1650 cm<sup>-1</sup> es el resultado del agua ligada molecularmente en la estructura (vibración por deformación). Las bandas de vibración a 950-1250 cm<sup>-1</sup> resultan de los enlaces estructurales de la red de aluminosilicato Si-O. Al-O de la zeolita. Las bandas en la región de 500–650 cm<sup>-1</sup> están relacionadas con la presencia de los anillos dobles (D4R y D6R) en las estructuras de estos materiales. Las bandas en la región de 420 a 500 cm<sup>-1</sup> están relacionados con las vibraciones internas del tetraedro de Si-O y Al-O de sodalita y cancrinita [63]. Las bandas de transmitancia de las demás zeolitas LTA sintetizadas, se encuentran en los mismos rangos, por lo cual no se incluyeron en los resultados de estas, ya que son características propias del material y de su composición química.

FT-IR Zeolita LTA Referencia



Figura 18. Espectro FT-IR Zeolita LTA Referencia.

#### 4.1.4. Síntesis Zeolita LTA 5

En la Figura 19 se muestra el DRX de la zeolita LTA 5, en la cual se puede observar un halo amorfo comprendido entre los 20 y los 35 grados del ángulo de 20, así como unas fases mineralógicas de la zeolita A y la ZZ1. La relación que existe con la zeolita de referencia es que se trata del mismo material y composición química, solo que su estructura fue modificada mediante un tratamiento térmico diferente, pero aún siguen presentes algunos picos de menor intensidad de la zeolita A. Lo anterior indica la presencia de pequeñas cantidades del material cristalino.



Figura 19. Difractograma de rayos X de la Zeolita LTA 5.

Del análisis de tamaño de partícula realizado por el método DLS, se puede apreciar en la Tabla 10, la presencia de dos picos, donde la mayoría del material se concentra por arriba de los 350 nm, por lo cual el tamaño promedio de las partículas es de 446.7 nm, lo cual se puede verificar en la Figura 20.

Pico No.	Intensidad (%)	Tamaño (nm)
1	91.8	352.3
2	8.2	77.91
Tamaño prom	446.7	

Tabla 10. Análisis DLS Zeolita LTA 5.



Figura 20. Análisis DLS Zeolita LTA 5.

Se realizó el análisis SEM para visualizar la morfología de las partículas dispersadas. En la Figura 21Figura 21, se presentan las micrografías de Zeolita LTA 5, que a diferencia de las micrografías de la Zeolita LTA de Referencia en la Figura 17, se puede apreciar una morfología no definida, con presencia de partículas angulosas, redondeadas. Además, se observan pequeñas cantidades de material disperso y otras zonas donde se presentan aglomeraciones de las partículas.



Figura 21. Micrografías (SEM) de Zeolita LTA 5. a) x500, b) x1000, c) x2000, d) x4000.

### 4.1.5. Síntesis Zeolita LTA 6

El resultado del DRX realizado a la síntesis de la zeolita LTA 6 se muestra en la Figura 22. En el material se encontraron dos halos amorfos uno comprendido en entre los 20 y 35 grados del ángulo 20 y el otro entre los 40 y 50 grados de este. También se observaron algunas fases mineralógicas de Zeolita A contaminada con estroncio (Sr). Además, se encontró Zeolita 5A, el cual hace referencia a los aluminosilicatos de calcio hidratados, como una reacción que no culmino el material. También se localizó una pequeña presencia de Hierro.



Figura 22. Difractograma de rayos X de la Zeolita LTA 6.

Del análisis de tamaño de partícula realizado por el método DLS, se puede apreciar en la Tabla 11Tabla 10, la presencia de dos picos, donde la mayoría del material se concentra por arriba de los 380 nm, por lo cual el tamaño promedio de las partículas es de 350.3 nm, lo cual se puede verificar en la Figura 23.

Pico No.	Intensidad (%)	Tamaño (nm)
1	74.1	382.5
2	25.9	138.6
Tamaño pro	omedio (nm):	350.3

Tabla 11. Análisis DLS Zeolita LTA 6.



Figura 23. Análisis DLS Zeolita LTA 6.

En la Figura 24, se presentan las micrografías de la Zeolita LTA 6. De estas, se puede observar material con aglomeraciones de partículas. A la amplificación de x4000, se puede observar una morfología de tipo angulosa y pequeñas cantidades de forma redondeada o nubosa.



Figura 24. Micrografías (SEM) de Zeolita LTA 6. a) x500, b) x1000, c) x2000, d) x4000.

# 4.1.6. Síntesis Zeolita LTA 7

El difractograma de rayos X mostrado en la Figura 25, es muy representativo de la zeolita de referencia, ya que presenta un espectro de tipo cristalino. Las principales fases cristalinas encontradas en el difractograma son la zeolita 5A y Ag Zeolita A.



Figura 25. Difractograma de rayos X de la Zeolita LTA 7.

Del análisis de tamaño de partícula realizado por el método DLS, se puede apreciar en la Tabla 12, la presencia de dos picos. La mayoría del material se concentra por arriba de los 590 nm, por lo cual el tamaño promedio de las partículas es de 814.2 nm, lo cual se puede verificar en la Figura 26.

Tabla 12. Análisis DLS Zeolita LTA 7.

Pico No.	Intensidad (%)	Tamaño (nm)
1	86.5	594.1
2	13.5	104.3
Tamaño pro	omedio (nm):	814.2



Figura 26. Análisis DLS Zeolita LTA 7.

Respecto al análisis SEM realizado se puede observar en la Figura 27 una buena dispersión del material, así como una morfología tipo cubica, donde los cristales se encuentran bien definidos. El material tiene un tamaño menor a la zeolita de referencia, pero hasta tres veces mayor que sus contrapartes.



Figura 27. Micrografías (SEM) de Zeolita LTA 7. a) x500, b) x1000, c) x2000, d) x4000.

#### 4.1.7. Síntesis Zeolita LTA 8

En el análisis DRX mostrado en la Figura 28, se observó una semejanza al difractograma de la Zeolita LTA 6. La diferencia radica en la presencia mineralógica del Hierro, pero este como un componente de reacción con los aluminosilicatos hidratados. De igual manera se presentan dos halos que indican la amorficidad del material.



Figura 28. Difractograma de rayos X de la Zeolita LTA 8.

En el análisis de tamaño de partícula realizado por el método DLS, se puede apreciar en la Tabla 13, la presencia de dos picos, donde la mayoría del material se concentra entre los 168 y 470 nm, por lo cual el tamaño promedio de las partículas es de 313.7 nm, lo cual se puede verificar en la Figura 29.

