

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



SÍNTESIS DE NANOZEOLITA Y SU EFECTO COMO SUSTITUTO PARCIAL  
DEL PRECURSOR EN UN GEOPOLÍMERO A BASE DE METACAOLÍN

Por

MERALY DELLADELY LÓPEZ MORALES

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 nanozeolita y su efecto como sustituto parcial del precursor en un geopolímero a base de metacaolín”**

Por:

Ing. Meraly Delladely López Morales

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

Director de Tesis:

Dr. Ismael Flores Vivián

Codirector de Tesis:

Dr. Gerardo del Jesús Fajardo San Miguel

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

SÍNTESIS DE NANOZEOLITA Y SU EFECTO  
COMO SUSTITUTO PARCIAL DEL PRECURSOR  
EN UN GEOPOLÍMERO A BASE DE METACAOLÍN

Aprobación de la Tesis

---

**Dr. Ismael Flores Vivián**

**Presidente Director de tesis, adscrito a la FIC - UANL**

---

**Dr. Gerardo del Jesús Fajardo San Miguel**

**Secretario Co-director de tesis Evaluador adscrito a la FIC - UANL**

---

**Dr. Antonio Rodríguez Rodríguez**

**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 Laboratorio de Investigación de Materiales de Construcción, de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León y a mis compañeros Aurora, Iris y Gumaro, que laboran en él.

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

A mi mentor, Dr. Ismael Flores Vivián, con gran respeto y aprecio, por el apoyo brindado más allá del deber. Y por el compromiso y dedicación durante el desarrollo del proyecto.

A Yessica y Lourdes, por su acompañamiento durante el proyecto y su leal amistad.

A Pedro, por creer en mí e impulsarme siempre.

A mi familia, por apoyarme en mis proyectos, mis raíces me sostienen fuerte.

A ROSARIO GUERRERO

## TABLA DE CONTENIDO

Introducción .....	1
Planteamiento del problema.....	6
Justificación.....	8
Hipótesis.....	11
Objetivo general .....	12
Objetivos específicos .....	12
CAPÍTULO 1. GENERALIDADES.....	14
1.1 Cementantes Activados Alcalinamente .....	14
1.2 Geopolímeros.....	16
1.4 Metacaolín.....	18
1.5 Activador Alcalino.....	20
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES.....	23
2.1 Impacto medioambiental de geopolímero vs. sistemas base cemento portland .....	23
2.2 Mecanismos de reacción.....	24

2.3	Uso de nanomateriales en sistemas cementantes .....	26
2.4	Matrices híbridas geopolímero-zeolita.....	30
2.5	Zeolitas.....	32
2.6	Proceso sol-gel.....	33
2.6.1	Aplicación del proceso sol-gel a la síntesis de zeolitas.....	34
2.6.2	Factores que afectan la síntesis de zeolita .....	35
2.6.2.1	Composición de la mezcla de reacción.....	35
2.6.2.2	Naturaleza de los reactivos.....	36
2.6.2.3	pH del sistema .....	36
2.6.2.4	Temperatura del proceso.....	37
2.6.2.5	Tiempo de reacción .....	37
2.6.2.6	Seeding.....	37
2.7	Identificación de los grupos funcionales mediante FT-IR .....	38
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....		42
3.1	Materiales.....	42
3.1.1	Aluminato de sodio ( $\text{NaAlO}_2$ ) .....	42

3.1.2 Silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) .....	42
3.1.3 Metacaolín (MK) .....	42
3.1.4 Zeolita natural (ZN) .....	43
3.1.5 Hidróxido de sodio (NaOH) .....	43
3.2 Síntesis de nanozeolita (ZY) .....	44
3.2.1 Seeding gel .....	45
3.2.2 Feedstock gel .....	46
3.2.3 Over all gel .....	46
3.3 Preparación del geopolímero y dosificación de los materiales .....	47
3.3.1 Procedimiento de mezclado .....	49
3.4 Preparación de muestras, especímenes y procedimientos de ensaye....	51
3.4.1 Preparación y almacenamiento de especímenes .....	51
3.4.2 Fluidez .....	52
3.4.3 Resistencia a compresión .....	54
3.4.4 Preparación de muestras .....	54
3.4.4.1 Muestras en polvo .....	55

3.4.4.2 Pastillas para SEM.....	55
3.4.5 Fluorescencia de rayos x .....	56
3.4.6 Difracción de rayos X.....	56
3.4.7 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.....	57
3.4.8 Área superficial (Método BET) .....	57
3.4.9 Microscopía electrónica de barrido y energía dispersada de rayos X	58
3.4.10 Densidad.....	59
3.4.11 Distribución de tamaño de partícula.....	59
<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>61</b>
4.1. Caracterización de Materiales .....	61
4.1.1 Metacaolín .....	61
4.1.2 Zeolita Natural (ZN) .....	63
4.2 Síntesis zeolita ZY.....	66
4.2.1 Resultados preliminares .....	66
4.2.2 Caracterización de la nanozeolita ZY .....	68
4.3 Resistencia a la compresión.....	72

4.3.1 Efecto de la concentración molar del NaOH en el activador alcalino	73
4.3.2 Efecto del porcentaje de remplazo. ....	73
4.3.2.1 Sistemas con concentración 7 molar en el activador alcalino .....	74
4.3.2.2 Sistemas con concentración 10 molar en el activador alcalino .....	76
4.3.2.3 Sistemas con concentración 12 molar en el activador alcalino .....	78
4.3.3 Fluidez .....	83
4.4. Espectroscopía infrarroja.....	85
4.5 Difracción de rayos X .....	93
4.6 Microscopía electrónica de barrido.....	97
4.6.1 Pastas de referencia.....	97
4.6.2 Pastas con sustitución de ZY.....	99
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES .....	104
5.1 Síntesis de ZY .....	104
5.2 Resistencia a la compresión .....	104
5.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.....	105
5.4 Difracción de rayos X y Microscopía electrónica de barrido. ....	107

Trabajo a futuro y recomendaciones..... 110

Referencias bibliográficas ..... 111

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Relación Si/Al, tipo de material y composición general para la producción de nanozeolita ZY.....	44
Tabla 2. Parámetros de síntesis del geopolímero.....	47
Tabla 3. Dosificación de materiales para la fabricación de 18 cubos considerando desperdicio (337 cm <sup>3</sup> ).....	49
Tabla 4. Composición química del metacaolín .....	62
Tabla 5. Composición química de zeolita natural tipo clinoptilolita .....	64
Tabla 6. Composición química de la zeolita ZY .....	69

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diferentes sistemas geopolímeros basados en el número de unidades siloxo Si-O [22].....	18
Figura 2. Modelo gráfico de la activación alcalina de los geopolímeros [24]. ...	26
Figura 3. Espectro FTIR de Zeolita Y [53].....	39
Figura 4. Espectro FTIR típico de un geopolímero [9] .....	40
Figura 5. Reactivos utilizados en la síntesis de la nanozeolita .....	44
Figura 6 Agitación de alto cortante durante la síntesis de la nanozeolita. ....	46
Figura 7. Dispersión de nanozeolita mediante sonicación .....	50
Figura 8. Mezclado de la pasta .....	51
Figura 9. Encofrado de pastas .....	52
Figura 10. Ensayo de fluidez.....	53
Figura 11. Ensayo a compresión en curso.....	54
Figura 12. Difractograma de Rayos X del metacaolín.....	61
Figura 13. Microscopía electrónica de metacaolín.....	62
Figura 14. Espectro FT-IR del metacaolín MK.....	63

Figura 15. Difractograma de Rayos X de zeolita natural.....	64
Figura 16. Microscopía de zeolita natural ZN.....	65
Figura 17. Espectro FTIR de la clinoptilolita ZN.....	66
Figura 18. Difractogramas de rayos X de A) Zeolita sintetizada a 100°C en horno, B) Zeolita sintetizada a 70°C en horno, C) Zeolita sintetizada a 60° en mufla, D) Zeolita sintetizada a 60° en desecador al vacío, E) Zeolita sintetizada a 55° en desecador al vacío.....	68
Figura 19. Difractograma de rayos X de la zeolita ZY.....	69
Figura 20. Micrografía MEB de la zeolita ZY sintetizada .....	70
Figura 21. Distribución de tamaño de partícula de la zeolita ZY .....	71
Figura 22. Espectro FTIR de la nanozeolita ZY .....	72
Figura 23. Resistencia a la compresión de los geopolímeros con concentración de 7M del NaOH en el activador.....	75
Figura 24. Resistencia a la compresión de los geopolímeros con concentración de 10M del NaOH en el activador.....	78
Figura 25. Resistencia a la compresión de los geopolímeros con concentración de 12M del NaOH en el activador.....	79
Figura 26. Fluides de los geopolímeros.....	85

Figura 27. Espectro FTIR del MK y de los geopolímeros de referencia a la edad de 28 días. ....	86
Figura 28. Espectros FTIR de los geopolímeros con concentración 10M del NaOH en el activador y 0.10% de remplazo del precursor. ....	90
Figura 29. Difractogramas de rayos X de los geopolímeros con concentración 7M de NaOH en el activador alcalino a las edades de 1 y 91 días. ....	94
Figura 30. Difractogramas de rayos X de los geopolímeros con concentración 10M de NaOH en el activador alcalino a las edades de 1 y 91 días. ....	95
Figura 31. Difractogramas de rayos X de los geopolímeros con concentración 12M de NaOH en el activador alcalino a las edades de 1 y 91 días. ....	96
Figura 32. Micrografía de las pastas de referencia R-7, R-10 y R-12 a edades de 3 y 91 días. ....	98
Figura 33. Mapeo elemental EDX del geopolímero R-12 a edad de 91 días. ....	99
Figura 34. Micrografía MEB de las pastas R-10 y Y-10-10 a las edades de 3 y 28 días. ....	101
Figura 35. Mapeo elemental EDX de Y-10-10 a los 28 días de edad. ....	102
Figura 36. Micrografía MEB de las pastas R-12 y Y-12-25 a las edades de 3 y 28 días. ....	102

Figura 37. Mapeo elemental EDX de Y-12-25 a los 3 días de edad ..... 103

## LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIACIONES

$\text{Al}_2\text{O}_3$	alúmina
$\text{NaAlO}_2$	aluminato de sodio
R-A-S-H	aluminosilicato hidratado de sodio o potasio
$\text{CaCO}_3$	carbonato de calcio
$\text{NaCO}_3$	carbonato de sodio
CP	cemento portland
CV	ceniza volante
DRX	difracción de rayos x
$\text{CO}_2$	dióxido de carbono
DLD	dispersión de luz dinámica
DTP	distribución de tamaño de partícula
EDX	Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X
FTIR	espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	espinela
FRX	fluorescencia de rayos x
	hidróxido de aluminio
NaOH	hidróxido de sodio
OH	hidroxilo
MK	metacaolín
$\text{CH}_4$	metano
BET	método de Brunauer-Emmett-Teller
MEB	microscopía electrónica de barrido
$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	mullita
NA	nanoalúmina
NC	nanoarcilla
NS	nanosílice
NT	nanotitanio
$\text{N}_2\text{O}$	óxido nitroso
pH	potencial de hidrógeno
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	relación agua/sílice
$\text{NaOH}/\text{NaSi}_2\text{O}_3$	relación hidróxido de sodio/sílicato de sodio
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	relación molar de óxido de sílice y óxido de aluminio
$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	relación molar de óxido de sodio y óxido de aluminio
-Si-O-Al-O-	sialato
-Si-OH	silanol
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	silicato de sodio
$\text{SiO}_2$	sílice

N-A-S-H	silicoluminato de sodio hidratado
-Si-O-Si-O-	siloxo
AlO <sub>4</sub>	tetraedro de aluminio
SiO <sub>4</sub>	tetraedro de silicio
ZY	zeolita faujasita Y
ZN	zeolita natural, clinoptilolita



## RESUMEN

Durante este trabajo, se sintetizó nanozeolita tipo faujasita Y. La zeolita se incorporó como sustitución del precursor en un sistema cementante geopolímero a base de metacaolín. Se estudiaron los efectos del remplazo de metacaolín por pequeños porcentajes (0.10 y 0.25) de la nanozeolita comparándolo con una zeolita de tipo clinoptilolita natural, y los cambios a través del tiempo de los productos de reacción de policondensación. Para lo cual se realizaron pruebas mecánicas de resistencia a compresión y análisis microestructurales mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

La nanozeolita tipo faujasita Y se sintetizó vía sol-gel a partir de hidróxido de sodio (NaOH), silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) y aluminato de sodio ( $\text{NaAlO}_2$ ). Se fabricaron pastas cementantes incorporando la zeolita sintetizada y la clinoptilolita en sustitución a un geopolímero a base de metacaolín activado con NaOH y  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Con las pastas cementantes se prepararon muestras cúbicas de 1 pulgada de lado, para determinar la resistencia a la compresión a edades de 1, 3, 7, 28 y 91 días. Luego, se analizaron en MEB y FTIR para observar la influencia de las dos zeolitas en la microestructura de la matriz.

Mediante los resultados obtenidos se pudo relacionar el comportamiento mecánico de los geopolímeros con los procesos químicos que ocurren en la matriz, pudiendo observar que los cambios en las posiciones e intensidad de las bandas de absorción en los espectros FTIR corresponden a los procesos de

polimerización y despolimerización y que tienen un efecto directo en el comportamiento mecánico y microestructura.

Se encontró que la incorporación de la nanozeolita sintética ayuda a disminuir el período de estabilización de los productos de reacción, logrando un aumento de la resistencia en comparación con las pastas de referencia.

**Firma del director de tesis**

---

**Dr. Ismael Flores Vivían**

## INTRODUCCIÓN

El cemento portland (CP) es de los materiales más utilizados en la industria de la construcción debido a su versatilidad y durabilidad. Sin embargo, lo anterior implica un alto grado de contaminación, ya que se ha demostrado que la producción de CP es una fuente importante de emisiones de CO<sub>2</sub>. Durante el proceso de fabricación del clínker para el CP se lleva a cabo la descarbonatación del CaCO<sub>3</sub>, generando 0.55 Ton de CO<sub>2</sub> por cada 1 Ton de CP, y 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> [1]. Se estima que la producción de CP, considerando el consumo de combustibles, aporta el 8% de las emisiones globales de CO<sub>2</sub> [2]. Y se prevé que alcanzará una producción de 4.8 GTon para el año 2050 [3].

Esto nos ha llevado a la búsqueda de alternativas que permitan reducir la huella de carbono. Existen ciertas medidas que se han estado aplicando para la reducción de emisiones de CO<sub>2</sub>, como la disminución del clínker en el contenido del cemento y el uso de materiales cementantes suplementarios como remplazo de cemento en los sistemas cementantes, pero esto no logra eliminar el factor clínker [3]. Otra opción es el uso de cementantes alternativos como son los cementantes álcali-activados, los cuales han causado interés debido a su alta resistencia, durabilidad y bajo impacto ambiental. Se ha estimado que la

sustitución del cemento portland por cementantes álcali-activados puede reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> hasta un 80% [4].

Los geopolímeros son cementantes álcali-activados los cuales 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. Estos cementantes se caracterizan por bajos contenidos de calcio en el sistema en comparación con otros cementantes álcali-activados [1]. Los productos de la reacción son geles de tipo R-A-S-H, (R = Na<sup>+</sup> o K<sup>+</sup>) y forman una red tridimensional de polímeros inorgánicos que esencialmente consiste en una unidad repetitiva del monómero sialato (-Si-O-Al-O-) [5].

Para la fabricación de geopolímeros se pueden usar como precursores aluminosilicatos tales como: metacaolín, escoria de alto horno, ceniza volante clase F, entre otros [4], [6]. Para su activación se requiere de una solución activadora alcalina, que como se mencionó anteriormente, está compuesta por un metal alcalino soluble y agua, siendo los más comunes hidróxidos y silicatos de sodio o potasio [7]. Los geopolímeros, a pesar del relativamente poco tiempo que tiene desde que comenzaron sus estudios e investigaciones ha demostrado ser un buen material con características resistentes y durables, comparables con el cemento portland [8].

Por otro lado, se ha encontrado que los sistemas geopoliméricos son propensos a desarrollar compuestos zeolíticos cuando se somete a ciertas

condiciones de temperatura [9]. Las zeolitas son materiales de marco cristalino poroso de aluminosilicatos que se basan en una red tridimensional infinita de tetraedros de  $\text{AlO}_4$  y  $\text{SiO}_4$  unidos entre sí al compartir todos los oxígenos [10]. Dados las fuertes similitudes entre la formación de geopolímeros y las síntesis de zeolitas, es posible que a partir de la cristalización del gel de geopolímeros amorfos se obtengan zeolitas, habiéndose confirmado la presencia de faujasita en geopolímeros a base de metacaolín [9] [11].