Pico No.	Intensidad (%)	Tamaño (nm)
1	53.3	470.7
2	46.7	168.3
Tamaño pro	Tamaño promedio (nm):	

Tabla 13. Análisis DLS Zeolita LTA 8.



Figura 29. Análisis DLS Zeolita LTA 8.



Figura 30. Micrografías (SEM) de Zeolita LTA 8. a) x500, b) x1000, c) x2000, d) x4000.

Respecto al análisis SEM realizado se puede observar en la Figura 30 una buena dispersión del material, así como una irregular, con pocas aglomeraciones del material. A la amplificación de x2000, se puede observar una morfología de tipo angulosa y pequeñas cantidades de forma redondeada o nubosa.

### 4.1.8. Síntesis Zeolita LTA 9

En el difractograma de rayos X mostrado en la Figura 31, ser presenta un halo amorfo comprendido entre los 20 y los 35 grados del ángulo de 20. También se encuentra la presencia de fases mineralógicas Ag zeolita A y Ag zeolita NaA, lo cual indica la presencia de algunos cristales de zeolita tipo A contaminada.



Figura 31. Difractograma de rayos X de la Zeolita LTA 9.

El análisis de tamaño de partícula realizado por el método DLS, se puede apreciar en la Tabla 14.Tabla 13, Se observó un pico centrado en los 305 nm, por lo cual el tamaño promedio de las partículas es de 332.5 nm, lo cual se puede verificar en la Figura 32.

Tabla 14. Análisis DLS Zeolita LTA 9.

Pico No.	Intensidad (%)	Tamaño (nm)
1	100	305.3
Tamaño pr	omedio (nm):	332.5



Figura 32. Análisis DLS Zeolita LTA 9.

De acuerdo con el análisis DRX el material es amorfo, con algunas presencias cristalinas las cuales se pueden observar en la Figura 33. En la d), se llegan a apreciar algunos cristales cúbicos.



Figura 33. Micrografías (SEM) de Zeolita LTA 9. a) x500, b) x1000, c) x2000, d) x4000.

### 4.1.9. Síntesis Zeolita LTA 10

Los resultados del análisis DRX, se muestran en la Figura 34, en la cual solo se observó la presencia de la Zeolita A, como un aluminosilicato de sodio hidratado en forma cubica.



Figura 34. Difractograma de rayos X de la Zeolita LTA 10.

En el análisis de tamaño de partícula realizado por el método DLS, en la Tabla 15 se aprecia la presencia de tres picos. La mayoría del material se concentra entre los 171 y 535 nm, y un tercer pico alrededor de las 5 micras, donde se puede decir que el material no se dispersó por completo. El tamaño promedio de las partículas es de 308.9 nm, lo cual se puede verificar en la Figura 35.

Pico No.	Tamaño (nm)	Intensidad (%)
1	535.8	60.6
2	171.1	35.8
3	5021	3.6
Tamaño promedio (nm)		308.9

Tabla 13. Analisis DES Zeolila ETA 10	Tabla	15.	Análisis	DLS	Zeolita	LTA	10
---------------------------------------	-------	-----	----------	-----	---------	-----	----



Figura 35. Análisis DLS Zeolita LTA 10.

En la Figura 36, se presentan las micrografías de Zeolita LTA 10. De estas, se puede observar el material disperso con relativamente baja aglomeración de partículas. No se alcanzaron a observar partículas definidas inclusive a la amplificación de x4000.



Figura 36. Micrografías (SEM) de Zeolita LTA 10. a) x500, b) x1000, c) x2000, d) x4000.

## 4.1.10. Síntesis Zeolita LTA 11

El resultado del análisis DRX, se presenta en la Figura 37, el cual nos indica la presencia de una estructura bien definida, de tipo cubica; la cual puede ser corroborada en las micrografías. Además, se encontró la presencia mineralógica de Zeolita 5A y Zeolita 4A. Dicho difractograma es muy similar al de la zeolita de referencia.



Figura 37. Difractograma de rayos X de la Zeolita LTA 11.

En el análisis de tamaño de partícula realizado por el método DLS, se puede apreciar en la Tabla 16, la presencia de dos picos, donde la mayoría del material se concentra en los 504.2 nm. El tamaño promedio de las partículas es de 685.0 nm, lo cual se puede verificar en la Figura 38.

Tabla 16. Anális	is DLS	Zeolita	LTA	11.
------------------	--------	---------	-----	-----

Pico No.	Intensidad (%)	Tamaño (nm)
1	78.7	504.2
2	21.3	109.8
Tamaño pro	omedio (nm):	685.0



Figura 38. Análisis DLS Zeolita LTA 11.

Del análisis SEM se muestran las micrografías de la Figura 39, donde se puede observar una buena dispersión del material con diferentes tamaños, así como una estructura cubica bien definida.



*Figura 39. Micrografías (SEM) de Zeolita LTA 11. a) x500, b) x1000, c) x2000, d) x4000.* 

# 4.1.11. Síntesis Zeolita LTA 12

El difractograma de rayos X mostrado en la Figura 40, se observa un halo amorfo comprendido entre los 20 y los 35 grados del ángulo 20, muy parecido al difractograma de la zeolita LTA 9. Además, cuenta con misma presencia del pico mineralógico de Ag de la zeolita NaA.



Figura 40. Difractograma de rayos X de la Zeolita LTA 12.

En el análisis de tamaño de partícula realizado por el método DLS, se puede apreciar en la Tabla 17, la presencia de dos picos, donde la mayoría del material se concentra entre los 339 nm y tamaños inferiores, por lo cual el tamaño promedio de las partículas es de 330.4 nm, lo cual se puede verificar en la Figura 41.

Tabla 17. Análisis DLS Zeolita LTA 12.

Pico No.	Intensidad (%)	Tamaño (nm)
1	98.4	339.9
2	1.6	5547
Tamaño pr	omedio (nm):	330.4



Figura 41. Análisis DLS Zeolita LTA 12.

En las micrografías de la Figura 42 se muestra la presencia de algunos cristales cúbicos, pero una predominancia de material amorfo de tipo redondeado o nuboso con diversos tipos de tamaños de partícula.



Figura 42. Micrografías (SEM) de Zeolita LTA 12. a) x500, b) x1000, c) x2000, d) x4000.