A pesar de las buenas propiedades mostradas por los geopolímeros, se sigue buscando su mejoría y desarrollo de materiales de nueva generación, cementantes inteligentes y de alto comportamiento. Por ejemplo, se ha encontrado que la incorporación de zeolitas en matrices geopoliméricas puede ayudar a mejorar las propiedades como resistencia a la compresión cuando se agrega en bajas cantidades [12]. Otro de los enfoques ha sido el uso de nanomateriales, entendiéndose como aquellos en los que alguna de sus dimensiones relevantes se encuentra en el orden de los  $<100$  nm [13]. En sistemas cementantes geopoliméricos se han usado nanotubos de carbono para mejorar la resistencia a flexión; grafeno para mejorar la capacidad piezoeléctrica y auto-sensible; óxido de titanio por su acción foto catalítica, y nano-sílice (NS) para el mejoramiento de las propiedades mecánicas [14]. La comprensión de los fenómenos a escala nanométrica nos permite realizar avances en la tecnología; en la actualidad, las investigaciones en torno a la nanotecnología y sus aplicaciones son vastas y de interés creciente. Al modificar y controlar las

propiedades desde la escala nanométrica es posible modificar las propiedades a nivel macro y producir nuevos materiales.

Dado lo anterior, se propone la fabricación de un cementante geopolímero a base metacaolín activado alcalinamente con una combinación de silicato e hidróxido de sodio; el cual, al no contener CP en su fabricación, contribuirá a la disminución de emisiones de CO<sub>2</sub>. El cementante será modificado con nanopartículas de zeolita tipo faujasita Y en su fase amorfa, las cuales serán sintetizadas vía sol-gel, usando como precursores silicato de sodio, aluminato de sodio e hidróxido de sodio.

Este trabajo se centra en estudiar los efectos de la incorporación de nanozeolita tipo faujasita Y sintetizada por vía sol-gel en geopolímeros a base de metacaolín en el proceso de polimerización-condensación a través el tiempo, así como el efecto en la resistencia mecánica por medio de pruebas de resistencia a la compresión, micrografía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Algunas propiedades del geopolímero pueden ser mejoradas por la adición de nanozeolita, dando lugar a un cementante ecológico que sea amigable con el medio ambiente y con buen desempeño mecánico.



## **PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

En incremento en la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera tales como dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ) y óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) es de las principales causas de cambio climático, lo cual es un problema globalizado de suma importancia dado que amenaza el futuro del medio ambiente y la sociedad. Las emisiones de  $\text{CO}_2$  de origen antropogénico y su contribución a este problema mundial han sido ampliamente debatidas, es innegable que gran parte de las emisiones y el incremento acelerado de la concentración de estos gases provienen de los procesos de industrialización. En lo que concierne a la industria de la construcción, gran parte de estas emisiones provienen de los procesos de producción de cemento portland, del cual se estima una aportación del 8% de las emisiones globales de  $\text{CO}_2$ . Estas emisiones son una parte intrínseca del proceso de fabricación del CP, dado que la descarbonatación de la caliza es un paso necesario para la obtención del clínker, lo cual se realiza a temperaturas elevadas y requiere la quema de combustibles [15]. La investigación de nuevos materiales alternativos en la búsqueda de resolución a esta problemática ha derivado en la obtención de nuevos cementantes capaces de cubrir los requerimientos estructurales y durables que satisfacen las nuevas demandas de sustentabilidad. Los geopolímeros representan una alternativa sustentable ante los materiales tradicionales a base de CP. Sin embargo, aún permanece la necesidad de desarrollar investigación en el campo que permita ampliar su uso en la industria de la construcción.

Uno de los enfoques que se ha planteado para mejorar el desempeño de los materiales cementantes geopolímeros es la incorporación de nanopartículas en la matriz cementante. Los nanomateriales son capaces de modificar el sistema cementante modificando el desarrollo de la reacción de geopolimerización y la microestructura, y consecuentemente sus propiedades físico-mecánicas como resistencia a la compresión y trabajabilidad.

En esta investigación se plantea la sustitución de nanopartículas de zeolita en sistemas cementantes geopolímeros, para mejorar sus propiedades mecánicas y durables. Las zeolitas son materiales de marco cristalino de tetraedros de Si y Al, similares a los geopolímeros, sin embargo, esta cristalinidad se ha asociado a reducción de la resistencia mecánica al causar discontinuidad en matrices geopoliméricas en las que se han encontrado presentes en porcentajes altos. Durante esta investigación se busca sintetizar nanozeolita tipo faujasita Y por el método sol-gel, el cual nos permite variar los parámetros de reacción para la obtención de la fase amorfa.

La nanozeolita amorfa se incluye en el sistema cementante en sustitución del precursor sólido, investigando el efecto de la variación en la dosificación en 0.10% y 0.25%, abordando la evolución de la cinética de reacción de geopolimerización debida al fenómeno de nucleación de las nanopartículas y su efecto en la microestructura y propiedades mecánicas del cementante.

## JUSTIFICACIÓN

Los geopolímeros a base de metacaolín han causado gran interés debido a las ventajas que representa el uso de este como precursor en cementantes álcali activados. La fabricación de geopolímeros produce menos emisiones de CO<sub>2</sub> en comparación del CP. Lo anterior es debido a que el metacaolín se obtiene de la calcinación de la caolinita a una temperatura menor a la requerida para producir CP, representando con esto un ahorro energético. Además, la arcilla está ampliamente disponible y no es un subproducto industrial, por lo que presenta menos impurezas en su composición. El desarrollo de un cementante geopolímero base metacaolín puede contribuir a la disminución de la contaminación por CO<sub>2</sub> y reducir el consumo de energéticos.

Por otro lado, la incorporación de nanomateriales en matrices cementantes puede modificar sus propiedades obteniendo materiales de construcción con un mejor desempeño. Sin embargo, a pesar de los avances en materia de nanotecnología su uso en la práctica está poco extendido, aún menos en materiales como son los cementantes geopoliméricos cuyo estudio y aplicaciones se encuentran aún en etapas iniciales de investigación. En esta investigación se busca indagar los efectos que puede producir el uso de las nanozeolitas incorporadas en la matriz geopolimérica, por ser parte intrínseca en la química de reacción de los geopolímeros, habiéndose encontrado en múltiples estudios la presencia de zeolitas en matrices geopoliméricas.

La incorporación de la nanozeolita en una pequeña cantidad puede modificar las propiedades de la matriz. Lo anterior se debe a que el nanomaterial cuyo comportamiento está dado por los efectos cuánticos y por la relación área superficial entre el volumen, modifica, a escala nanométrica, la reactividad del sistema cementante geopolimérico. Por lo tanto, la síntesis de nanopartículas de zeolita por el método sol-gel permite la especialización y adaptación de características que sean deseables para el mejoramiento en el comportamiento mecánico y estructural del geopolímero.

Los materiales zeolíticos se han usado ampliamente, por ejemplo, en la industria de hidrocarburos como catalizador por su alto potencial de intercambio iónico, también para sistemas de filtración de agua y gases por su estructura porosa. Recientemente en materiales híbridos geopolímero-zeolita, en los que se ha aprovechado las propiedades de las zeolitas para su uso como secuestrante de gases como el CO<sub>2</sub>. No obstante, aún no está completamente comprendido el papel de estas en los cementantes geopoliméricos y cómo influye en su desempeño mecánico. Por un lado, se ha encontrado que las zeolitas pueden incrementar la resistencia si la cantidad presente en la matriz es pequeña; sin embargo, también se ha reportado que la presencia de zeolitas en matrices geopoliméricas en grandes cantidades (arriba del 10%) tiende a disminuir la resistencia mecánica debido a la alta porosidad de las zeolitas.

Durante este trabajo se plantea el estudio de los efectos de la sustitución de metacaolín por pequeños porcentajes de nanozeolita tipo faujasita Y en su fase amorfa, y el análisis de los cambios a través del tiempo de los productos de reacción de policondensación en una matriz geopolimérica. Lo cual pretende lograr un mejor entendimiento de la cinética de reacción en los cementantes geopoliméricos a base de metacaolín nanomodificados, así como su efecto en la evolución de la resistencia mecánica, evaluando su idoneidad como material de construcción.

## **HIPÓTESIS**

Las nanopartículas de zeolita tipo faujasita Y en su fase amorfa incorporadas en pequeñas proporciones (0.10% y 0.25%) como remplazo del precursor en un geopolímero base metacaolín aceleran y estabilizan el proceso de policondensación debido al fenómeno de nucleación, dando lugar a una matriz densificada con una microestructura más compacta e incrementando la resistencia a la compresión.

## **OBJETIVO GENERAL**

Evaluar los efectos en el comportamiento mecánico y microestructural de un geopolímero a base de metacaolín activado alcalinamente modificado con nanopartículas de zeolita tipo faujasita Y producidas por método sol-gel.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Sintetizar nanozeolita tipo faujasita Y en fase amorfa mediante proceso sol-gel para su incorporación a la matriz cementante geopolimérica, así como determinar sus características físicas y químicas mediante las técnicas de Fisisorción de N<sub>2</sub> Método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), Fluorescencia de rayos X (FRX), Tamaño de partícula por dispersión de luz dinámica (DLD), Espectroscopia Infrarroja (FTIR) y Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).
2. Evaluar la resistencia a la compresión en estado endurecido a edades de 1, 3, 7, 28 y 90 días, realizando mezclas y especímenes del geopolímero a base de metacaolín activado alcalinamente con hidróxido de sodio y silicato de sodio, con reemplazo parcial (0.10% y 0.25 %) de nanozeolita, comparándolo con zeolita natural y una mezcla sin adiciones.
3. Evaluar la reacción de polimerización-condensación del cementante en estado endurecido a edades de 1, 3, 7, 28 y 90 días, mediante las técnicas de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y

Microscopia Electrónica de Barrido/Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (MEB/EDX).

4. Identificar la formación de estructuras zeolíticas secundarias y determinar su influencia en la resistencia a la compresión de la matriz cementante mediante la técnica de espectroscopia por difracción de rayos X (DRX).

## **CAPÍTULO 1. GENERALIDADES**

En este capítulo se presentan los aspectos técnicos generales de interés en el desarrollo de cementantes geopolímeros a base de metacaolín.

### **1.1 Cementantes Activados Alcalinamente**

Los cementantes activados alcalinamente se han estudiado desde hace relativamente poco tiempo. La síntesis de cementantes para la construcción mediante activación alcalina se dio por primera vez en 1930 por H. Külh, químico e ingeniero alemán, mientras investigaba el fraguado en mezclas de escoria y una solución de hidróxido de potasio [16]. En 1940, Purdon estudió cementantes sin clinker, que consistían en la activación alcalina de escorias de alto horno con alto contenido de calcio [17]. En las siguientes décadas, el campo de la activación alcalina no se extendió tan ampliamente, a excepción del trabajo de Glukhovsky, en Ucrania, quien desarrolló un nuevo tipo de cementante al que llamó "geocemento", obtenido a partir de aluminosilicatos mezclados con residuos industriales [18]. Fue hasta la década de los 70's que el científico francés Joseph Davidovits patentó varias formulaciones de aluminosilicatos y acuñó el término "geopolímero", el cual se usa para referirse a cementantes álcali-activados con bajo contenido de calcio sintetizados de la mezcla de un precursor sólido de aluminosilicatos y una solución activadora alcalina [1].

Davidovits comenzó sus investigaciones en la industria en 1972 en el laboratorio de investigación privado Cordi-Géopolymère, Saint-Quentin, Francia. Las primeras aplicaciones fueron la construcción de productos desarrollados en 1973–1976, como paneles de tableros de virutas resistentes al fuego, compuestos de un núcleo de madera con dos recubrimientos de nanocompuestos de geopolímero, en los que todo el panel se fabricó en un proceso de un solo paso [19]. En el año 1979 se fundó el Institute Géopolimère, quienes fueron los organizadores de la Primera Conferencia Europea sobre Mineralurgia Suave (*Geopolymer '88*). Diversas conferencias, sesiones y congresos mundiales se han llevado a cabo desde entonces, tratando temas que van desde la química de geopolímeros, desechos industriales y materias primas, aplicaciones de geopolímeros en materiales de construcción, aplicaciones en materiales de alta tecnología, e inclusive aplicaciones en arqueología [19]. Más adelante, en el año 2007 se formó el primer comité técnico por RILEM en el área de materiales álcali-activados [20].

En la década de los 90's comenzó a tener más auge el estudio de geopolímeros, siendo Palomo y Glasser quienes sentaron las bases para el desarrollo de esta rama, publicando el primer estudio científico sobre geopolímeros base metacaolín en 1992 [21]. Desde entonces, grupos investigadores se han dedicado al estudio de cementantes geopoliméricos, explotando el potencial de precursores como la ceniza volante y el metacaolín, sin embargo, debido la alta heterogeneidad de las cenizas volantes, a menudo

se usan sistemas basados en metacaolín como modelo para describir la química de los geopolímeros.

Los geopolímeros han sido usados en aplicaciones como recubrimiento para protección contra el fuego, refractarios monolíticos, protección térmica de estructuras de madera, adhesivo resistente al calor, entre otros [21]. Sin embargo, la aplicación principal de los cementantes geopolímeros se ha ido desplazando hacia usos en la construcción, no obstante, quedan algunos nichos sin explorar en el estudio de los geopolímeros que aún no han permitido el uso extendido de estos materiales.

### **1.2 Geopolímeros**

Los geopolímeros, también llamados polímeros inorgánicos, son cementantes álcali-activados que se obtienen al combinar una solución alcalina (que pueden ser hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de potasio (KOH), silicatos de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) o potasio,  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ); y un polvo de aluminosilicato reactivo (material rico en aluminio y sílice), particularmente, metacaolín (arcilla de caolinita calcinada) o cenizas volantes (subproducto de la combustión del carbón) [1]. Esto da como resultado la formación de una fase de gel de aluminosilicato alcalino, parecido a las zeolitas, de orden de corto alcance [21].

De acuerdo con Davidovits, los geopolímeros son polímeros inorgánicos de tipo cerámico que pueden producirse a baja temperatura, generalmente por debajo de 100 °C. Consisten en cadenas o redes de moléculas minerales unidas

con enlaces covalentes [19]. Los geles geopoliméricos constan fundamentalmente de un marco tridimensional altamente conectado de tetraedros de aluminio ( $\text{AlO}_4$ ) y silicio ( $\text{SiO}_4$ ), que poseen carga negativa debida a  $\text{Al}^{3+}$  en coordinación cuádruple localizada en uno o más de los oxígenos que fungen como puente en cada tetraedro de aluminato. Esta carga es equilibrada por cationes metálicos alcalinos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) proporcionados por la solución activadora [21]. Estos geles son comúnmente conocidos como R-A-S-H (R=  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$ ) y consisten esencialmente en unidades moleculares repetitivas de monómeros.

Los geopolímeros pueden estar conformados por las unidades moleculares (o grupos químicos) que se presentan en la **Figura 1** [19]: a) Siloxo, poli (siloxo): - Si-O-Si-O-, b) Sialato, poli (sialato): - Si-O-Al-O-, c) Sialato-siloxo, poli (sialato-siloxo): - Si-O-Al-O-Si-O-, d) Sialato-disiloxo, poli (sialato-disiloxo): - Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-. Esta estructura geopolimérica depende del grado de polimerización y las relaciones molares de Si/Al, siendo Si/Al =1 en el poli (sialato), Si/Al =2 en el poli (sialato-siloxo) y Si/Al =3 en el poli (sialato-disiloxo) [22].

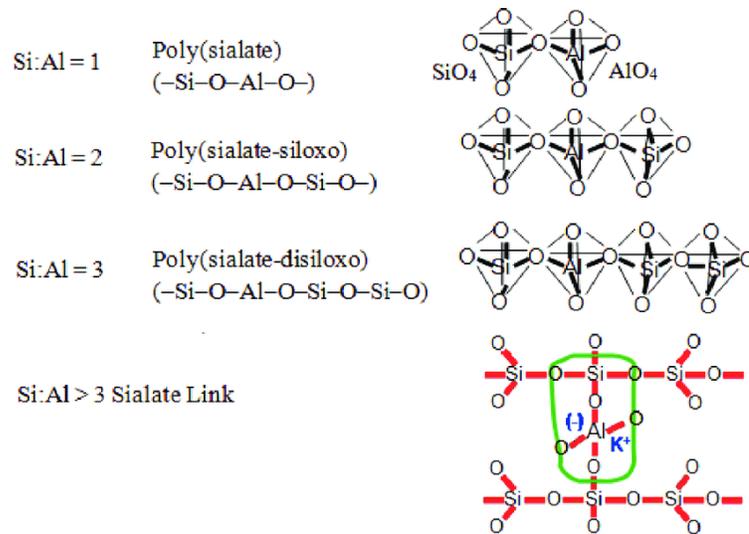


Figura 1. Diferentes sistemas geopolímeros basados en el número de unidades siloxo Si-O [22]

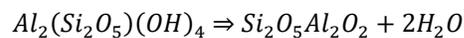
La fórmula empírica de los geopolímeros está dada por:

$$M_n[-(SiO_2)_z - (AlO_2)] \cdot wH_2O$$

Donde  $M$  es un catión  $K^+$  o  $Na^+$ ;  $n$  es el grado de policondensación,  $z$  es 1,2,3 y  $w$  es la cantidad de agua de reacción.

#### 1.4 Metacaolín

El metacaolín es un material sílico-aluminoso que se obtiene del procesamiento térmico de la deshidroxilación de la arcilla caolinita mediante calcinación a temperaturas de entre 600° a 900°C, de acuerdo con la siguiente reacción [17].