# 4.1.12. Síntesis Zeolita LTA 13

El difractograma de rayos X presentado en la Figura 43, muestra un halo amorfo muy similar a los de sus contrapartes amorfas, comprendido entre los 20 y los 35 grados del ángulo de 20. También se observa un pequeño pico que coincide con la zeolita A y otro de la zeolita ZZ1. Por lo cual se podría decir que dicho material presenta una buena síntesis, logrando obtener un alto grado de amorficidad en el material.



Figura 43. Difractograma de rayos X de la Zeolita LTA 13.

En el análisis de tamaño de partícula realizado por el método DLS, en la Tabla 18, se observó la presencia de dos picos, donde la mayoría del material se concentra entre los 129 y 344 nm. El tamaño promedio de las partículas es de 343.4 nm, lo cual se puede verificar en la Figura 44.

Tabla 18. Analisis DLS Zeolita LTA 13.				
	Intensidad			

Pico No.	Intensidad (%)	Tamaño (nm)
1	78.8	344.1
2	21.2	129.6
Tamaño promedio (nm):		343.4



Figura 44. Análisis DLS Zeolita LTA 13.

Las micrografías de SEM de la Figura 45 del material, se observa una morfología de tipo angulosa, y buena dispersión del material observado.



Figura 45. Micrografías (SEM) de Zeolita LTA 13. a) x500, b) x1000, c) x2000, d) x4000.

## 4.1.13. Síntesis Zeolita LTA 14

El difractograma de rayos X presentado en la Figura 46, se muestra un halo amorfo muy similar a los de sus contrapartes y sobre todo a la zeolita LTA 13, el cual está comprendido entre los 20 y los 35 grados del ángulo de 20. También se observa un par de picos que coincide con la zeolita ZZ1. Por lo cual se podría decir que dicho material presenta una buena síntesis, logrando obtener un alto grado de amorficidad.



Figura 46. Difractograma de rayos X de la Zeolita LTA 14.

En el análisis de tamaño de partícula realizado por el método DLS, se puede apreciar en la Tabla 19, la presencia de un pico donde la mayoría del material se concentra entre los 277 nm, por lo cual el tamaño promedio de las partículas es de 267 nm, lo cual se puede verificar en la Figura 47.

Tabla 19. Análisis DLS Zeolita LTA 14.

Pico No.	Intensidad (%)	Tamaño (nm)
1	100	277.0
Tamaño promedio (nm)		267.0



Figura 47. Análisis DLS Zeolita LTA 14.

En las micrografías de SEM de la Figura 48, se observa una morfología de tipo angulosa y redondeada con distintos tamaños de partícula del material observado.



Figura 48. Micrografías (SEM) de Zeolita LTA 14. a) x500, b) x1000, c) x2000, d) x4000.

### 4.1.14. Elección de Zeolitas sintetizadas de interés

Se tomo como base la zeolita de referencia, según la síntesis de la IZA, en base a eso se buscaron tres zeolitas que cumplieran con los requerimientos establecidos, de amorficidad y menor tamaño de partícula. Para lo anterior, se seleccionó la zeolita LTA 5, 13 y 14, debido a la presencia de Zeolita A (LTA) y la distribución de tamaños en el análisis DLS.
### 4.2. Sorptividad y análisis microestructural

Se realizaron especímenes cúbicos de 5 cm, y el procedimiento se siguió de acuerdo con la NMX-C-529. De la misma manera se realizaron probetas cubicas de 1 pulgada, las cuales fueron sometidas a las mismas condiciones de curado de esta prueba. De estos ultimos especímenes se realizó la caracterización microestructural correspondiente.

Los resultados de la prueba de sortividad estan mostrados en la Tabla 20, los cuales se graficaron en la Figura 49. Se observó una tendencia en la reducción del coeficiente de absorción capilar en los 14 y 28 días. Se deduce que la formación de geles tipo NASH y la reacción de las zeolitas aumenta, y con esto se densifica la matriz conforme avanza el tiempo de curado.

Edad (días)	Coeficiente de Absorción Capilar (kg/m²min½)								
Mezcla	MR	GZN	GR1	G5	G13	G14			
3	1.40 x10 <sup>-3</sup>	1.60 x10 <sup>-3</sup>	1.59 x10 <sup>-3</sup>	1.46 x10 <sup>-3</sup>	1.75 x10 <sup>-3</sup>	1.52 x10 <sup>-3</sup>			
7	1.42 x10 <sup>-3</sup>	1.49 x10 <sup>-3</sup>	1.52 x10 <sup>-3</sup>	1.67 x10 <sup>-3</sup>	1.67 x10 <sup>-3</sup>	1.75 x10 <sup>-3</sup>			
14	1.19 x10 <sup>-3</sup>	1.48 x10 <sup>-3</sup>	1.19 x10 <sup>-3</sup>	1.21 x10 <sup>-3</sup>	1.22 x10 <sup>-3</sup>	1.39 x10 <sup>-3</sup>			
28	1.27 x10 <sup>-3</sup>	1.32 x10 <sup>-3</sup>	1.34 x10 <sup>-3</sup>	1.39 x10 <sup>-3</sup>	1.35 x10 <sup>-3</sup>	1.33 x10 <sup>-3</sup>			

Tabla 20. Coeficientes de Absorción Capilar, según NMX-C-529.

#### SORTIVIDAD



Figura 49. Coeficiente de Absorción Capilar, según NMX-C-529.

Otra forma de expresar dichos resultados son mediante el Índice de Absorción Capilar tales datos se muestran en la Tabla 21, donde se muestra cuantos kilos de agua puede absorber el material en un metro cuadrado de acuerdo con la ASTM C1585. En la Figura 50, se puede apreciar que a la edad de 14 días se muestra un decremento en todas las mezclas. Lo anterior puede estar asociado a la red polimérica que se empieza a formar o a las deformaciones químicas presentes en la matriz según Zhenming L et., al. [64]. En esta etapa, las cadenas se encuentran enlazadas entre sí, formando geles y una zona de nucleación (densa), para después deformarse y reorganizar las cadenas poliméricas dentro de la matriz formando el proceso de polimerización [64]. A lo anterior también influyen las condiciones y épocas de curado, según Basil Salah et., al., que explican la tendencia a disminuir la resistencia a la compresión los 7 días, por lo cual el valor aumenta [65], esto explica la tendencia a volver a aumentar el valor de la absorción.

Edad (días)	Índice de Absorción Capilar (kg/m²)								
Mezcla	MR	GZN	GR1	G5	G13	G14			
3	5.61	6.39	6.36	5.83	7.01	6.07			
7	5.68	5.95	6.08	6.69	6.68	7.00			
14	4.75	5.93	4.75	4.83	4.87	5.56			
28	5.08	5.28	5.35	5.56	5.41	5.33			

Tabla 21. Índice de Absorción Capilar.



#### SORTIVIDAD

Figura 50. Índice de Absorción Capilar.

El resultado de la prueba de sortividad de *GZN*, se plasmó en el gráfico mostrado en la Figura 49. En la gráfica se muestra una tendencia más estable que la mezcla MR en la capacidad de absorción, donde en todas las edades posteriores a la inicial hay un pequeño decremento en este coeficiente. Lo anterior podría indicar una mejora en la matriz polimérica, lo cual podría estar asociada a la formación de geles y fases vítreas dentro del proceso de geopolimerización, para que de esta manera se reduzcan las cavidades capilares.

Para la prueba de sortividad de *GR1* se obtuvo el gráfico mostrado en la Figura 49**Error! Reference source not found.**, donde se muestra una tendencia a disminuir la capacidad de absorción a los siete días y 14 días, lo cual puede estar ligado con la formación de geles y el reacomodo de algunos materiales dentro de la matriz, así como a la formación de geles y fases vítreas dentro del proceso de geopolimerización, con un ligero aumento a los 28 días, no igualado a la forma inicial.

Para la prueba de sortividad de *G5* se obtuvo el gráfico mostrado en la Figura 49**Error! Reference source not found.**, donde se muestra una tendencia a aumente la capacidad de absorción a los siete días a aumentar esto puede ser ocasionado por la pequeña formación de las cadenas poliméricas, las cuales no alcanzan a cubrir la red capilar. A los 14 días hay un decremento, lo cual puede estar ligado con la formación de geles y el reacomodo de algunos materiales dentro de la matriz, así como a la formación de geles y fases vítreas dentro del proceso de geopolimerización, con un ligero aumento a los 28 días.

Para la prueba de sortividad de *G13* se obtuvo el gráfico mostrado en la Figura 49**Error! Reference source not found.**, donde se muestra una tendencia a disminuir la capacidad de absorción a los siete días y 14 días, lo cual puede estar ligado con la formación de geles y el reacomodo de algunos materiales dentro de la matriz, así como a la formación de geles y fases vítreas dentro del proceso de geopolimerización, con un ligero aumento a los 28 días, no igualado a la forma inicial.

Para la prueba de sortividad de *G14* se obtuvo el gráfico mostrado en la Figura 49Error! Reference source not found., donde se muestra una tendencia a aumentar la capacidad de absorción a los siete días, lo cual puede estar ligado con la formación de geles y el reacomodo de algunos materiales dentro de la matriz, así como a la formación de geles y fases vítreas dentro del proceso de geopolimerización, con una disminución a los 14 días y a los 28 días, manteniéndose más estable.

### 4.2.1 Análisis Microestructural

Los datos obtenidos en la prueba para la mezcla *MR* son los mostrados en la Figura 49. En la gráfica se muestra una tendencia a aumentar su capacidad de absorción a los siete días. Lo anterior puede estar ligado a la disminución de la intensidad de la banda que se encuentra debajo de los 1000 cm<sup>-1</sup> en el espectro FTIR de la Figura 52, así como a la formación de geles y fases vítreas dentro del proceso de geopolimerización.

En el análisis DRX, se puede observar en la Figura 51 cómo es que el precursor (MK) reacciona con los activadores alcalinos, donde la intensidad del pico mayor de MK se reduce. Ademas, se observó donde la calcita cambia de fase a carbonato de calcio a los 28 días de curado. Peigang He et. al., [69] emplearon la técnica de DRX para analizar el precursor MK contra los geopolímeros confirmando lo descrito anteriormente. El MK con un halo amorfo centrado a los 22° de 20 aproximadamente y algunos picos característicos del cuarzo. Después de la geopolimerización, el halo amorfo se movió a ángulos mayores y aun notándose la presencia de cuarzos o fases silíceas.



Figura 51. Difractograma de rayos X de Mezcla de Referencia a edades evaluadas.

Del análisis FTIR, en la Figura 52 se resaltaron las zonas donde las bandas de transmitancia son significativas para este tipo de materiales. Las vibraciones entre los 600 y 800 cm<sup>-1</sup> se representan algunas flexiones en los tetraedros de los enlaces AI-O-Si y entre los 800 y 900 cm<sup>-1</sup>. Estas flexiones correspondientes a los enlaces Si-OH por la incorporación de silicatos solubles, que para este caso es el silicato de sodio que forma parte de uno de los activadores alcalinos [66]. Las vibraciones correspondientes entre los 900 y 1000 cm<sup>-1</sup> son parte del estiramiento donde no hubo formación de puentes por el oxígeno, pero si enlaces de Si-O-Na [66].



Figura 52. Análisis FTIR mezcla MR.

Algunos otros autores mencionan que entre las bandas de 900 a 1100 cm<sup>-1</sup> en el precursor MK, hay un corrimiento de la banda comprendida en estos rangos, esto es debido a la incorporación de los activadores, como consecuencia de la disolución de los aluminosilicatos [67]. Las vibraciones de las bandas comprendidas entre los 1200 y 1800 cm<sup>-1</sup> son atribuidas a diferentes factores entre ellos, un aumento en el contenido de la fase vítrea por efecto de la disolución de la fuente de aluminosilicatos, una elevada reactividad en la fuente de aluminosilicatos por el grado de amorficidad, la formación de geles NASH en el proceso de geopolimerización; o una combinación de estos [67]. Las bandas comprendidas entre los 2200 y los 2400 cm<sup>-1</sup> corresponden a la carbonatación del material. Y las bandas comprendidas entre los 3300 y 3500 cm<sup>-1</sup> son vibraciones de los grupos OH del agua presente en la matriz [68].

En el Difractograma realizado mostrado en la Figura 53 se puede observar la misma tendencia que para la mezcla GZN, donde el precursor reacciona con los activadores alcalinos, donde la intensidad del pico mayor de MK se reduce. El espectro FTIR de la Figura 54, se observaron bandas de 600 y 800 cm<sup>-1</sup> las cuales son vibraciones de tensión en el enlace Al-O, específicamente para iones Al con numero de coordinación cuatro [67]. Las bandas comprendidas entre los 950 y 1050 cm<sup>-1</sup> se pueden deber a enlaces de Si-Al-O en la reacción de geopolimerización y secundariamente en la ZN [68].