La molécula reactiva consiste en dos diferentes óxidos de auminosilicatos, los cuales son  $[\equiv\text{Si-O-Al=O}]_n$  and  $[\equiv\text{Si-O-Al-O-}]_n$  [19]. Sin embargo, tradicionalmente se suele escribir como  $2\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , y expresar su composición en términos de óxidos como sílice ( $\text{SiO}_2$ ) y alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Durante el procesamiento térmico del metacaolín el material sufre cambios químicos y físicos: a temperaturas de hasta  $180^\circ\text{C}$  ocurre la pérdida de agua superficial y adsorbida, de  $180$  a  $500^\circ\text{C}$  se da la deshidroxilación de la estructura arcillosa, de  $600$  a  $800^\circ\text{C}$  sucede la ruptura de enlaces y colapso de la estructura de arcilla y a temperaturas de  $900$  a  $1000^\circ\text{C}$  ocurre la formación de nuevas fases cristalinas que pueden incluir mullita ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ), espinela ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), cuarzo e illita [20] [23]. Al calcinar la caolinita se rompe la estructura arcillosa de capas al remover los grupos  $-\text{OH}$ , pero se conserva cierto orden, por lo que el metacaolín presenta también cierta estructura laminar. Dicha estructura puede causar reducción de la trabajabilidad o una mayor demanda de agua, en comparación con sistemas base ceniza volante ya que esta presenta una morfología esférica. A pesar de esto, los sistemas geopoliméricos a base de metacaolín se han utilizado para modelar los mecanismos de reacción, debido a que presentan mayor homogeneidad que aquellos sintetizados a partir de subproductos industriales lo que lo vuelve un sistema más simple [24] [25].

La composición del material crudo influye ampliamente en el producto final y su reactividad, el  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  conforman la mayoría del material, encontrándose en hasta  $40\text{--}70\%$  y  $20\text{--}35\%$  respectivamente, aportando al sistema una proporción

fija  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Al utilizar un activador como el silicato de sodio se adiciona sílice, sodio y agua en proporciones fijas [26] [20]. El principal producto de reacción en sistemas geopoliméricos base metacaolín es el gel N-A-S-H, el cual determina la resistencia mecánica del sistema. Por otro lado, dependiendo de las condiciones de curado y tipo de activador se pueden obtener zeolitas como productos de reacción secundarios. Los geopolímeros a base de metacaolín tienen múltiples ventajas como material estructural por su fácil procesamiento, desarrollo de resistencia temprana, alto desempeño mecánico y alto punto de fusión [27].

### 1.5 Activador Alcalino

Para la geopolimerización además de una fuente de aluminosilicatos se requiere de un activador alcalino, el cual promueve la disolución de los precursores de aluminosilicatos, generalmente la disolución de las fuentes de aluminosilicatos incrementa al aumentar la concentración de la solución alcalina. El activador alcalino es un metal alcalino soluble (M), siendo los más comunes sodio (Na) y potasio (K). Generalmente se utilizan sales alcalinas o álcalis cáusticos. Se han clasificado en 6 grupos: 1) álcalis cáusticos  $[\text{MOH}]$ , 2) sales de ácido débil sin silicato  $[\text{M}_2\text{CO}_3, \text{M}_2\text{SO}_3, \text{etc.}]$ , 3) silicatos  $[\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2]$  4) aluminatos  $[\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3]$ , 5) aluminosilicatos  $[\text{M}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2-6)\text{SiO}_2]$ , y 6) sales de ácido fuerte sin silicato  $[\text{M}_2\text{SO}_4]$  [23].

El hidróxido de sodio (NaOH) y el silicato de sodio ( $\text{NaSi}_2\text{O}_3$ ), o combinaciones de ellos son los activadores más comúnmente usados en la

síntesis de geopolímeros a base de metacaolín. El hidróxido de sodio tiene como ventajas su disponibilidad y bajo costo; sin embargo, por ser un material altamente corrosivo y requiere de equipo especializado para su manejo, por lo que en ocasiones se prefiere el uso de silicato de sodio, un material más *amigable con el usuario*. El hidróxido de sodio incrementa la resistencia a compresión en los geopolímeros en tanto se incrementa su concentración en la solución dentro del rango de 4 a 14 mol/l, lo cual se atribuye a una mayor disolución de los aluminosilicatos y condensación acelerada de los monómeros [7]. También es conocido que el uso de hidróxido de sodio puede ser más propenso a la formación de productos zeolíticos en la matriz y la aparición de eflorescencia cuando la concentración es muy alta [21] [28].

Los geopolímeros activados con silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) pueden presentar mayor desempeño mecánico al aportar sílice soluble al sistema. El silicato induce la formación de especies de oligómeros en la formación del gel primario durante la polimerización, y disminuye o retrasa la formación de zeolitas. Sin embargo, en concentraciones altas disminuye el pH e incrementa la viscosidad, disminuyendo el grado de reacción, lo que deriva en una menor resistencia mecánica [20] [7].

Por otro lado, se ha encontrado que combinaciones de hidróxido de sodio y silicato de sodio pueden llegar a presentar mejores resistencias mecánicas que sistemas activados sólo con hidróxido de sodio. Cuando se realizan combinaciones de hidróxido de sodio y silicato de sodio los principales

parámetros que se deben tomar en cuenta son la concentración y la relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ . En un sistema geopolímero el contenido de sodio será dado por el  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  o soluciones de  $\text{NaOH}$ , y la sílice será aportada tanto por las fuentes de aluminosilicatos como por el  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Para una misma concentración de hidróxido de sodio, incrementar el contenido de silicato de sodio o la relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  hasta cierto límite, deriva en un incremento en la resistencia a compresión [7] [29]. Debe notarse que independientemente del activador utilizado ( $\text{NaOH}$  o  $\text{NaOH}$  + silicato de sodio), la relación  $\text{Na}/\text{Al}$  del sistema es constante, ya que el aluminio proviene sólo del precursor silicoaluminoso. Sin embargo, la relación  $\text{Si}/\text{Al}$  del material aumenta cuando el activador es una combinación de  $\text{NaOH}$  y silicato de sodio [15].

## CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

### **2.1 Impacto medioambiental de geopolímero vs. sistemas base cemento portland**

El cemento es un material asequible y económico. En este sentido, para competir contra los sistemas de producción optimizados, los geopolímeros tendrían que partir de materias primas baratas e.g. ceniza volante o escoria de alto horno, el uso de estos subproductos reduce el impacto al medio ambiente en sistemas geopoliméricos. Dombrowsky et. al. realizaron un análisis de ciclo de vida (LCA) , de acuerdo con ISO 14040, en el cual se consideró el proceso de obtención de materia prima y de fabricación del concreto, en el cual se estimó una reducción potencial de el 70% de emisión de gases de efecto invernadero, esto sin considerar las emisiones derivadas del transporte, utilizando como materia prima subproductos industriales [30]. En el caso de sistemas a base de metacaolín, tendría que considerarse la extracción y tratamiento térmico adicionalmente. McLellan et. al., realizaron un estudio LAC en Australia, del cual se obtuvo que los geopolímeros derivados de varias fuentes (ceniza volante, metacaolín, gibbsita, humo de sílice y escoria granulada) pueden reducir entre 44-64% las emisiones de CO<sub>2</sub> equivalentes, en comparación con el CP, considerando que la extracción y transporte de estas materias primas aún no es un proceso optimizado como lo es el del CP [31]. Ya que este estudio no puede ser extendido de manera global, aún permanece la necesidad de realizar este análisis en México, que considere las condiciones geográficas y de infraestructura del país.

## 2.2 Mecanismos de reacción

La reacción de geopolimerización es una reacción exotérmica que se lleva a cabo a través de la oligomerización (dímeros y trímeros) de especies sílico-aluminosas que se coagulan y precipitan hasta formar el geopolímero [22]. La formación de los geopolímeros se da de una forma similar a las zeolitas, a través de transformaciones sucesivas (Ley de Oswald), en las que las diferentes fases presentes no llegan directamente a su estado más estable, sino que se transforman a fases metaestables más semejantes consigo mismas [32].

La reacción de geopolimerización consta de varias etapas, las cuales se presentan en la **Figura 2**, y pueden resumirse en: a) disolución de los precursores de aluminosilicatos, b) reorganización y difusión de iones disueltos, formación de núcleos y pequeñas estructuras aglomeradas, c) policondensación y formación de fases de gel de aluminosilicato, y d) transformación a estado sólido y endurecimiento.

De acuerdo con Glukhovsky, durante la primera etapa los iones  $\text{OH}^-$  provenientes de la solución activadora alcalina y promueven la disolución de los enlaces Si-O-Si. Este ataque produce especies de silanol ( $-\text{Si}-\text{OH}$ ) y silato ( $-\text{Si}-\text{O}^-$ ). La presencia del catión alcalino neutraliza la carga negativa formando enlaces Si-O $^-$ -Na $^+$ . Los grupos  $\text{OH}^-$  atacan los enlaces Si-O-Al de la misma manera, las especies de aluminio disueltas forman especies complejas, predominantemente aniones  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  [9].

Durante la segunda etapa, la acumulación de especies iónicas favorece el contacto entre los productos disociados y comienza la nucleación y policondensación, dando lugar a estructuras coaguladas. Esta etapa es definida por Fernández et. al. como periodo de inducción, y se asocia con el fraguado inicial del geopolímero [33]. En esta etapa comienza la formación de dímeros de sílice (formando enlaces Si-O-Si), que a su vez reaccionan con otros monómeros para formar polímeros [20]. Este gel se acerca al equilibrio con la solución a través de una serie de reacciones de despolimerización-repolimerización, catalizadas por la presencia de  $\text{OH}^-$  [32]. Cuando la solución alcanza la saturación comienzan a precipitarse un gel de aluminosilicatos (gel N-A-S-H), de productos metaestables llamado Gel 1. Este gel es rico en aluminio, ya que el aluminio tiene una tasa de reacción más rápida que el silicio [33].

En la tercera etapa se da la transformación del Gel 1 en Gel 2. En esta etapa se da una mayor disolución de grupos Si-O a medida que avanza la reacción, aumentando la concentración de silicio en el medio de reacción y su proporción en el gel N-A-S-H [20]. Esta etapa se da el incremento de la resistencia mecánica del sistema, donde el Gel 2 presenta una mayor resistencia mecánica que el Gel 1 [33]. Finalmente, el gel crece y forma estructuras tridimensionales, mediante la disposición y reordenamiento continuo del gel hacia redes de geopolímeros tridimensionales. Los mecanismos de reacción de geopolimerización se dan de forma simultánea e interdependiente, por lo que las diferentes especies de aluminosilicatos no son homogéneas durante toda la

reacción, de tal forma que se vuelve complicado separar las diferentes etapas durante la experimentación [22].

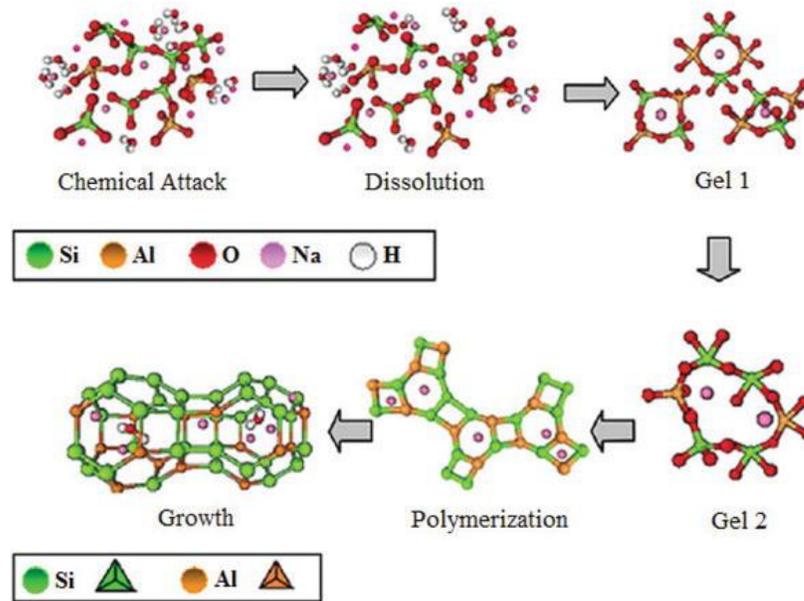


Figura 2. Modelo gráfico de la activación alcalina de los geopolímeros [24].

### 2.3 Uso de nanomateriales en sistemas cementantes

Las palabras *nanotecnología* y *nanopartículas* son relativamente nuevas, sin embargo, las nanopartículas han estado presentes y han sido estudiadas y utilizadas desde mucho antes de que se acuñara el término. En 1957, Ralph Landauer comprendió la importancia de los efectos mecánico-cuánticos que alcanzaría la escala nanométrica en la electrónica. En 1960, Richard Freynman publicó un artículo que se considera profético en el que especulaba sobre las posibilidades y potencialidades de los materiales nanométricos. [34].

La nanotecnología es un campo donde los fenómenos a niveles atómicos y moleculares son utilizados para generar materiales y estructuras que realicen funciones que no son posibles utilizando materiales en su forma macroscópica [35]. Como se mencionó anteriormente, se consideran nanomateriales aquellos en los que alguna de sus dimensiones es menor a los 100 nm [13]. Las nanopartículas son cierto número de átomos o moléculas enlazados entre sí, definidas por Drexler en 1981 como aquellas que tienen un radio entre 0.1 y 100 nm [35].

En la industria de la construcción el uso de nanomateriales y nanotecnología ha causado gran interés, ya que ha encontrado que la inclusión de nanopartículas en las matrices cementantes puede mejorar relevantemente el desarrollo de la hidratación y la microestructura de la matriz, lo que mejora consecuentemente las propiedades físicas y mecánicas de los productos derivados de estos. En el caso de sistemas a base de cemento portland los nanomateriales más utilizados han sido nanopartículas de sílice (NS), las cuales se ha encontrado que como adición o remplazo del cementante pueden mejorar propiedades como la resistencia mecánica, trabajabilidad, durabilidad y mejorar la unión entre pasta y agregados en la zona interfacial, ya que estos nanomateriales pueden actuar como *nanofiller* y como puzolana, ya que tiene una alta relación de superficie a volumen, estas características mejoran significativamente la reactividad química del sistema, lo que deriva en una microestructura densificada de la pasta de cemento [36].

Por otro lado, el uso de nanopartículas en cementantes geopoliméricos no está tan ampliamente estudiado; sin embargo, los resultados obtenidos hasta ahora sugieren que puede mejorar potencialmente las propiedades de los geopolímeros. Hasta el momento, la mayoría de los estudios se ha enfocado en la adición o el remplazo del cementante por nanopartículas como nano  $\text{SiO}_2$  (NS),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (NA), Arcilla (NC) y  $\text{TiO}_2$  (NT), siendo los más comunes el NS y NA [37].

Se ha encontrado que el NS y NA pueden mejorar la resistencia a la compresión y a la flexión de los geopolímeros en un contenido límite, esto se atribuye a la aglomeración de las nanopartículas o que, al incorporar mayor cantidad de nanomaterial, los iones de Si y Al se disuelven insuficientemente [37]. Se ha comprobado que el uso de NS en sistemas geopoliméricos incrementa la resistencia a compresión. En estudios realizados por Deb et al., en geopolímeros a base de ceniza volante (CV) en los que las resistencias para la muestra de control y muestras con adiciones de 2% de NS fueron de 29 y 67 MPa, respectivamente, representando un 130% de incremento en la resistencia [38]. Los resultados obtenidos por Phoo-Ngernkham et al. también indicaron que el geopolímero a base de CV con la misma cantidad de adición de NS y NA presentaron resistencia a la compresión mayor a la muestra de control, a los 90 días, las resistencias a la compresión de las pastas que contenían un 2% de NS y NA aumentaron a 51.8 y 56.4 MPa, respectivamente, en comparación con 39.4 MPa de la pasta de control [39]. Gao et. al. reportaron que para un geopolímero a base de metacaolín con al agregar NS en 1,2 y 3% se obtuvo una resistencia a

la compresión mayor que la muestra control en 56%, 36% y 12%, respectivamente [40]. Este incremento en la resistencia es atribuido al incremento de productos de reacción en la matriz geopolimérica derivado de una mayor reactividad de las nanopartículas [37] .

Por otro lado, también se ha reportado que nanopartículas de NT y NC también contribuyen al incremento de la resistencia a la compresión, atribuido principalmente al efecto de nucleación. Sin embargo, en comparación con el NS, la NA y el NT no influyen directamente en la geopolimerización. La nanosílice promueve el desarrollo de aluminosilicatos de sodio hidratados (N-A-S-H), mejora la formación de oligómeros de silicatos de cadena larga, lo que acelera aún más la velocidad de geopolimerización debido a su amorficidad, la NC tiene un efecto similar a este, mientras que la NA y el NT actúan como un nanofiller densificando la microestructura de la matriz del geopolímero [37] [41].