Figura 53. Difractograma de rayos X de Mezcla GZN a edades evaluadas

Las vibraciones de las bandas comprendidas entre los 1200 y 1800 cm<sup>-1</sup> son atribuidas a diferentes factores entre ellos, un aumento en el contenido de la fase vítrea por efecto de la disolución de la fuente de aluminosilicatos, una elevada reactividad en la fuente de aluminosilicatos por el grado de amorficidad, la formación de geles NASH en el proceso de geopolimerización; o una combinación de estos [67]. Las bandas comprendidas entre los 2200 y los 2400 cm<sup>-1</sup> corresponden a la carbonatación del material. Y las bandas comprendidas entre los 3300 y 3500 cm<sup>-1</sup> son vibraciones de los grupos OH del agua presente en la matriz [68].



Figura 54. Análisis FTIR mezcla GZN.

En el Difractograma realizado mostrado en la Figura 55, se puede observar la misma tendencia que en los anteriores, donde el precursor reacciona con los activadores alcalinos, donde la intensidad del pico mayor de MK se reduce. Ademas, se observó la presencia de calcita, y gran predominancia de sílice a los 28 días.

Lo observado en la Figura 56, del espectro FTIR en las bandas comprendidas entre los 500 y los 650 cm<sup>-1</sup> están relacionadas con la presencia de anillos dobles (D4R) y (D6R) en zeolitas tipo LTA, las bandas comprendidas entre los 950 a los 1250 cm<sup>-1</sup> aproximadamente representan enlaces estructurales en la red de aluminosilicatos Si-O, Al-O de zeolita LTA [68].



Figura 55. Difractograma de rayos X de Mezcla GR1 a edades evaluadas.

Las vibraciones de las bandas comprendidas entre los 1200 y 1800 cm<sup>-1</sup> son atribuidas a diferentes factores entre ellos, un aumento en el contenido de la fase vítrea por efecto de la disolución de la fuente de aluminosilicatos, una elevada reactividad en la fuente de aluminosilicatos por el grado de amorficidad, la formación de geles NASH en el proceso de geopolimerización; o una combinación de estos [67]. Las bandas comprendidas entre los 2200 y los 2400 cm<sup>-1</sup> corresponden a la carbonatación del material. Las bandas comprendidas entre los 3300 y 3500 cm<sup>-1</sup> son vibraciones de los grupos OH del agua presente en la matriz [68].



Figura 56. Análisis FTIR mezcla GR1.

En el Difractograma realizado mostrado en la Figura 57, se puede observar la misma tendencia que en el anterior difractograma, donde el precursor reacciona con los activadores alcalinos, donde la intensidad del pico mayor de MK se reduce. Ademas, se observó la presencia de calcita, y gran predominancia de sílice a los 28 días.



Figura 57. Difractograma de rayos X de Mezcla G5 a edades evaluadas.

Lo observado en el espectro FTIR de la Figura 58; en las bandas comprendidas entre 500 y los 800 cm<sup>-1</sup> son atribuidas a las Unidades de Construcción Secundarias (SBUs). Son tetraedros SiO<sub>4</sub> y AlO<sub>4</sub> que forman anillos de varios miembros que dan lugar a una forma sobre tetraédrica de orden intermedio, que pudieran ser fases zeolíticas [70]. Las bandas comprendidas entre los 500 y los 650 cm<sup>-1</sup> están relacionadas con la presencia de anillos dobles (D4R) y (D6R) en zeolitas tipo LTA. Las bandas comprendidas entre los 950 a los 1250 cm<sup>-1</sup> aproximadamente representan enlaces estructurales en la red de aluminosilicatos Si-O, Al-O de zeolita LTA [68]. Las vibraciones de las bandas comprendidas entre los 1200 y 1800 cm<sup>-1</sup> son atribuidas a diferentes factores entre ellos, un aumento en el contenido de la fase vítrea por efecto de la disolución de la fuente de aluminosilicatos, una elevada reactividad en la fuente de aluminosilicatos por el grado de amorficidad, la formación de geles NASH en el proceso de geopolimerización; o una combinación de estos [67]. Las bandas comprendidas entre los 2200 y los 2400 cm<sup>-1</sup> corresponden a la carbonatación del material. Y las bandas comprendidas entre los 3300 y 3500 cm<sup>-1</sup> son vibraciones de los grupos OH del agua presente en la matriz [68].



Figura 58. Análisis FTIR mezcla G5.

En el Difractograma realizado mostrado en la Figura 59 se puede observar la misma tendencia que en el anterior, donde el precursor reacciona con los activadores alcalinos, donde la intensidad del pico mayor de MK se reduce. Ademas, se observó una pequeña presencia de hierro, cuprita y la forma alfa del oxido de silicio a los 28 días.



Figura 59. Difractograma de rayos X de Mezcla G13 a edades evaluadas.

Del espectro FTIR de la Figura 60, las bandas comprendidas entre 420 a 500 cm<sup>-1</sup> son vibraciones internas del tetraedro de Si-O y Al-O de sodalita y cancrinita [68]. Las que están denotadas en los 500 a 600 cm<sup>-1</sup> están relacionadas con la formación de zeolitas de forma natural [67], también con la presencia de anillos dobles (D4R) y (D6R) en zeolitas tipo LTA. Las bandas de entre los 550 a los 800 cm<sup>-1</sup> son atribuidas a (SBUs), de tetraedros de orden intermedio [70], las bandas comprendidas entre los 950 a los 1250 cm<sup>-1</sup> aproximadamente representan enlaces estructurales en la red de aluminosilicatos Si-O, Al-O de zeolita LTA [68]. Las vibraciones de las bandas comprendidas entre los 1200 y 1800 cm<sup>-1</sup> son atribuidas a diferentes factores entre ellos, un aumento en el contenido de la fase

vítrea por efecto de la disolución de la fuente de aluminosilicatos, una elevada reactividad en la fuente de aluminosilicatos por el grado de amorficidad, la formación de geles NASH en el proceso de geopolimerización; o una combinación de estos [67]. Las bandas comprendidas entre los 2200 y los 2400 cm<sup>-1</sup> corresponden a la carbonatación del material. Y las bandas comprendidas entre los 3300 y 3500 cm<sup>-1</sup> son vibraciones de los grupos OH del agua presente en la matriz [68].



Figura 60. Análisis FTIR mezcla G13.

En el Difractograma realizado mostrado en la Figura 61 se puede observar la misma tendencia que en el anterior, donde el precursor reacciona con los activadores alcalinos, donde la intensidad del pico mayor de MK se reduce.



Figura 61. Difractograma de rayos X de Mezcla G14 a edades evaluadas.