Rees et al. investigaron el efecto de la nucleación de NS y NA en las propiedades de geopolímeros a base de CV, añadiendo pequeñas cantidades de nanopartículas en la solución activadora alcalina para que actuaran como "proto-núcleos" para promover la formación de gel de geopolímero. Los resultados obtenidos a partir de análisis FTIR in situ, mostraron que el geopolímero sembrado con nanopartículas exhibió un período de inducción más corto en comparación con el geopolímero de control [32]. Este periodo de inducción se asocia con el tiempo de fraguado, habiéndose reportado que la inclusión de nanopartículas de NS y NA disminuye el tiempo de fraguado inicial en un 31% en

un geopolímero a base de metacaolín, atribuyéndolo a la actividad superficial de los nanomateriales, o que resulta en una formación más rápida de la estructura tridimensional rígida del geopolímero [40]. Por otro lado, la formación de nuevos productos de reacción y el efecto *filler* derivado de la incorporación de las nanopartículas da como resultado matrices densificadas con menor porosidad y menor penetración de la carbonatación [37]. Sin embargo, a pesar del progreso reciente en la nanotecnología y en los nanomateriales, la aplicación de estos avances en los materiales geopolímeros es aún limitada.

### **2.4 Matrices híbridas geopolímero-zeolita**

Diversas investigaciones han encontrado la ocurrencia de formación de fases zeolíticas en matrices geopoliméricas, incluso se describe a menudo a los geopolímeros como precursores zeolíticos o zeolitas amorfas metaestables [12]. La diferencia entre estos es precisamente el arreglo cristalino de las zeolitas, y las condiciones de síntesis de éstos, en los que los principales parámetros que influyen son la relación líquido/sólido y la alcalinidad del sistema. En una mezcla de reacción para la obtención de zeolita generalmente emplean relaciones molares alrededor de  $H_2O/SiO_2=10-100$  y  $OH^-/SiO_2=2-20$ , mientras que sistemas de geopolímeros en general se usan relaciones de  $H_2O/SiO_2=2-10$  y  $OH^-/SiO_2=0.1-0.5$  [32].

Los compuestos geopolímero-zeolita buscan un efecto sinérgico fusionando las propiedades de ambos materiales. Por un lado, el gel

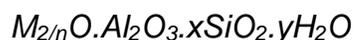
geopolimérico proporciona un soporte para las zeolitas, brindando la resistencia necesaria a la matriz. Por otro lado, las zeolitas tienen una mayor área superficial, porosidad y capacidad de intercambio catiónico y presentan propiedades de interés como el tamaño y distribución de poros que han sido de utilidad en aplicaciones como captura de gases, filtración y para la obtención de aislantes térmicos, entre otras cosas. Estos compuestos se han sintetizado ya sea activando alcalinamente materiales zeolíticos, por formación directa de zeolitas dentro de la matriz geopolimérica o por tratamiento hidrotermal de los geopolímeros [12].

Zhang et. al. sintetizaron membranas autoportantes de zeolita tipo faujasita en una matriz geopolimérica a base de metacaolín activado con una solución de silicato de sodio para la separación de mezclas alcohol-agua. El compuesto geopolímero-zeolita tuvo una resistencia de 19.6 MPa, mientras que el geopolímero por sí solo tuvo una resistencia de 16.3 MPa. Se obtuvo un factor de separación de 16.8 en una solución al 70% de alcohol [42]. Andrejkovičová et. al. investigaron el efecto de la clinoptilolita (zeolita natural) en el desempeño mecánico y capacidad de adsorción de metales pesados en geopolímeros a base de metacaolín activados con una combinación de hidróxido y silicato de sodio. Los resultados mostraron que la geopolimerización en presencia de zeolita derivó en un aumento de la resistencia a la compresión con una relación óptima de precursor de metacaolín/zeolita de 50:50, con una resistencia a la compresión de 8.8 MPa a los 28 días. Se encontró que la mejor adsorción se obtuvo de una

relación metacaolín/zeolita de 75:25, para metales como Pb, Cd y Zn [43]. Por otro lado, Papa et. al. investigaron la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de un compuesto de geopolímero a base de metacaolín y zeolita Na13X (ampliamente utilizada para la adsorción de CO<sub>2</sub>). Se obtuvieron una resistencia a la compresión de aproximadamente 3 MPa, se encontró la formación de una fase zeolítica NaA, y una capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de 3.1% [44].

## 2.5 Zeolitas

Las zeolitas son materiales de marco cristalino poroso de aluminosilicatos que se basan en una red tridimensional infinita de tetraedros de AlO<sub>4</sub> y SiO<sub>4</sub> unidos entre sí al compartir todos los oxígenos [10]. Se pueden representar por la fórmula empírica:



En la fórmula,  $x$  es generalmente igual o mayor a 2, ya que los tetraedros AlO<sub>4</sub> están unidos solo a los tetraedros SiO<sub>4</sub>. El marco contiene conductos y vacíos interconectados que son ocupados por agua y moléculas de cationes  $M$  (generalmente Na u otros metales alcalinos o alcalinotérreos), donde  $n$  es la valencia catiónica [45].

Las zeolitas naturales tienen buenas propiedades como absorbentes y catalizadores, pero pueden presentar fallas e irregularidades en sus estructuras. El desarrollo de zeolitas sintéticas ha permitido su utilización a niveles

comerciales, fueron compañías de la industria de combustibles, quienes se involucraron en la síntesis de zeolitas en primera instancia. Los laboratorios de Linde fueron los primeros en sintetizar zeolitas tipo A, X y Y [45].

Estas zeolitas tienen un alto contenido de alúmina, se suelen identificar por sus relaciones  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , que son de 2, 2-3 y 4-6 para A, X y Y, respectivamente [46]. También se suele caracterizar por la relación Si/Al, la zeolita A tiene igual número de átomos de Si que Al o una relación Si/Al=1, ésta relación corresponde a rangos de 1-1.5 y 1.5-2.5 para las zeolitas X y Y. Puede notarse que éstas relaciones son semejantes a las que se presentan en los geopolímeros, en la literatura a menudo se hace la analogía entre estos ya que la estructura de los enlaces tetraédricos es bastante similar.

De lo anterior, las relaciones molares con las que se trabajará en la presente investigación para la síntesis de nanozeolita se basarán en las zeolitas A, X y Y, de tal forma que, al presentar una composición elemental y estructural similar, sea compatible con el geopolímero, y pudiera fungir como puntos de nucleación del gel geopolimérico, contribuyendo a la densificación de la matriz.

### **2.6 Proceso sol-gel**

Los procesos de producción de nanomateriales pueden darse de dos formas: de arriba-abajo, que es cuando se reduce el tamaño del material de partida; o de abajo-arriba, es decir, se van formando estructuras átomo por átomo, o molécula por molécula, incrementando el tamaño del material. 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 ruta sol-gel es su baja temperatura de procesamiento y homogeneidad a nivel molecular [47].

Un Sol es una suspensión coloidal de partículas en un líquido. Un Gel es una sustancia que contiene una red sólida continua encerrada en una fase líquida continua. En el proceso sol-gel, un sol de un precursor dado sufre ciertos cambios químicos y físicos, crece en tamaño y forma un gel. El proceso sol-gel típico consiste en hidrólisis y condensación de los precursores. A menudo se usan solventes orgánicos o acuosos para disolver los precursores, y catalizadores para promover las reacciones [47].

### 2.6.1 Aplicación del proceso sol-gel a la síntesis de zeolitas

La síntesis de zeolita se da en dos pasos, nucleación y cristalización. Durante la nucleación, pequeños agregados del precursor dan lugar a núcleos germinales, los cuales crecen con el tiempo, mediante el mecanismo de maduración de Oswald, es decir, las partículas crecen en tamaño y disminuyen en número. Las partículas pequeñas altamente solubles precipitan sobre las partículas insolubles, relativamente más grandes. La tasa de nucleación de nuevas fases incrementa cuando la temperatura disminuye [48].

La cristalización involucra los núcleos e ingredientes de la mezcla de solución, el proceso de cristalización se da de acuerdo con las condiciones físicas externas como el grado de agitación y temperatura, la deposición de las partículas sobre una semilla o núcleo crece proporcionalmente a estas. A medida que la tasa de cristalización aumenta la formación de otras fases tiende a disminuir, el rendimiento de los cristales aumenta a una velocidad proporcional a las superficies externas libres totales del cristal [48].

La formación de zeolita está influenciada por la naturaleza de los reactivos, relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , el pH inicial y final del sistema, la temperatura del proceso y su variación con el tiempo, el tiempo permitido para que tenga lugar la reacción, *seeding* (sembrado) y orden de mezclado.

### 2.6.2 Factores que afectan la síntesis de zeolita

La síntesis de nanozeolita está sujeta a diversos factores que afectan la formación del producto final, éstos pueden ser inherentes a la composición de los precursores o a las condiciones del proceso.

#### 2.6.2.1 Composición de la mezcla de reacción

En el medio de reacción usualmente están presentes fuentes de Si y Al, fuentes de agentes mineralizantes ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ), cationes inorgánicos y / o especies orgánicas (moléculas neutras o cationes) y un solvente (generalmente agua) [49]. Parámetros importantes son la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , concentración de iones

OH y el contenido de cationes inorgánicos. Estos factores pueden determinar la estructura y el grado de polimerización de un tipo específico de zeolita.

### 2.6.2.2 Naturaleza de los reactivos

El producto final tendrá aproximadamente la misma composición química que los precursores; sin embargo, dependiendo de la naturaleza orgánica o inorgánica los productos pueden variar. Es importante seleccionar como fuentes de Al y Si materiales de alta pureza para obtener un producto igualmente puro. La cantidad de agua presente en el sistema se debe calcular tomando en cuenta si los reactivos están en forma de solución, si hay algún hidróxido presente como NaOH, se debe tomar como una suma de óxidos más agua. La fuente de Al para la síntesis de bajas relaciones  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  recomendada por la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA, por sus siglas en inglés) es el aluminato de sodio  $\text{NaAlO}_2$ , mientras que la fuente de Si más utilizada es el silicato de sodio  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  [50].

### 2.6.2.3 pH del sistema

La síntesis de zeolita a través del proceso sol-gel se lleva a cabo en pH alcalino ( $> 10$ ). El pH del sistema es importante para estabilizar el sol y también controla el tamaño de partícula [48]. Aunque el pH inicial del sistema es alto, {este se reduce a 9 cuando se realiza el lavado y filtración del producto final [46].

### 2.6.2.4 Temperatura del proceso

La velocidad de cristalización es directamente proporcional a la temperatura, mientras que la velocidad de nucleación es inversamente proporcional a la temperatura. Debido a que éstos dos procesos suceden simultáneamente durante un determinado tiempo, la temperatura debe optimizarse [48]. La síntesis de zeolitas usualmente se lleva a cabo a temperaturas menores a 200°C [49]. [46], reportan que para la síntesis de zeolitas tipo Y la temperatura necesaria es tan solo de 100°C.

### 2.6.2.5 Tiempo de reacción

En el procesamiento sol-gel de las zeolitas, la mezcla de reacción forma el gel muy rápidamente. Este gel, después de algún tiempo, se separa en dos fases, sólida y líquida, con aumento de la densidad de la mezcla. El tiempo de reacción debe ser controlado, debido a que los mismos reactivos pueden producir diferentes productos en diferentes tiempos en las mismas condiciones de proceso [48].

### 2.6.2.6 Seeding

Durante el añejamiento, las mezclas de aluminosilicatos se convierten en precursores de zeolitas, a esto le siguen la nucleación y cristalización. El proceso de nucleación puede ser alterado por el uso de semillas (*seeding*), las cuales

pueden actuar como núcleos y proporcionar superficies activas para el crecimiento del producto.

## 2.7 Identificación de los grupos funcionales mediante FT-IR

La técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) puede ayudarnos en la caracterización de grupos funcionales de geopolímeros y también puede usarse para proporcionar información sobre la transición de las vibraciones debido a pequeños cambios estructurales. Por lo tanto, puede darnos información acerca del proceso de polimerización [9]. La espectroscopia FTIR fue utilizada para caracterizar los precursores y para monitorear la evolución en el comportamiento de las pastas activadas, así como caracterización de materiales zeolíticos y sus efectos en el geopolímero [32]. En los sistemas geopoliméricos, la técnica de FTIR puede contribuir a comprender los fenómenos que se desarrollan por efecto de la variación en los parámetros de la síntesis u otro tipo de tratamiento. El análisis se realiza con base al cambio o desplazamiento de las bandas detectadas, especialmente en la banda de absorción ubicada alrededor de los  $990\text{ cm}^{-1}$ , la cual es considerada como la banda principal en los geles geopolímeros [51] [52].

Las vibraciones de las zeolitas se pueden observar en la región espectral de  $1400\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ . En la **Figura 3**, se pueden observar dos bandas de absorción para las zeolitas: las bandas de los tetraedros internos y la de los enlaces externos. La primera se observa para todos los aluminosilicatos y silicatos,

incluidos los precursores de zeolita amorfos, mientras que la última se observa solo cuando se construye la estructura de zeolita. Los tetraedros internos muestran absorción en la banda 1,250–950  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde al estiramiento asimétrico; 720–650  $\text{cm}^{-1}$ , para el estiramiento simétrico y 500–420  $\text{cm}^{-1}$ , para los enlaces Si-O y Al-O. Los enlaces externos muestran absorción en las bandas 650-500 y 420-300  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a doble anillo y apertura de poro, respectivamente [45].

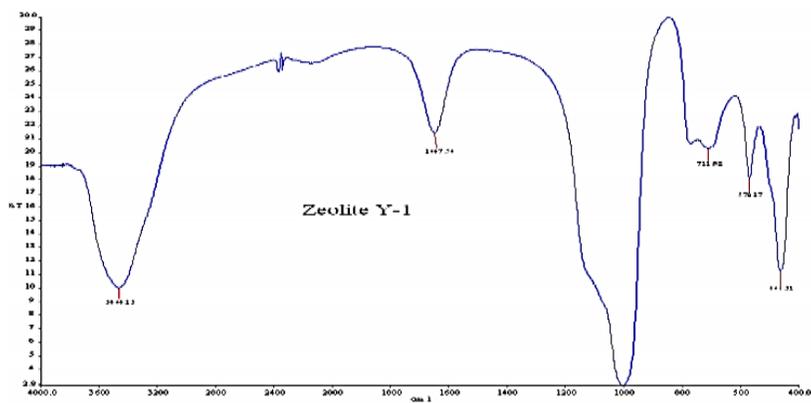


Figura 3. Espectro FTIR de Zeolita Y [53]

Los geopolímeros a base de arcillas muestran una absorción principal en la banda 990  $\text{cm}^{-1}$ , la cual corresponde al estiramiento asimétrico de los enlaces Si-O y Al-O, esta banda se vuelve más concentrada (cuando hay más estructuras de aluminosilicatos) conforme progresa la reacción de policondensación, En la **Figura 4** se presenta el espectro típico de este tipo de geopolímeros. Además, los geopolímeros muestran un pico en la banda 720  $\text{cm}^{-1}$ , que se atribuye a los modos de estiramiento simétricos de Si-O-Si/Si-O-Al. Otras bandas de absorción aparecen en el rango de 690  $\text{cm}^{-1}$  a 440  $\text{cm}^{-1}$  siendo las vibraciones de flexión de

los enlaces de Si-O-Si/Si-O-Al y  $560\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a los estiramientos de tetraedros de aluminio. El incremento de sílice en geopolímeros ayuda en el aumento de fuerza de la estructura, esto es debido a que los enlaces de Si-O-Si son más fuertes que los enlaces de Si-O-Al [22] [32]. También se ha reportado la aparición de la banda de absorción en los  $1400\text{ cm}^{-1}$  atribuida a al  $\text{NaCO}_3$ , en muestras carbonatadas [54] [55].

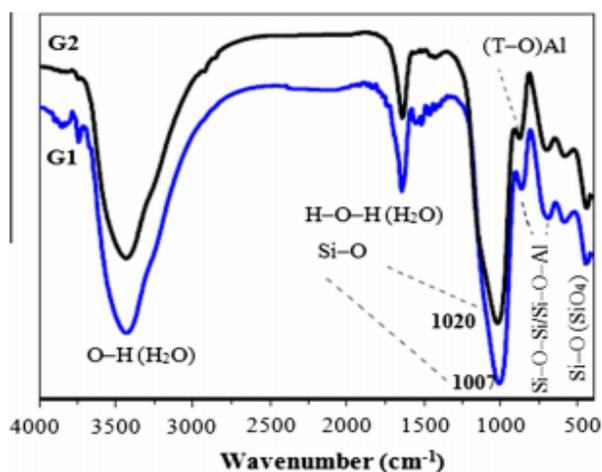


Figura 4. Espectro FTIR típico de un geopolímero [9]

Aunque actualmente se han estado llevando a cabo estudios de matrices geopolímero-zeolita, logrando la combinación de estos con buenas propiedades, su uso potencial como material de construcción puede ser limitado, debido a las resistencias obtenidas en los trabajos mencionados anteriormente, sin embargo, es posible obtener geopolímeros con mejores propiedades mecánicas mediante lo propuesto en esta investigación.

De lo anterior, las nanopartículas modifican los mecanismos de reacción, proporcionando núcleos que propician la condensación y coagulación de los geles, disminuyendo el periodo de inducción, lo cual estabiliza y acelera la reacción de geopolimerización. Esta mayor reactividad inducida en el sistema deriva en la formación de una matriz cementante densificada, incrementando su resistencia mecánica de manera comparable a los sistemas presentados en esta sección. Las zeolitas tienen una estructura y composición similar al geopolímero, por lo que son un material que se ajusta a al modelo de reacción de los geopolímeros y que además proporciona sílice amorfa y aluminio al sistema, propiciando la formación de productos N-A-S-H.

La síntesis de nanozeolita por vía sol-gel nos permite modificar los parámetros de reacción para la obtención de nanozeolita amorfa a partir de las mismas materias primas que forman parte del sistema geopolimérico, siguiendo las recomendaciones de la asociación internacional de zeolitas, el cual es un método económico y sencillo para la obtención de este producto.

## CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 3.1 Materiales

#### 3.1.1 Aluminato de sodio ( $\text{NaAlO}_2$ )

Se utilizó aluminato de sodio ( $\text{NaAlO}_2$ ), grado analítico, proveniente de Sigma-Aldrich con pureza del 99%, con un contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 57.1% y  $\text{Na}_2\text{O}$  de 37.2%. El material presenta como características físicas apariencia de polvo color blanco con una densidad de  $2.60 \text{ g/cm}^3$ .

#### 3.1.2 Silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )

El silicato de sodio fue adquirido de la empresa Silicatos Solubles de Monterrey S.A. de C.V. El material presenta como características una composición de  $\text{Na}_2\text{O}$  al 8.9%,  $\text{SiO}_3$  al 28.75%, relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3.23$  (grado N), porcentaje de sólidos del 37.65%, el  $\text{H}_2\text{O}$  al 62.37% y densidad de  $2.13 \text{ g/cm}^3$ .

#### 3.1.3 Metacaolín (MK)

Como precursor para el geopolímero se utilizó el metacaolín Metaforce, elaborado por Grupo Cementos de Chihuahua S.A. de C.V. Como características físicas presenta color café claro. La composición química del metacaolín se determinó mediante las técnicas de espectroscopia por fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X para determinar las fases cristalinas presentes, y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier. La caracterización física

se realizó mediante las pruebas de densidad, área superficial por método BET, distribución de tamaño de partícula y microscopía electrónica de barrido, para determinar su morfología.

### 3.1.4 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. 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 espectroscopia por fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier; pruebas de densidad, área superficial por método BET, distribución de tamaño de partícula y microscopía electrónica de barrido.

### 3.1.5 Hidróxido de sodio (NaOH)

Se utilizó hidróxido de sodio en presentación de escamas, procedente de la empresa ROT Química, S.A de C.V, con un grado de pureza de NaOH al 98.80%, contenido de  $\text{Na}_2\text{O}$  de 76.57% y densidad de  $1.39 \text{ g/cm}^3$ .

### 3.2 Síntesis de nanozeolita (ZY)

La síntesis de nanozeolita 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 ( $\text{NaAlO}_2$ ), silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) e hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ). Se usó como solvente agua desionizada ( $\text{H}_2\text{O}$ ). En la **Tabla 1** se despliegan los parámetros de síntesis para la nanozeolita ZY, en la **Figura 5** se presentan los materiales utilizados.

Tabla 1. Relación Si/Al, tipo de material y composición general para la producción de nanozeolita ZY.

<b>Si/Al</b>	<b>71/29</b>
<b>Tipo de material</b>	$\text{Na}_{56}[\text{Al}_{56}\text{SiO}_{384}] : 250\text{H}_2\text{O}$
<b>Composición del lote</b>	$4.62\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 10\text{SiO}_2 : 180\text{H}_2\text{O}$



Figura 5. Reactivos utilizados en la síntesis de la nanozeolita

### 3.2.1 Seeding gel

El sembrado o *seeding* puede alterar el proceso de nucleación proporcionando núcleos o superficies activas para el crecimiento del producto. Este gel se preparó 24 horas previas al siguiente paso, para permitir la formación de núcleos. Para la preparación del *seeding gel* se mezclaron en un vaso de precipitados de polipropileno: 1.05 g de aluminato de sodio, 2.04 g de hidróxido de sodio y 9.98 g de agua desionizada, agitando hasta disolver completamente a una velocidad de 1600 rpm, durante 5 minutos, con ayuda de una mezcladora de alto cizallamiento *Silverson L4RT* (**Figura 6**). Posteriormente, se agregaron 11.36 g de silicato de sodio y se continuó agitando constantemente hasta homogeneizar, durante 10 minutos.



*Figura 6 Agitación de alto cortante durante la síntesis de la nanozeolita.*

### 3.2.2 Feedstock gel

Para la preparación del *feedstock gel* se mezclaron 6.55 g de aluminato de sodio, 0.07 g de hidróxido de sodio y 65.49 g de agua desionizada, en un vaso de precipitados de polipropileno. Los materiales se agitaron hasta disolver a velocidad de 1600 rpm durante 10 minutos. Finalmente, se incorporaron 71.22 g de silicato de sodio sin dejar de agitar por otros 10 minutos, hasta obtener un gel suave.

### 3.2.3 Over all gel

Una vez obtenido el *seed gel*, se agregaron lentamente 8.25 g de éste al *feedstock gel*. Se agitó a 1600 rpm por al menos 20 minutos. Después de este paso se procedió a la recuperación del producto. El producto obtenido fue filtrado y lavado con agua desionizada utilizando matraz de filtración y papel filtro de 11µm de apertura. El lavado se realizó hasta reducir el pH de material hasta aproximadamente 10, lo cual se determinó con la ayuda de tiras reactivas.

Durante la etapa preliminar se varió la temperatura de síntesis con el fin de obtener un material amorfo, inicialmente se estableció a 100°C como control de acuerdo con el proceso verificado por IZA, y se fue disminuyendo hasta encontrar las condiciones de síntesis óptimas [50]. La temperatura de síntesis final fue de 55°C, se secó el material en un desecador al vacío con termostato a la

temperatura establecida durante 24 horas. Finalmente, el material fue disgregado utilizando mortero de ágata.

La zeolita sintetizada fue caracterizada mediante espectroscopia por fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier; determinación de densidad, área superficial por método BET, distribución de tamaño de partícula y microscopía electrónica de barrido.

### 3.3 Preparación del geopolímero y dosificación de los materiales

Se prepararon pastas de geopolímero base metacaolín (MK), con solución activadora alcalina constituida por una combinación de silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) e hidróxido de sodio (NaOH) y agua destilada ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Se prepararon pastas con diferentes concentraciones molares de hidróxido de sodio, a las que se agregó zeolita ZN y zeolita ZY en peso como remplazo del metacaolín, variando el porcentaje de remplazo en 0.1% y 0.25%, se prepararon también pastas de referencia sin remplazo. En la **Tabla 2**, se despliegan los parámetros para la síntesis del geopolímero. La nomenclatura de las pastas y la dosificación de los materiales se despliegan en la **Tabla 3**.

Tabla 2. Parámetros de síntesis del geopolímero

Sustitución	%	NaOH (Molar)	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>
ZN	0.10, 0.25	7, 10, 12	70/30	8.4	0.75-1.16
ZY					

---

Referencia -

---

Tabla 3. Dosificación de materiales para la fabricación de 18 cubos considerando desperdicio (337 cm<sup>3</sup>).

Nomenclatura designada	Reemplazo %	NaOH Molaridad	MK (g)	NaOH (g)	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (g)	H <sub>2</sub> O (g)	ZN (g)	ZY (g)
R-7		7	420.74	32.97	80.98	117.81		
R-10		10	408.53	45.73	78.63	114.39		
R-12		12	400.77	53.84	77.13	112.22		
N-7-10	0.10	7	420.32	32.97	80.98	117.81	0.42	
N-7-25	0.25	7	419.69	32.97	80.98	117.81	1.05	
N-10-10	0.10	10	408.12	45.73	78.63	114.39	0.41	
N-10-25	0.25	10	407.51	45.73	78.63	114.39	1.02	
N-10-10	0.10	12	400.37	53.84	77.13	112.22	0.40	
N-10-25	0.25	12	399.77	53.84	77.13	112.22	1.00	
Y-7-10	0.10	7	420.32	32.97	80.98	117.81		0.42
Y-7-25	0.25	7	419.69	32.97	80.98	117.81		1.05
Y-10-10	0.10	10	408.12	45.73	78.63	114.39		0.41
Y-10-25	0.25	10	407.51	45.73	78.63	114.39		1.02
Y-12-10	0.10	12	400.37	53.84	77.13	112.22		0.40
Y-12-25	0.25	12	399.77	53.84	77.13	112.22		1.00

### 3.3.1 Procedimiento de mezclado

La solución activadora alcalina fue preparada mezclando el NaOH en las molaridades indicadas con la mitad del agua de mezcla en un vaso de precipitados de polipropileno, agitando hasta disolver con agitación magnética a velocidad media por 10 minutos. Se dejó 24 horas en reposo para permitir el enfriamiento a temperatura ambiente.

Se realizó la dispersión de adiciones correspondientes de zeolitas en la otra mitad de agua de mezcla. Para esto se pusieron el agua y la zeolita en un

vaso de precipitados y este se colocó en un baño de agua con hielo para evitar el sobrecalentamiento. Se aplicó ultrasonido utilizando un desmembrador sónico marca Fisher Scientific, con frecuencia de 20KHz, aplicando 20 minutos de sonicación al 70% de amplitud. En la **Figura 7** se ilustra la dispersión de la nanozeolita.



*Figura 7. Dispersión de nanozeolita mediante sonicación*

Posteriormente se colocó en la revolvedora la solución de hidróxido de sodio, el silicato de sodio y la dispersión preparada. Se mezcló en una revolvedora marca Kitchen Aid a velocidad 1 (160 rpm) durante un minuto. A continuación, se agregó el metacaolín en los 30 segundos posteriores y se siguió agitando durante 30 segundos más, como se ilustra en la **Figura 8**. Al cabo de estos, se detuvo la revolvedora para incorporar el material que quedaba adherido a las paredes del recipiente dentro de los siguientes 30 segundos. Se mezcló por un minuto y medio más, a velocidad 2 (220 rpm), para un total de 5 minutos de

mezclado. Posteriormente se determinó la fluidez de las mezclas. Se devolvió la pasta a la revolvedora y se remezcló durante un minuto a velocidad 2.



*Figura 8. Mezclado de la pasta*

### **3.4 Preparación de muestras, especímenes y procedimientos de ensaye**

#### **3.4.1 Preparación y almacenamiento de especímenes**

Las pastas fueron colocadas en moldes cúbicos de  $2.5 \times 2.5 \times 2.5 \text{ cm}^3$ , como se presenta en la **Figura 9**. El llenado de los moldes se realizó vertiendo la pasta en dos capas, vibrando 10 segundos cada capa. Se enrasó con una regla y se limpiaron los bordes. Después se envolvieron los moldes con película plástica, se dejaron reposar 1 h a temperatura ambiente y se cubrieron con franelas húmedas. En seguida, los especímenes cúbicos se sometieron a curado en horno eléctrico a temperatura de  $60^\circ\text{C}$  durante 22 h. Posteriormente fueron desmoldados y rotulados para su identificación y se envolvieron en película

plástica para evitar la pérdida de humedad. Los especímenes fueron almacenados en bolsas Ziplock dentro de cajas de plástico hasta el día de ensaye correspondiente.



*Figura 9. Encofrado de pastas*

#### 3.4.2 Fluidez

La fluidez de las mezclas se determinó mediante el procedimiento de ensaye establecido en la norma ASTM-C-1437. Se realizaron algunas modificaciones para adaptar el método a condiciones que permitieran aplicarlo a las pastas de geopolímero, debido a que su consistencia es muy diferente a la de pastas a base de cemento portland para las que fue diseñado.

Se utilizó mesa de flujo de acuerdo con las especificaciones de ASTM-C-230. Como molde se usó un cono truncado con un diámetro interno de 70 mm en la base y 60 mm en la parte superior y una altura de 40 mm, especificado en ASTM-C-191.



Figura 10. Ensayo de fluidez

El ensayo se realizó colocando el molde al centro de la mesa de flujo, vertiendo la pasta continuamente sin apisonar hasta llenar el molde, posteriormente se enrasó con una regla y se limpiaron los bordes. Se levantó el cono lentamente y, simultáneamente, con ayuda de una espátula se raspó las paredes de este para evitar que el material se quedara adherido. En seguida se dejó caer la mesa 25 veces dentro de 15 segundos. Se midió el incremento del diámetro de la pasta a lo largo de las líneas marcadas en la parte superior de la mesa utilizando un flexómetro como se muestra en la **Figura 8**. El cálculo de la fluidez mediante la ecuación 1:

$$F = \frac{d-d_0}{d_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

Donde:  $F$  es la fluidez,  $d$  el diámetro promedio de cuatro lecturas y  $d_0$  el diámetro interno en la base del cono.

### 3.4.3 Resistencia a compresión

La resistencia a la compresión de los especímenes cúbicos fue determinada a las edades de 1, 3, 7, 28 y 91 días. Los ensayos se llevaron a cabo en una maquina universal INSTRON modelo 600 DX, a velocidad de aplicación de carga de 50 kg/s. Se determinó la resistencia a compresión por medio del ensaye de al menos tres especímenes de cada mezcla. En la **Figura 11** se presenta el ensayo en curso de un especimen.



*Figura 11. Ensayo a compresión en curso*

### 3.4.4 Preparación de muestras

Después del ensayo a compresión se tomó una muestra trozo de cada especimen, procurando que fuese del centro, no próxima a la superficie. Estas muestras fueron inmersas en alcohol isopropílico con el fin de detener las

reacciones de policondensación. La muestra permaneció en el alcohol durante 24 horas, al paso de las cuales se llevaron horno eléctrico por 24 horas a 60°C para evaporar el alcohol; posteriormente, se dejaron enfriar dentro de un desecador y a continuación se prepararon muestras en polvo y pastillas para los análisis microestructurales.

### 3.4.4.1 Muestras en polvo

Una vez seca la muestra obtenida del ensayo a compresión, una parte se preparó para análisis FT-IR y DRX, los cuales requieren que la muestra esté pulverizada. Esto se realizó con la ayuda de un mortero cerámico. Se pulverizó al menos 1 g de cada muestra para cada mezcla y edad correspondiente, moliendo por al menos 5 minutos o hasta la obtención de un polvo fino y homogéneo.

### 3.4.4.2 Pastillas para SEM

Para el análisis SEM se fabricó una pequeña pastilla, para lo cual seleccionó un trozo con forma de hojuela o un trozo que presentase alguna cara de apariencia plana, esta cara es sobre la cual se realiza el ensayo. El lado opuesto a la cara a analizar se devastó con una lija hasta obtener una superficie plana para permitir la colocación en el porta muestras, después se cortó en forma cuadrada y permaneció en una bolsa Ziplock hasta el día del ensayo.

### 3.4.5 Fluorescencia de rayos x

La composición química elemental de los materiales se determinó mediante espectroscopia de fluorescencia de rayos X (FRX), este análisis nos permite identificar los componentes como porcentaje en peso de óxidos presentes en el material. El análisis se realizó utilizando un espectrómetro FRX PANalytical EPISLON 3XL. El análisis de la zeolita sintetizada se realizó en polvo sin preparación adicional con ayuda de porta muestra para líquidos. Para el análisis del metacaolín y la zeolita natural se fabricó una pastilla mezclando homogéneamente 1 gramo de cera en polvo como aglutinante con 10 g del material a analizar, esta mezcla se colocó en un molde de aluminio y se sometió a una carga de 10 Ton durante un minuto para compactar.

### 3.4.6 Difracción de rayos X

Esta técnica permite identificar las fases cristalinas presentes en las muestras, tanto en las zeolitas sintetizadas por el método sol-gel, como en las diferentes pastas de geopolímero. La caracterización de la zeolita ZN, el análisis de la cristalinidad de las nanozeolitas obtenidas mediante el método sol-gel, y las diferentes pastas geopoliméricas fueron realizadas mediante el análisis de difracción de rayos X (DRX) en muestras en polvo. El polvo se compactó y se colocó en un porta muestras de acero. El análisis se realizó utilizando un difractómetro PANalytical Empyrean que utiliza la emisión  $K\alpha$  del cobre  $CuK\alpha_1$  (1.5406 Å). Las condiciones de operación del equipo fueron a 45 kV de voltaje de

aceleración y 40 mA de  $5^\circ$  a  $60^\circ$  ( $2\theta$ ), con un tamaño de paso de 0.02 y la muestra se giró  $\frac{1}{4}$  de vuelta por segundo.