Del espectro FTIR de la Figura 62, las bandas comprendidas entre 420 a 500 cm<sup>-1</sup> son vibraciones internas del tetraedro de Si-O y Al-O de sodalita y cancrinita [68]. Las que están denotadas en los 500 a 600 cm<sup>-1</sup> están relacionadas con la formación de zeolitas de forma natural [67], también con la presencia de anillos dobles (D4R) y (D6R) en zeolitas tipo LTA. Las bandas de entre los 550 a los 800 cm<sup>-1</sup> son atribuidas a (SBUs), de tetraedros de orden intermedio [70], las bandas comprendidas entre los 950 a los 1250 cm<sup>-1</sup> aproximadamente representan enlaces estructurales en la red de aluminosilicatos Si-O, Al-O de zeolita LTA [68]. Las vibraciones de las bandas comprendidas entre los 1200 y 1800 cm<sup>-1</sup> son atribuidas a diferentes factores entre ellos, un aumento en el contenido de la fase vítrea por efecto de la disolución de la fuente de aluminosilicatos, una elevada reactividad en la fuente de aluminosilicatos por el grado de amorficidad, la

formación de geles NASH en el proceso de geopolimerización; o una combinación de estos [67]. Las bandas comprendidas entre los 2200 y los 2400 cm<sup>-1</sup> corresponden a la carbonatación del material. Y las bandas comprendidas entre los 3300 y 3500 cm<sup>-1</sup> son vibraciones de los grupos OH del agua presente en la matriz [68].



Figura 62. Análisis FTIR mezcla G14.

## **CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES**

De acuerdo con las experimentaciones de síntesis de la zeolita LTA, se puede concluir lo siguiente: los resultados de tamaño de partícula obtenidos no son de tipo nanométrico, esto en relación con los procedimientos que indica la IZA, para lo cual se tiene que encontrar un punto entre la temperatura y tiempo en la formación de los sólidos, donde se sugiere reducir el tiempo de aplicación.

Los parametros a los cuales se modificaron al procedimiento de sintesis de la IZA, permitieron la obtención de nanozeolitas, aglomeradas y de tipo amorfo. El trabajo de dispersión realizado con la sonda de ultrasonido, permitió des aglomerar en cierto grado la zeolitas sintetizadas al grado de poder determinar sus tamaños por la técnica de DLS. La dispersión es necesaria para evitar nidos de nanopartículas en la matriz cementante. Sin embargo, esto redujo la trabajabilidad del material, significativamente; por lo que las mezclas con 12M no se pudieron fabricar por la alta reducción en la trabajabilidad y por el corto tiempo de fraguado inicial.

Los análisis de FTIR proporcionaron información sobre la reactividad de las nanozeolitas, donde se observaron una rápida evolución de la generación de las cadenas poliméricas del material. Esto no se alcanzó a percibir en la mezcla de referencia o con la zeolita de referencia.

Por otro lado, las pruebas de sortividad permitieron identificar que conforme avance el tiempo de curado, el geopolímero se vuelve cada vez más denso.

Algunos materiales sintetizados aceleraron la densificación del material a presentar reducciones en la sortividad a los 7 días de curado, a diferencia de la zeolita de referencia, donde esta se incrementaba.

## **CAPÍTULO 6. TRABAJO A FUTURO Y RECOMENDACIONES**

Como trabajo a futuro es encontrar el procedimiento adecuado para la obtención de tamaños nanométricos en la síntesis de zeolitas. Evaluar la reacción que tienen las zeolitas sintetizadas en la matriz geopolimérica, y realizar los análisis correspondientes para su caracterización.

Estudiar el efecto del pH en los sólidos sin lavado, resultantes de la síntesis de zeolitas LTA y evaluar su comportamiento de acuerdo con la reducción de activadores alcalinos, ya que a mayor pH se puede hacer un menor uso de NaOH.

Se recomienda como resultados del estudio utilizar centrifuga como método de filtrado, ya que se observa que se pierde menos cantidad de partículas pequeñas en el lavado de los sólidos.

# **CAPÍTULO 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] M. Villaquirán-Caicedo y R. Mejía de Gutiérrez, «Mechanical and microstructural analysis of geopolymer composites based on metakaolin and recycled silica,» *The American Ceramic Society*, vol. 102, pp. 3653-3662, 2018.
- [2] G. Fahim Huseien, J. Mirza, M. Ismail, S. Ghoshal y A. Abdulameer Hussein, «Geopolymer mortars as sustainable repair material: A comprehensive review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* vol. 80, pp. 54-74, 2017.
- [3] J. Davidovits, «Geopolymer cement, a review,» *Geopolymer Science and Technics*, vol. 21, pp. 1-11, 2013.
- [4] Z. Zhang, J. L. Provis, A. Reid y H. Wang, «Geopolymer foam concrete: An emerging material for sustainable construction,» *Construction and Building Materials*, vol. 56, pp. 113-127, 2014.
- [5] J. G. Olivier, J. A. Peters y G. Janssens-Maenhout, «Trends in global CO2 emissions. 2012 Report,» Report Netherlands, Netherlands, 2012.
- [6] A. Jinmo, K. Won-Seok y U. Wooyong, «Development of metakaolin-based geopolymer for solidification of sulfate-rich HyBRID sludge waste,» *Journal* of Nuclear Materials, vol. 518, pp. 247-255, 2019.

- [7] M. Juenger, F. Winnefeld, J. Provis y J. Ideker, «Advances in alternative cementitious binders,» *Cement and Concrete Research*, vol. 41, pp. 1232-1243, 2011.
- [8] P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey y J. S. Van Deventer, «The role of inorganic polymer technology in the development of 'green concrete,» *Cement and Concrete Research*, vol. 37, pp. 1590-1597, 2007.
- [9] M. Chau-Khun, Z. A. Abdullah y O. Wahid, «Structural and material performance of geopolymer concrete: A review,» *Construction and Building Materials*, vol. 186, pp. 90-102, 2018.
- [10] B. Singh, G. Ishwarya, M. Gupta y S. Bhattacharyya, «Geopolymer concrete: A review of some recent developments,» *Construction and Building Materials*, vol. 85, pp. 78-90, 2015.
- [11] C. Kenneth, Curry y H. G. van Oss, «Cement, Minerals Yearbook,» USGS Science for a changing World, USA, 2017.
- [12] A. Pierre-Claude, Binders for Durable and Sustainable Concrete, Abingdon: Taylor & Francis e-Library, 2008.
- [13] B. Sabir, S. Wild y J. Bai, «Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review,» *Cement and Concrete Composites*, vol. 23, pp. 441-454, 2001.
- [14] I. Garcia Lodeiro, N. Cristelo, A. Palomo y A. Fernández-Jiménez, «Use of industrial by-products as alkaline cement activators,» *Construction and Building Materials*, vol. 253, 2020.