### 3.4.7 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

La técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) puede ayudarnos en la caracterización de grupos funcionales de geopolímeros y proporcionar información sobre la transición de las vibraciones debido a pequeños cambios estructurales, identificando la ubicación de las bandas de absorción de los grupos funcionales correspondientes en los espectros, por lo tanto, puede darnos información acerca del proceso de polimerización. La espectroscopia FT-IR fue utilizada para caracterizar los precursores, y para monitorear la evolución en el comportamiento de las pastas activadas, así como los efectos de las zeolitas adicionadas. El análisis FT-IR fue realizado en muestras en polvo en un espectrofotómetro Shimadzu modelo IRTracer-100 con un dispositivo de reflexión total atenuada QATR-10 de diamante rango extendido, en un rango del espectro electromagnético de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.4.8 Área superficial (Método BET)

Las pruebas para el análisis de área superficial por el método de fisisorción nitrógeno por el método BET (Brunauer-Emmet-Teller), fueron realizadas en un

equipo Micromeritics modelo TriStar II. En una celda de cuarzo se colocaron de 0.2 a 0.3 g de la muestra y se desgasificó a 300 °C por una hora y se sometió a vacío en un baño de nitrógeno. El análisis se llevó a cabo en un intervalo de presión relativa ( $x=P/P_0$ ) de 0.01 a 1.0. Las variaciones de la presión relativa contra el volumen del poro, para la realización de la isoterma fueron realizados mediante software BEL Japan. El área superficial de la monocapa de nitrógeno condensada sobre la superficie de la muestra se determinó utilizando la siguiente ecuación :

$$\frac{v}{v_m} = \frac{ckx}{(1-kx)[1+(c-1)kx]} \dots\dots\dots (2)$$

donde:  $x$  es la presión relativa ( $P/P_0$ ),  $k$  es un número menor a 1,  $c$  es la constante de BET (coeficiente de adsorción),  $v_m$  es el volumen del sorbato en un recubrimiento de monocapa,  $v$  es el volumen del sorbato adsorbido.

#### 3.4.9 Microscopía electrónica de barrido y energía dispersada de rayos X

Las muestras de metacaolín, ZN y ZY fueron analizadas en polvo, y los geopolímeros en pastillas preparadas previamente. Las muestras fueron colocadas sobre cinta adhesiva de carbono para fijarse en el porta muestras de acero y recubiertas por deposición con una capa de oro-paladio para inducir una superficie conductora en el material. Las muestras fueron observadas en el

microscopio electrónico de barrido (MEB) y analizadas mediante espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX). Los análisis de MEB/EDX 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.

### 3.4.10 Densidad

La densidad de los materiales se determinó en muestras en polvo, los cuales se colocaron en una celda cilíndrica de acero. Para la medición de densidad se utilizó un multipignómetro Quantachrome modelo MVP-D160E, el cual mide el volumen verdadero de los materiales empleando el principio de desplazamiento de fluidos de Arquímedes (gases) y la técnica de expansión de gases (ley de Boyle). Para realizar las mediciones se utilizó gas nitrógeno.

### 3.4.11 Distribución de tamaño de partícula

Para la medición de tamaño de partícula de ZN y MK se utilizó la técnica de difracción láser, utilizando un equipo Microtrac S3550, el cual tiene un rango de medición es de  $0.245\mu\text{m}$  - $1480\mu\text{m}$ . La prueba se realizó en polvos secos. El equipo utiliza alcohol isopropílico como transportador para hacer circular las partículas a través del lente y los láseres. La medición distribución de tamaño de partícula de nanozeolita ZY se realizó mediante la técnica de dispersión de luz dinámica, utilizando el equipo Zetasizer de la marca Malvern Panalytical, para lo cual se preparó una dispersión en agua destilada con una concentración del

0.1%, aplicando ultrasonido durante 30 minutos con desmembrador sónico marca Fisher Scientific, frecuencia de 20KHz al 70% de amplitud.

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Caracterización de Materiales

A continuación, se despliegan los resultados obtenidos de la caracterización físico-química de los materiales.

#### 4.1.1 Metacaolín

Se observó el metacaolín mediante DRX, para poder determinar las fases cristalinas presentes. En el difractograma pudo detectarse la aparición de cuarzo y sillimanita, así como el halo amorfo característico de estas puzolanas, el cual se presenta en los ángulos  $15^\circ$  a  $35^\circ$  en  $2\theta$ , lo cual puede observarse en la **Figura 12** [22].

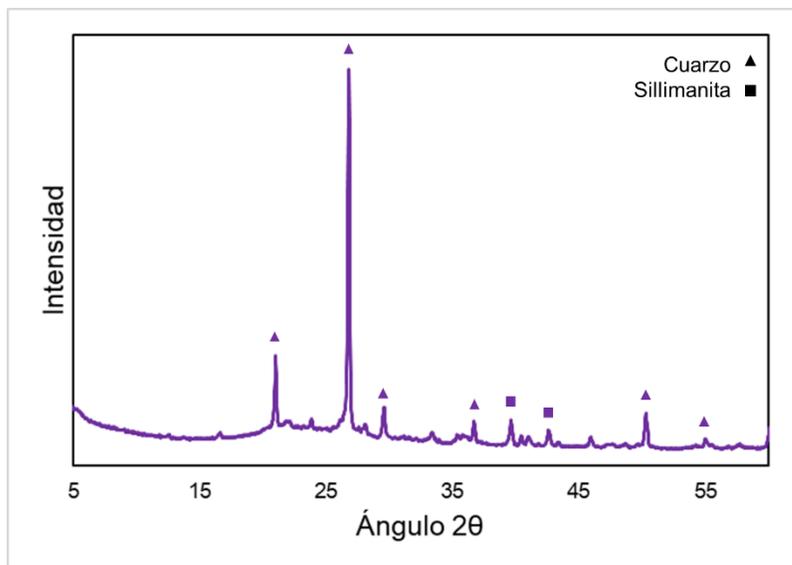


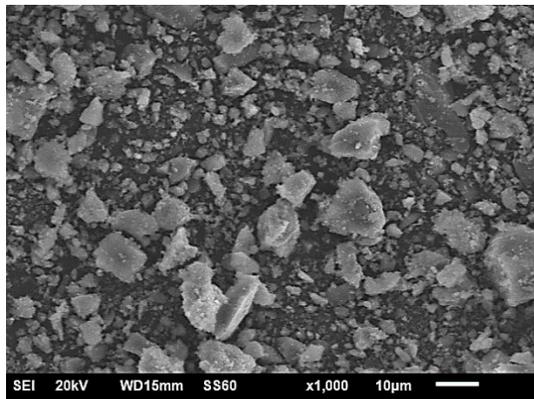
Figura 12. Difractograma de Rayos X del metacaolín.

La composición química del MK fue obtenida mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX). En la **Tabla 4**, se muestran los porcentajes de los componentes expresados como óxidos. Sus principales componentes son SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, presentes en proporción mayor al 90%.

*Tabla 4. Composición química del metacaolín*

Óxidos	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Otros
%	78.9	17.0	0.9	0.2	0.1	0.4	0.2	0.1	2.3

Se analizó el MK mediante Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) para conocer la morfología, en la **Figura 13** se pueden observar partículas alargadas e irregulares.



*Figura 13. Microscopía electrónica de metacaolín*

Mediante multiplicómetro se obtuvo una densidad de 2.55 g/cm<sup>3</sup> y D50 de 14.7 µm de la prueba de DTP. Del análisis textural BET se obtuvo un área superficial específica de 9.4 m<sup>2</sup>/g, diámetro medio de poro de 20.9 nm y volumen de poro de 4.9x10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup>/g.

En la **Figura 14** se muestra el espectro obtenido del análisis FTIR del MK, en el cual podemos la banda de absorción principal ubicada en  $1108\text{ cm}^{-1}$ , la cual es atribuida al grupo funcional Si-O-Si, la banda de absorción ubicada en  $719\text{ cm}^{-1}$  debida al estiramiento de los grupos Si-O-Si/Si-O-Al, y la banda de absorción centrada en  $1944\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a los enlaces H-O-H, debidos al agua presente en la muestra [22].

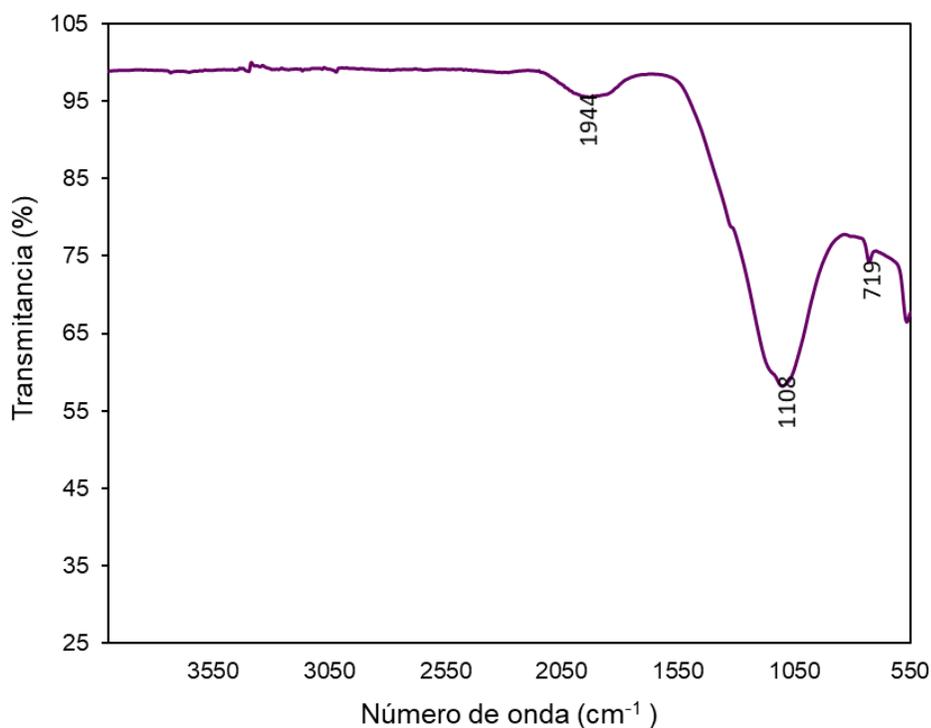


Figura 14. Espectro FT-IR del metacaolín MK

#### 4.1.2 Zeolita Natural (ZN)

La realizó la caracterización de la zeolita natural mediante DRX, el cual se muestra en la **Figura 15**, observando que se presentan los picos característicos

de la clinoptilolita; también se encontró la presencia de willhendersonita, otro tipo de zeolita. Este material también presenta un halo amorfo entre los 15° y los 35° en 2θ.

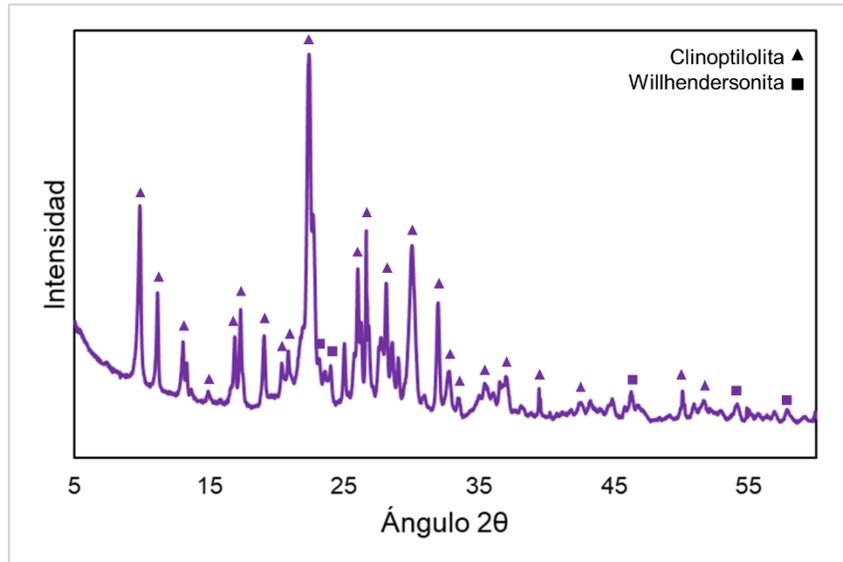


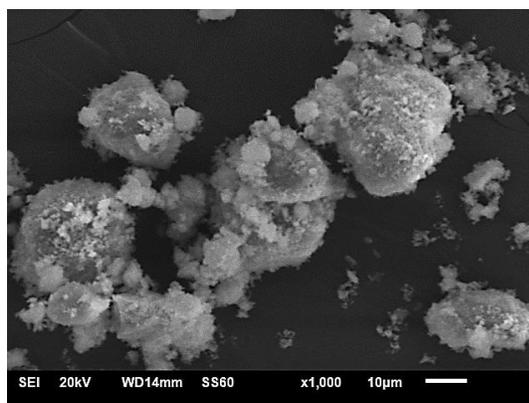
Figura 15. Difractograma de Rayos X de zeolita natural

La composición química de la ZN fue obtenida mediante FRX. En la **Tabla 5**, 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.

Tabla 5. Composición química de zeolita natural tipo clinoptilolita

Óxidos	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Otros
%	86.65	6.23	2.94	1.46	0.21	1.59	0.92

Como características físicas, este material presenta un  $D_{50} = 30.4 \mu\text{m}$  y una densidad de  $2.25 \text{ g/cm}^3$ . Mediante MEB se pudieron observar partículas de forma redondeada como se muestra en la **Figura 16**. Del análisis textural BET se obtuvo un área superficial específica de  $28.19 \text{ m}^2/\text{g}$ , diámetro medio de poro de  $15.89 \text{ nm}$  y volumen de poro de  $0.112 \text{ cm}^3/\text{g}$ .



*Figura 16. Microscopía de zeolita natural ZN.*

En la **Figura 17** se muestra el espectro obtenido del análisis FTIR de la zeolita natural, en la cual se puede apreciar la presencia de la banda de absorción que va de los  $3700$  a los  $3000 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde al estiramiento simétrico del grupo  $-\text{OH}$  y la banda de absorción centrada en los  $1643 \text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al grupo  $\text{H-O-H}$ , lo que indica la presencia de agua [56]. La banda de absorción centrada en  $1035 \text{ cm}^{-1}$  se asocia al grupo funcional  $\text{Si-O-Si}$ , se puede observar también la banda de absorción de  $786 \text{ cm}^{-1}$ , atribuida al grupo funcional  $\text{O-Si-O}$ , también se aprecia el estiramiento simétrico de los enlaces  $\text{Al-O-Si}$  en la banda

de absorción de  $598\text{ cm}^{-1}$  la cual está asociada a los tetraedros de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$  que forman la estructura de la zeolita [57].

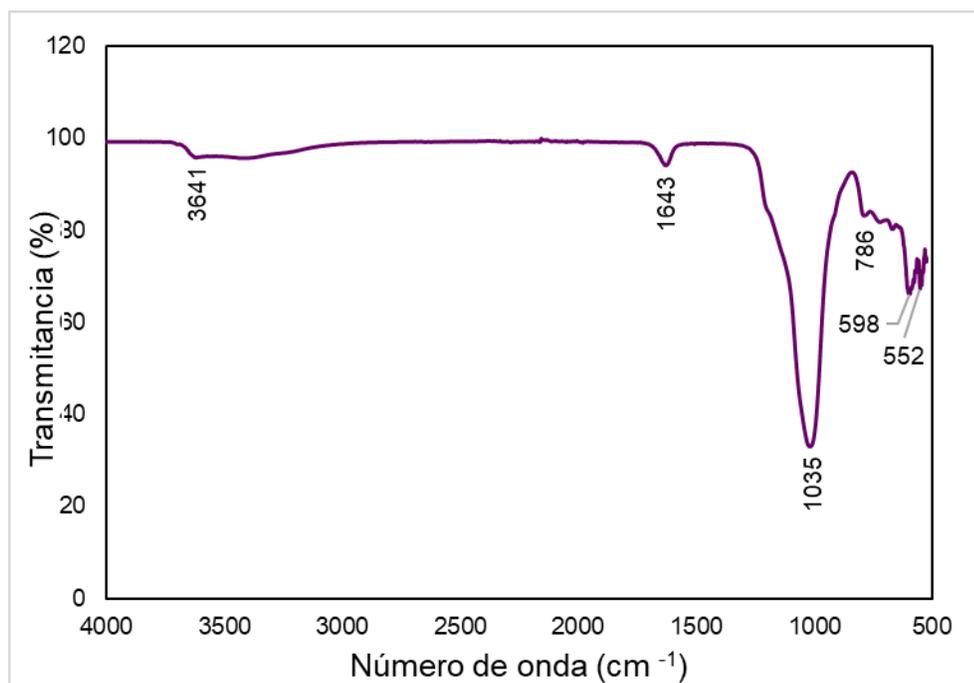


Figura 17. Espectro FTIR de la clinoptilolita ZN

## 4.2 Síntesis zeolita ZY

### 4.2.1 Resultados preliminares

Durante la fase preliminar de la experimentación se buscaron las condiciones de síntesis óptimas para la obtención de un producto amorfo (ZY), lo cual se verificó mediante análisis DRX. Durante esta etapa se realizaron variaciones en la temperatura y atmósfera de síntesis, tomando como referencia la temperatura de síntesis  $100^{\circ}\text{C}$  para la obtención de zeolita Y (faujasita) cristalina, a partir de esto

se disminuyó la temperatura hasta llegar los 55°C, la cual se encontró ser la temperatura de síntesis óptima para la obtención de las nanopartículas amorfas.

En la **Figura 18** se presentan los resultados obtenidos de esta etapa de la experimentación. La *Figura 18 A* corresponde a la síntesis de referencia, realizada a temperatura de 100°C en un horno eléctrico, el patrón de difracción se confirma la formación de la zeolita Y, también se encontró la formación de la impureza identificada como zeolita EMT. La *Figura 18 B* corresponde a la síntesis a 70°C y la *Figura 18 C* a 60°C, realizados en el horno, ambos muestran un halo amorfo y la presencia de picos cristalinos correspondientes a la Zeolita Y, así como la presencia de otras fases zeolíticas. Finalmente, los espectros mostrados en *Figura 18 D* y *E* corresponden a la síntesis realizada en un desecador al vacío, a 60° y 55°, respectivamente. Se tomaron las condiciones de esta última para síntesis posteriores.

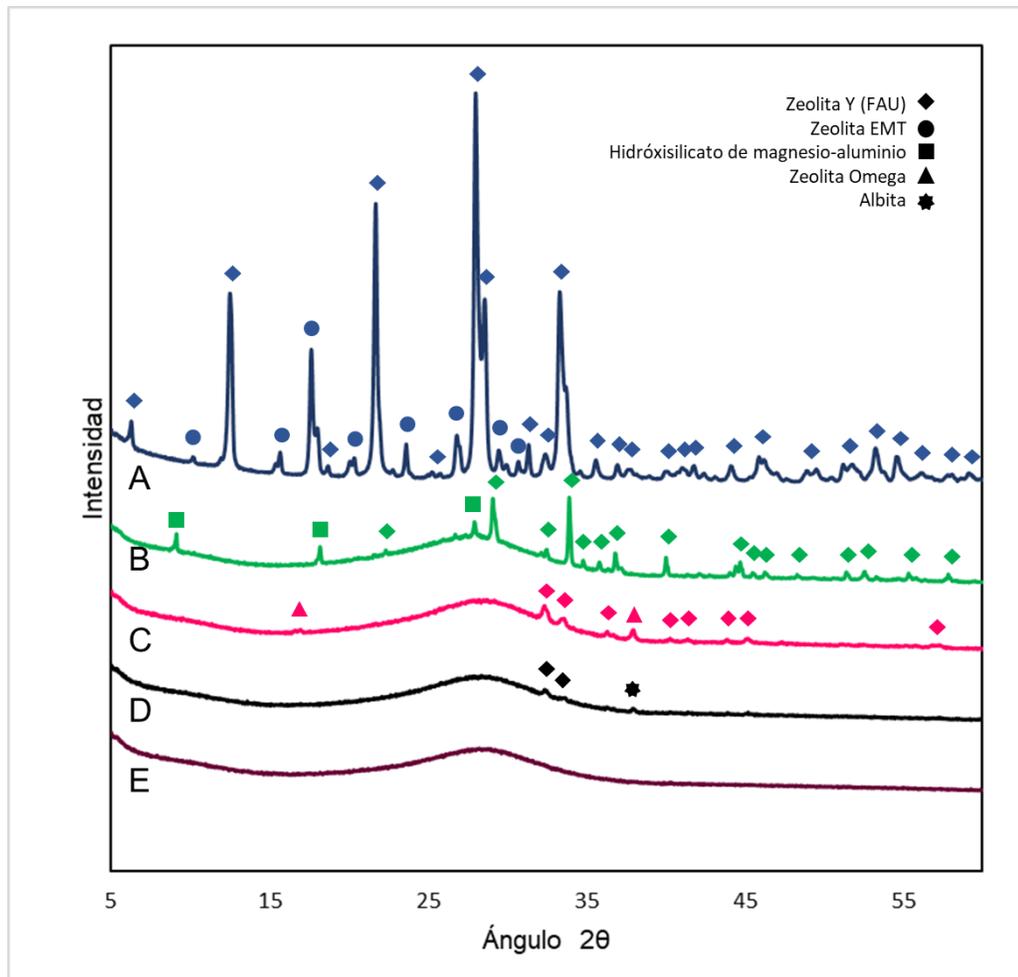


Figura 18. Difractogramas de rayos X de A) Zeolita sintetizada a 100°C en horno, B) Zeolita sintetizada a 70°C en horno, C) Zeolita sintetizada a 60° en horno, D) Zeolita sintetizada a 60° en desecador al vacío, E) Zeolita sintetizada a 55° en desecador al vacío.

#### 4.2.2 Caracterización de la nanozeolita ZY

Como se mencionó anteriormente, se sintetizó zeolita Y siguiendo un proceso de producción tal que se obtuviera un producto amorfo (ZY). De la síntesis se obtuvo un producto de apariencia de polvo blanco, con un rendimiento promedio de 30.9 g por lote. La amorficidad del material se confirmó por medio de análisis por DRX (**Figura 19**). En el difractograma se puede apreciar una joroba o halo

característico de los precursores amorfos de las zeolitas de tipo faujasita, la cual se encuentra centrada entre los ángulos  $27^\circ$  y  $29^\circ$  en  $2\theta$  [58].

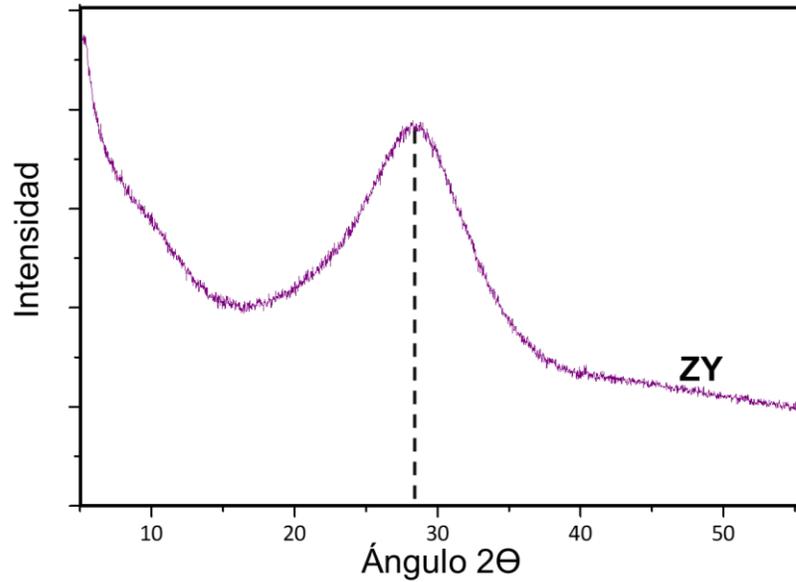


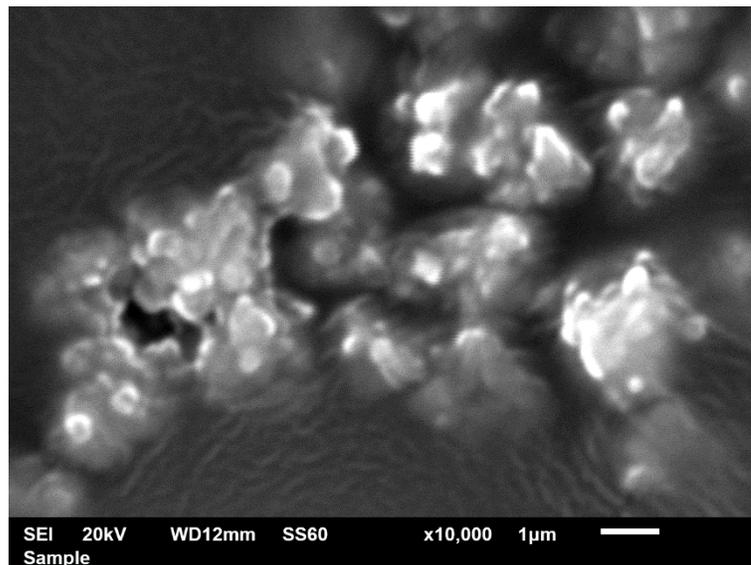
Figura 19. Difractograma de rayos X de la zeolita ZY

La composición química de la zeolita ZY fue obtenida mediante FRX. En la **Tabla 6**, se muestran los porcentajes de los componentes expresados como óxidos.

Tabla 6. Composición química de la zeolita ZY

Óxidos	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O	CaO	Ag <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Otros
%	81.4	4.2	11.6	0.3	0.5	0.3	0.1	0.6	0.9

En la **Figura 20** se presenta una micrografía obtenida mediante el MEB de la zeolita ZY sintetizada, en la cual se puede observar la aglomeración de partículas de diferentes tamaños. Por otro lado, en la **Figura 21**, se muestra la distribución de tamaño de partícula de ZN, la cual se obtuvo mediante dispersión de luz dinámica. En la figura se muestran dos picos principales donde el primer pico se encuentra centrado en 57 nm debido a las partículas individuales; mientras que el segundo pico centrado en 363 nm, es atribuido a partículas aglomeradas en el material.



*Figura 20. Micrografía MEB de la zeolita ZY sintetizada*

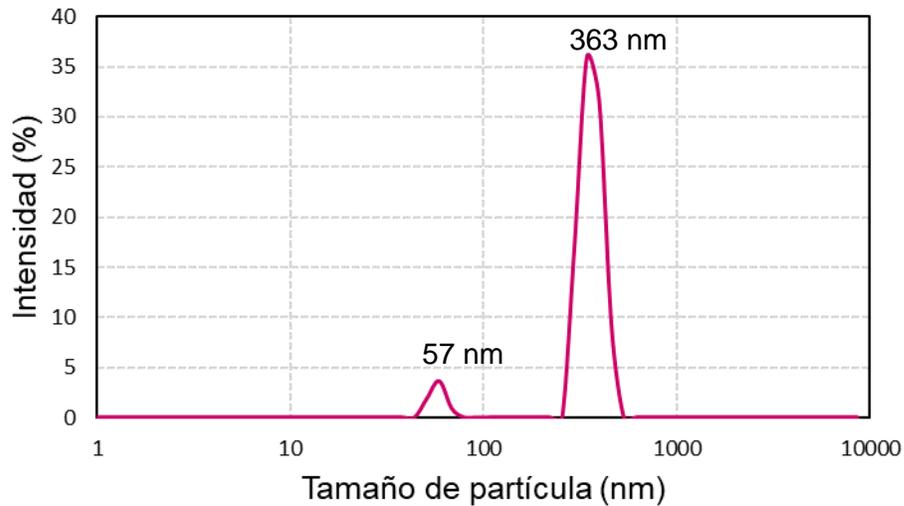


Figura 21. Distribución de tamaño de partícula de la zeolita ZY

Del análisis textural BET se obtuvo un área superficial específica de 9.38 m<sup>2</sup>/g, diámetro medio de poro de 20.9 nm y volumen de poro de 4.92 cm<sup>3</sup>/g. Liu et. al. encontraron que los parámetros texturales se asocian al grado de cristalinidad de la zeolita, observando que a menor grado de cristalinidad el área superficial específica y el volumen de poros disminuye, debido a que no se da la formación de poros intrapartícula [59].

En la **Figura 22** se muestra el espectro FTIR de la nanozeolita ZY, el cual presenta la banda de absorción en los 3439 cm<sup>-1</sup> que corresponde al estiramiento simétrico del grupo –OH característico de las zeolitas. También se muestra la banda de absorción centrada en los 1653 cm<sup>-1</sup> correspondiente al grupo H-O-H, lo que indica la presencia de agua [60]. Las bandas de absorción centradas en 985 y 594 cm<sup>-1</sup> se asocian al estiramiento simétrico de los grupos Al-O-T (T= Si o

Al), que conforman los tetraedros internos de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$  que forman la estructura de la zeolita [60] [46].

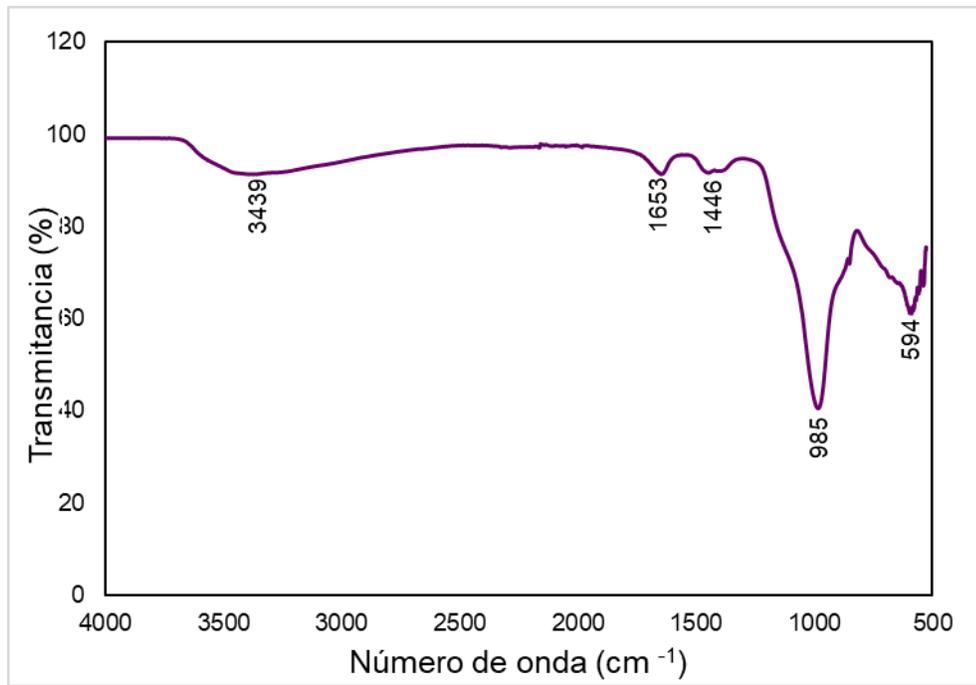


Figura 22. Espectro FTIR de la nanozeolita ZY

### 4.3 Resistencia a la compresión

La resistencia mecánica es un parámetro de alto interés cuando se habla de materiales de construcción, especialmente la resistencia a compresión. A continuación, se presentan los resultados obtenidos en esta etapa de la investigación.

### 4.3.1 Efecto de la concentración molar del NaOH en el activador alcalino

Es conocido en los cementantes álcali activados que la disponibilidad de iones hidroxilo es importante en las primeras etapas de reacción, ya que esto determina el grado de disolución de los precursores silicoaluminosos. Consecuentemente, estos influyen en la formación de productos de reacción, los cuales están directamente relacionados con las propiedades físico-mecánicas del material [61]. Una mayor concentración del NaOH nos brinda mayor resistencia ya que incrementa la reactividad del sistema. Sin embargo, una cantidad excesiva de NaOH también puede derivar en un sistema sobresaturado, quedando partículas sin reaccionar o causando la aparición de eflorescencia [62].

En las **Figura 23**, **Figura 24** y **Figura 25**, se observó que en los sistemas con la concentración molar del hidróxido de sodio más baja (7 molar, 7M) tuvieron una resistencia mucho menor en comparación con los sistemas con mayor concentración (10 y 12 molar, 10M y 12M, respectivamente) de NaOH. Los geopolímeros de referencia R-7, R-10 y R-12, presentaron 5.9, 13.3 y 16.48 MPa a los 28 días, respectivamente.

### 4.3.2 Efecto del porcentaje de remplazo.

La presencia de zeolitas en la matriz geopolimérica ha sido un tema controversial en lo que respecta a la resistencia a la compresión. Generalmente, una mayor presencia de material zeolítico cristalino en el cementante traerá como consecuencia una menor resistencia a la compresión debido a la alta porosidad

de las zeolitas, así como al efecto de discontinuidad generada en la matriz. Sin embargo, investigaciones recientes plantean no solo la activación de zeolitas naturales, sino una hibridación de matrices geopolímero-zeolita. Lo anterior permitiría combinar sinérgicamente las propiedades de estos materiales tan similares [63].

En esta investigación se estudiaron los efectos del remplazo del precursor silicoaluminoso por 0.10% y 0.25% de la zeolita natural tipo clinoptilolita (ZN) o de la nanozeolita amorfa sintetizada (ZY).

### 4.3.2.1 Sistemas con concentración 7 molar en el activador alcalino

Los sistemas con una concentración del NaOH de 7 molar (7M), se presentan en la **Figura 23**. En los resultados se observó que a edades tempranas (1, 3 y 7 días) los sistemas Y-7-10 y N-7-10 (con remplazo de 0.10% de zeolita ZN o ZY) tienden a incrementar su resistencia de manera similar al sistema de referencia R-7. Sin embargo, a edades tardías (a los 28 y 91 días) la resistencia a la compresión de R-7 y N-7-10 sufre un decremento. Lo anterior no se observó en los especímenes del Y-7-10 los cuales se mantienen hasta los 91 días. La resistencia a la compresión máxima de Y-7-10 fue de 7 MPa, 20% mayor a la de R-7 y N-7-10 con 5.5 MPa a los 91 días de edad.

Los sistemas Y-7-25 y N-7-25 con porcentaje de remplazo del 0.25% de zeolita ZY y ZN, respectivamente, tuvieron una resistencia máxima de 4.7 y 5.1 MPa a los 91 días. Ambos sistemas no sólo presentaron resistencia menor a otros

geopolímeros con el mismo porcentaje de remplazo del precursor, sino también tuvieron resistencia menor respecto a los demás sistemas 7M. Pese a esto, dichos sistemas no mostraron disminución en su resistencia los 28 o 91 días. En el caso de Y-7-25, este mostró una mayor tasa de incremento con un 17% respecto a su resistencia inicial, mientras Y-7-10 solo incrementó un 4%. Por otro lado, el sistema N-7-25, presentó un mayor incremento los primeros 7 días, alcanzando el 88% de su resistencia final, la cual se estabiliza a los 28 días sin sufrir pérdidas a los 91 días. En contraste con el sistema N-7-10, el cual presentó una ganancia de resistencia gradual hasta los 28 días y un declive a los 91 días.