- [15] J. L. Provis, «Alkali-activated materials,» *Cement and Concrete Research,* vol. 114, pp. 40-48, 2018.
- [16] M. Samarakoon, P. Ranjith, T. Rathnaweera y M. Perera, «Recent advances in alkaline cement binders: A review,» *Journal of Cleaner Production*, vol. 227, pp. 70-87, 2019.
- [17] C. Li, H. Sun y L. Li, «A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements,» *Cement and Concrete Research*, vol. 40, pp. 1341-1349, 2010.
- [18] J. Davidovits, «Geopolymer chemestry and sustainable development, the poly (sialate) terminology: a very useful and simple model for the promotion and understanting of green-chemestry.,» de *Proceedings of 2005 Geopolymer Conference*, Francia y Austria, 2005.
- [19] P. Rovnaník, «Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer,» *Construction and Building Materials,* vol. 24, pp. 1176-1183, 2010.
- [20] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez y J. Provis, «Geopolymer technology: the current state of the art.,» *Mater Science*, vol. 42, p. 2917–2933, 2007.
- [21] B. S. Al-Shathr y T. S. Al-Attar, «Effect of Curing System on Metakaolin Based Geopolymer Concrete,» *Journal of Babylon University,* vol. 24, 2016.
- [22] J. Davidovits, «30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs.,» de Geopolymer Conference, Melbourne, Australia,, 2002.

- [23] L. Chen, Z. Wang, Y. Wang y J. Feng, «Preparation and Properties of Alkali Activated Metakaolin-Based Geopolymer,» *Journal Materials*, vol. 767, nº 9, 2016.
- [24] A. M. Rashad, «Alkali-activated metakaolin: A short guide for civil Engineer
  An overview,» *Construction and Building Materials*, vol. 41, pp. 751-765, 2013.
- [25] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes y S. Jalali, «Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture,» *Construction and Building Materials*, vol. 22, p. 1315–1322, 2008.
- [26] L. Yun-Ming, H. Cheng-Yong, M. Mustafa Al Bakri y K. Hussin, «Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review,» *Progress in Materials Science*, vol. 83, p. 595–629, 2016.
- [27] C. Kuenzel, L. J. Vandeperre, S. Donatello y A. R. Boccaccini, «Ambient Temperature Drying Shrinkage and Cracking in Metakaolin-Based Geopolymers,» *The American Ceramic Society*, vol. 95, pp. 3270-3277, 2012.
- [28] A. Sudagar, S. Andrejkovičová, C. Patinha, A. Velosa, A. F. d. S. E. McAdam y F. Rocha, «A novel study on the influence of cork waste residue on metakaolin-zeolite based geopolymers,» *Applied Clay Science*, vol. 152, pp. 196-210, 2018.

- [29] N. Lee, H. R. Khalid y H. Lee, «Synthesis of mesoporous geopolymers containing zeolite phases by a hydrothermal treatment,» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 229, pp. 22-30, 2016.
- [30] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes y S. Jalali, «Alkali-activated binders: A review: Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products,» *Construction and Building Materials,* vol. 22, pp. 1305-1314, 2008.
- [31] Z. Zheng, X. Ma, Z. Zhang y Y. Li, «In-situ transition of amorphous gels to Na-P1 zeolite in geopolymer: Mechanical and adsorption properties,» *Construction and Building Materials*, vol. 202, pp. 851-860, 2019.
- [32] M. Stevenson y K. Sagoe-Crentsil, «Relationship between composition, structure and strength of inorganic polymers: part I metakaolin-drived inorganic polymers,» *Journal of Material Science*, vol. 40, pp. 2023-2026, 2005.
- [33] F. Zhang, L. Zhang, M. Liu, C. Mu, Y. N. Liang y X. Hu, «Role of alkali cation in compressive strength of metakaolin based geopolymers,» *Ceramics International,* vol. 43, pp. 3811-3817, 2017.
- [34] P. S. Singh, M. Trigg, I. Burgar y T. Bastow, «Geopolymer formation processes at room temperature studied by Si and Al,» *Materials Science and Engineering A*, vol. 396, pp. 392-402, 2005.
- [35] M. Granizo, M. Blanco-Varela y S. Martínez-Ramírez, «Alkali, activation of metakaolin: influence of synthesis parameters. In: Proceedings of the tenth

international congress on the chemistry of cement,» *Journal of Materials Science,* vol. 47, pp. 2934-2943, 2007.

- [36] A. Fernández-Jiménez y A. Palomo, «Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator,» *Cement and Concrete Research*, vol. 35, pp. 1984-1992, 2005.
- [37] A. Fernández-Jiménez y A. Palomo, «Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements,» *Fuel*, vol. 82, pp. 2259-2265, 2003.
- [38] J. Davidovits, «Chemistry of geopolymeric systems.,» de Second international conference geopolymere., Saint-Quentin., 1999.
- [39] P. Rożek, M. Król y W. Mozgawa, «Geopolymer-zeolite composites: A review,» Journal of Cleaner Production, vol. 230, pp. 557-579, 2019.
- [40] M. Król, W. Mozgawa, W. Jastrzębski y K. Barczyk, «Application of IR spectra in the studies of zeolites from D4R and D6R structural groups,» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 159, pp. 181-188, 2012.
- [41] A. W. Chester y E. G. Derouane, Zeolite Characterization and Catalysis, London: Springer Science+Business Media, 2009.
- [42] J. Bell, P. Sarin y W. Kriven, «Formation of Nanocrystalline Zeolites in Geopolymer Gels,» *Microscopy and Microanalysis*, vol. 12, pp. 738-739, 2006.
- [43] C. Villa, E. Pecina, R. Torres y L. Gómez, «Geopolymer synthesis using alkaline activation of natural zeolite,» *Construction and Building Materials*, vol. 24, pp. 2084-2090, 2010.

- [44] N. A. Ulloa, H. Baykara, M. H. Cornejo, A. Rigail, C. Paredes y J. L. Villalba, «Application-oriented mix design optimization and characterization of zeolite-based geopolymer mortars,» *Construction and Building Materials,* vol. 174, pp. 138-149, 2018.
- [45] Q. Tang, Y. He, Y.-p. Wang, K.-t. Wang y X.-m. Cui, «Study on synthesis and characterization of ZSM-20 zeolites from metakaolin-based geopolymers,» *Applied Clay Science*, vol. 129, pp. 102-107, 2016.
- [46] Z. Xu, Z. Jiang, D. Wu, X. Peng, Y. Xu, N. Li, Y. Qi y P. Li, «Immobilization of strontium-loaded zeolite A by metakaolin based-geopolymer,» *Ceramics International,* vol. 43, pp. 4434-4439, 2017.
- [47] S. Muhammad Raza, I. Muhammad y U. Shafi, Metal Nanoparticles for Drug Delivery and Diagnostic Applications, Pakistan: Elsevier, 2019.
- [48] S. Keerthana, S. Agilan, N. Muthukumarasamy y D. Velauthapillai, «Synthesis and characterization of NaA zeolite powder/film deposited on alumina beads by dip-coating method,» *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 72, p. 637–643, 2014.
- [49] S. Keerthana, S. Agilan y N. Muthukumarasamy, «Synthesis and characterization of zeolite NaA and NaY coating on mild steel,» *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 79, pp. 510-519, 2016.
- [50] H. Y. Zhang, G. H. Qiu, V. Kodur y Z. S. Yuan, «Spalling behavior of metakaolin-fly ash based geopolymer concrete under elevated temperature exposure,» *Cement and Concrete Composites*, vol. 106, 2020.

- [51] H. Zhu, G. Liang, H. Li, Q. Wu, C. Zhang, Z. Yin y S. Hua, «Insights to the sulfate resistance and microstructures of alkali-activated metakaolin/slag pastes,» *Applied Clay Science*, vol. 202, 2021.
- [52] Z. Ralli y S. Pantazopoulou, «State of The Art on Geopolymer Concrete,» International Journal of Structural Integrity., 2020.
- [53] O. Hodhod, S. Alharthy y S. Bakr, «Physical and mechanical properties for metakaolin geopolymer bricks,» *Construction and Building Materials*, vol. 265, 2020.
- [54] Saloni, Parveen, T. M. Pham, Y. Y. Lim, S. Pradhan y J. Kumar, «Performance of rice husk Ash-Based sustainable geopolymer concrete with Ultra-Fine slag and Corn cob ash,» *Construction and Building Materials,* vol. 279, 2021.
- [55] K. Zhuang, B. Liu, Y. Fang, Y. Guo, L. Shuai, B. Dong, W. Long y F. Xing, «Is electrodeless resistivity method suitable for monitoring the early-age reaction of Na2SiO3-activated slag? Mechanism and application,» *Construction and Building Materials,* vol. 272, 2021.
- [56] J. Cai, J. Pan, X. Li, J. Tan y J. Li, «Electrical resistivity of fly ash and metakaolin based geopolymers,» *Construction and Building Materials*, vol. 234, 2020.
- [57] Z. Zidi, M. Ltifi y I. Zafar, «Synthesis and attributes of nano-SiO2 local metakaolin based-geopolymer,» *Journal of Building Engineering*, vol. 33, 2021.

- [58] A. Albidah, M. Alghannam, H. Abbas, T. Almusallam y Y. Al-Salloum, «Characteristics of metakaolin-based geopolymer concrete for different mix design parameters,» *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 10, pp. 84-98, 2021.
- [59] A. S. Noori, K. M. . Oweed, R. M. Raouf y M. A. Abdulrehman, «The relation between destructive and non-destructive tests of geopolymer concrete,» *Materials Today: Proceedings*, 2021.
- [60] L. Vergara-Alvarez y I. Flores-Vivian, «Utilización de Cloruro de Sodio y Silicato de sodio soluble como Activador Alcalino de un Cementante Geopolimérico a Base de Metacaolín,» Facultad de Ingeniería Civil, UANL., San Nicolás de los Garza, N.L., 2019.
- [61] M. Lopez-Morales y I. Flores-Vivian, «Sintesis de nanozeolita y su efecto en un gopolimero de metacaolín,» Facultad de Ingeniería Civil, UANL., San Nicolás de los Garza, N.L., 2020.
- [62] A. Zendelska, M. Golomeova, Š. Jakupi, K. Lisichkov, S. Kuvendziev y M. Marinkovski, «Characterization and Application of Clinoptilolite for Removal of Heavy Metal Ions from Water Resources,» *Geologica Macedonica*, vol. 32, pp. 21-32, 2018.
- [63] C. Ríos, C. Williams y M. Fullen, «Nucleation and growth history of zeolite LTA synthesized from kaolinite by two different methods,» *Applied Clay Science*, vol. 42, pp. 446-454, 2009.

- [64] L. Zhenming, Z. Shizhe, Z. Yibing, C. Wei y Y. Guang, «Chemical deformation of metakaolin based geopolymer,» *Cement and Concrete Research*, vol. 120, pp. 108-118, 2019.
- [65] A.-S. Basil Salah y A.-A. Tareq Saleh, «Effect of Curing System on Metakaolin Based Geopolymer Concrete,» *Journal of Babylon University Engineering Sciences*, vol. 4, pp. 569-576, 2016.
- [66] L. Márlon A., R. Erich D., W. Brant, Z. Zuhua y K. Ana Paula, «Metakaolinbased geopolymers: Relation between formulation, physicochemical properties and efflorescence formation,» *Composites Part B: Engineering,* vol. 182, pp. 1-15, 2020.
- [67] R. Erich, d. G. Ruby Mejía, B. Susan y G. Marisol, «Síntesis y caracterización de polimeros inorgánicos obtenidos a partir de la activación alcalina de un metacaolin de elevada pureza,» *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales,* Vols. %1 de %2S1-2, pp. 595-600, 2009.
- [68] K. M., R. P., C. D. y M. W., «ATR/FT-IR studies of zeolite formation during alkali-activation of metakaolin,» *Solid State Sciences*, vol. 94, pp. 114-119, 2019.
- [69] L. Mukund, W. Keng Khang, Y. En-Hua y T. Kang Hai, «Effects of Si/Al molar ratio on strength endurance and volume stability of metakaolin geopolymers subject to elevated temperature,» *Ceramics International*, vol. 44, pp. 5726-5734, 2018.

[70] K. Ljiljana M., M. Zuzana, K. Danilo D., N. Miloš T., T. Bratislav Ž., P. Vladimir B. y N. Snežana S., «The influence of alumino-silicate matrix composition on surface hydrophobic properties,» *Science of Sintering*, vol. 51, pp. 163-173, 2019.