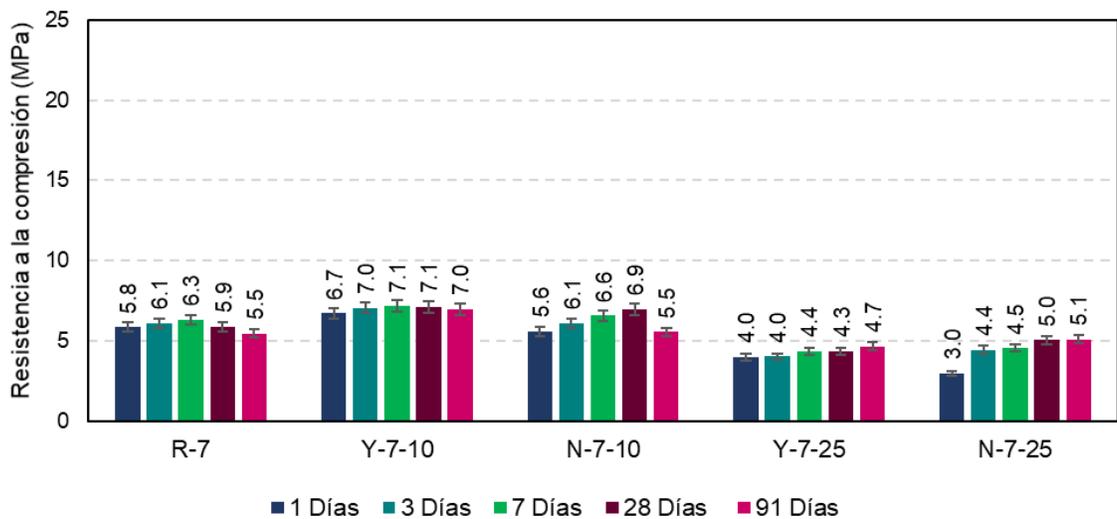


Figura 23. Resistencia a la compresión de los geopolímeros con concentración de 7M del NaOH en el activador.

#### 4.3.2.2 Sistemas con concentración 10 molar en el activador alcalino

Los sistemas con una concentración del NaOH de 10 molar (10M), se presentan en la **Figura 24**. La mezcla de referencia R-10 incrementó gradualmente la resistencia a los primeros 28 días alcanzando 14.3 MPa, la cual se mantuvo hasta la edad de 91 días. Por otro lado, el remplazo por ZN dio como resultado resistencias menores al sistema de referencia en todas las edades del estudio, especialmente con 0.25% de sustitución del precursor. Sin embargo, se observó un incremento gradual en la resistencia a la compresión en el geopolímero con remplazo de 0.10%, alcanzando una resistencia de 14.3 MPa a la edad de 91 días, la cual es muy similar a la de la mezcla de referencia.

Análogamente, el sistema Y-10-10 con remplazo de ZY muestra un incremento progresivo y superior al de la referencia R-10 en la resistencia hasta los 91 días, llegando hasta 15.4 MPa. Se observó que, a un día de curado, tanto el geopolímero Y-10-10 y el Y-10-25 desarrollaron una mayor resistencia que el sistema de referencia R-10. La resistencia del geopolímero Y-10-10 el día 1 fue superior en un 10% respecto al sistema R-10 y 26% mayor al sistema N-10-10. Lo anterior nos da una indicación de que la zeolita sintética modifica el mecanismo de reacción acelerándola y densificándola a edades tempranas. En general, ambos sistemas siguieron ganando resistencia hasta la edad de 91 días, a diferencia del sistema de control.

En el caso de los sistemas con 0.25% de remplazo, el geopolímero Y-10-25 presentó un incremento en su resistencia a la compresión más rápido que el sistema Y-10-10, pasando de 11.1 MPa a 13.6 MPa de uno a los tres días de curado respectivamente. Lo anterior representa un incremento del 22% respecto a su resistencia inicial, mientras que el sistema con 0.10% tuvo un incremento de solo el 9% y el sistema de referencia incrementó en un 20% a la misma edad. Este sistema adquiere su resistencia máxima a los 28 días de edad, manteniéndose hasta los 91 días. En este sentido, el sistema Y-10-25 mostró un comportamiento similar al sistema de referencia, con un incremento de tan solo 0.2 MPa sobre la referencia, en su resistencia máxima.

Por otro lado, se observa también que el sistema N-10-25 presenta ganancia de resistencia a los tres días. Sin embargo, no incrementa su magnitud con el tiempo, sino que sufre una disminución en su resistencia a la edad de 91 días. Este geopolímero, con concentración 10M, es el único que presenta este comportamiento, presentando resistencia 17% menor al geopolímero de referencia y a su contraparte con el mismo porcentaje de sustitución de zeolita ZY a la edad de 28 días.

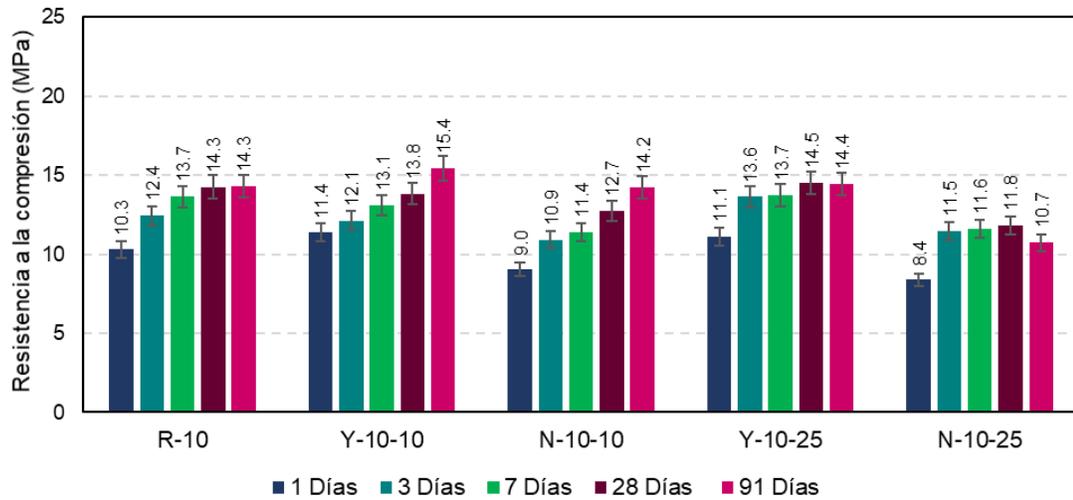


Figura 24. Resistencia a la compresión de los geopolímeros con concentración de 10M del NaOH en el activador.

#### 4.3.2.3 Sistemas con concentración 12 molar en el activador alcalino

Los sistemas con una concentración del NaOH de 12 molar (12 M), se presentan en la **Figura 25**. El sistema de referencia R-12 no tuvo incremento significativo en su resistencia hasta la edad de 28 días en la que alcanza una resistencia máxima de 16.4 MPa para después sufrir un decaimiento a la edad de 91 días con una resistencia de 14.7 MPa. El sistema Y-12-10 mostró incremento de resistencia en el tiempo hasta los 19.7 MPa a los 91 días. De manera semejante, N-12-10 mantiene su resistencia inicial hasta los 3 días, y posteriormente esta se incrementa casi un MPa a los 7 días, alcanzando los 16.4 MPa a los 28 días y disminuyendo a los 91 días de edad al igual que R-12. En ambos casos, N-12-10 y Y-12-10, se mantuvieron por encima de la referencia en un 8% y 36%, respectivamente a la edad de 91 días.

En cuanto a los sistemas N-12-25 y Y-12 25, aunque sus resistencias a 1 día están por debajo del sistema de referencia R-12 y los sistemas con remplazo del 0.10%, esta incrementa significativamente a los tres días, logrando equipararse a las resistencias obtenidas por estos geopolímeros a la misma edad. Tanto N-12-25 como Y-12-25 continúan ganando resistencia rápidamente hasta los 7 días, superando en magnitud a los sistemas mencionados anteriormente. Mientras que la resistencia del sistema N-12-25 se estabiliza a los 28 días con 17.8 y 18.1 MPa a los 91 días, lo que corresponde a un 8% y 22% más resistencia respecto a la referencia. El sistema Y-12-25 continúa ganando resistencia significativamente hasta los 91 días, siendo este sistema el que tuvo la resistencia más alta con 18.8 y 22.1 MPa a los 28 y 91 días, representando un 14% y 50% mayor resistencia en relación al geopolímero de referencia.

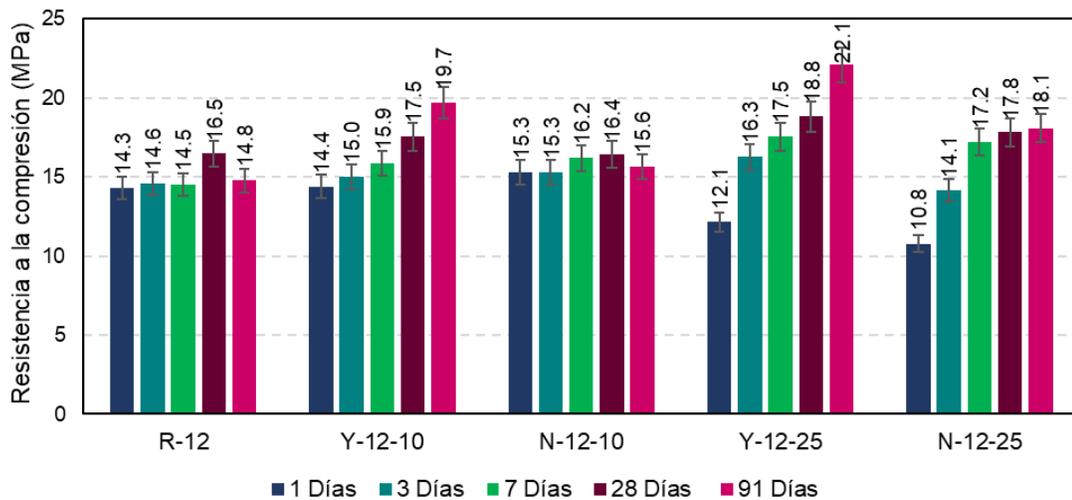


Figura 25. Resistencia a la compresión de los geopolímeros con concentración de 12M del NaOH en el activador.

Como pudo observarse en los resultados, estos geopolímeros tienden a desarrollar gran parte de su resistencia a compresión en los primeros 7 días. Esto puede deberse a que la temperatura de curado ayuda a acelerar la disolución del precursor, dando lugar a la formación de una estructura rígida en las primeras fases de geopolimerización [64]. Por otro lado, la posterior disminución en la resistencia a compresión presentada por los geopolímeros de referencia y algunos con remplazo de ZN, puede ser atribuido al mecanismo de reacción de estos sistemas, donde se da una serie de reacciones simultáneas de polimerización-despolimerización de productos metaestables [32] [33]. Estos tienden a estabilizarse al alcanzar una tasa de polimerización mayor que la de despolimerización, dando lugar a la formación y crecimiento de núcleos sobre los cuales se van condensando los geles [32]. Las primeras especies en formarse son oligómeros de silicio, los cuales presentan mayor resistencia que otras especies ricas en aluminio [33]. Sin embargo, hasta alcanzar la saturación de equilibrio, las reacciones de despolimerización-repolimerización gobiernan en el comportamiento mecánico en las etapas iniciales de la formación del geopolímero, dando lugar a estas fluctuaciones en la resistencia [65] [33].

Por otro lado, De Rossi et. al., trabajaron con un sistema híbrido metacaolín-ceniza volante, usando como activador alcalino una combinación de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  y  $\text{NaOH}$  en concentración 10M. Ellos reportaron para esta investigación una resistencia de 10.0 MPa, con una ligera disminución de la resistencia a 9.8 MPa, tras la formación de zeolita tipo P en la matriz [66]. Mientras tanto, Zhang

et. al. reportó la formación de faujasita dentro de una matriz geopolimérica base metacaolín activado con  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  resultó en el incremento de la resistencia a compresión de 16.3 MPa a 19.6 MPa [67]. En el presente caso, los sistemas con remplazo del 0.10% de zeolita ZY mostraron una mejoría en la resistencia en relación a los sistemas de referencia en las tres diferentes concentraciones de NaOH, además de acelerar la ganancia de resistencia a edades tempranas. En comparación con los geopolímeros de referencia, que alcanzan su resistencia máxima a los 28 días, los sistemas con remplazo del 0.10% de ZY siguen ganando resistencia a edades posteriores. Por otra parte, los geopolímeros con 0.10% de remplazo de ZN presentan un decaimiento en la resistencia a los 91 días, a excepción de N-10-10 que continuó ganando resistencia equiparándose a los geopolímeros de control.

El remplazo por 0.25% del precursor por la zeolita natural o sintética no resulto benéfico para el geopolímero de concentración 7M del hidróxido de sodio, ya que presentaron la menor resistencia a la compresión. Sin embargo, en contraste con la referencia o con adiciones de 0.10% estos tienen una tendencia a seguir incrementando la resistencia a la compresión en todas las edades de estudio. En los geopolímeros con concentración 10M con este porcentaje de remplazo, se obtuvo una ganancia de resistencia acelerada a los 3 días. Sin embargo, su resistencia final fue similar al geopolímero de referencia. Los sistemas 12M se produjo un incremento importante en los sistemas con remplazo de ZY, siendo este sistema el que tuvo la resistencia más alta. Por otro lado, los

sistemas con el remplazo por 0.25% de ZN solo mostró mejoría en la resistencia para el sistema N-12-25. Un 0.25% de ZY nos brindó un incremento considerable en la resistencia a la compresión, en comparación con otras investigaciones, en las que se ha utilizado nanosílice y nanoalúmina en sistemas geopoliméricos. Como ejemplo de lo anterior, esta el 23% de incremento reportado por Alomayri tras la adición de 2% de nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  en un sistema base ceniza volante y 22% de incremento obtenido por Lo et. al. con un 0.5% de nano- $\text{SiO}_2$  en sistemas base metacaolín [68] [69].

Por otra parte, una de las propiedades importantes de las zeolitas es su capacidad de intercambio iónico, por lo que han sido usadas como catalizadores en la industria [45]. En este caso, puede decirse que ZN participa activamente en los mecanismos de reacción en las etapas iniciales, reflejandose en la ganancia de resistencia acelerada mostrada en los sistemas N-7-25, N-10-25 y N-12-25 a los 3 días. Mientras que Villa et. al., sintetizaron un geopolímero usando como precursor clinoptilolita, el mismo tipo de zeolita usada en esta investigación, reportando decaimiento en la resistencia a la compresión a 28 días en sistemas curados a  $60^\circ\text{C}$ , la cual se estabiliza después un periodo de 90 días, concordando con lo encontrado en este trabajo [55].

Puede decirse que los sistemas con sustitución por ZY presentaron un mejor desempeño mecánico que aquellos con sustitución por ZN, promoviendo la ganancia rápida de resistencia en los primeros 7 días y el incremento paulatino de esta a edades posteriores. Además, evita la pérdida de resistencia mostrada

por otros sistemas a los 91 días, a excepción del geopolímero Y-7-25, cuya resistencia permaneció por debajo de la referencia. Los nanomateriales, como la ZY, crean efectos de nucleación, disminuyendo el tiempo o periodo de inducción en el que los productos de reacción se estabilizan [32] [70]. Puede considerarse que la resistencia a compresión se incrementó debido al aumento de contactos entre la nanozeolita y los geles amorfos, mostrando mayor desarrollo en la reacción de geopolimerización resultando en una mayor resistencia a la compresión [71].

### 4.3.3 Fluidez

En la **Figura 26** se presentan los resultados del ensayo de fluidez. En esta se puede observar que de forma general la disminución de la fluidez al incrementar la molaridad del NaOH en el activador alcalino. El aumento en la concentración de álcali da como resultado una velocidad de fraguado más rápida, en otras palabras, un fraguado más rápido conduce a la disminución de la trabajabilidad de la pasta puesto que comienza su proceso de endurecimiento en un menor tiempo [72] [61].

Por otro lado, se encontró que la incorporación de las zeolitas ZY y ZN presentaron un efecto similar en la trabajabilidad de las mezclas, dando como resultado mayor fluidez en relación a la referencia en los sistemas 7M cuando a dosificación es del 0.10%, y una disminución en la trabajabilidad en los sistemas

con 0.25%. A diferencia de estos, en los geopolímeros con 10M y 12M, se puede apreciar una mayor fluidez en una dosificación de 0.25%.

Lo anterior concuerda con la investigación realizada por Rodríguez et. al., quienes establecen que incluir nanosílice como aditivo en la solución activadora alcalina contribuye a mejorar la trabajabilidad, lo cual es atribuido a la velocidad de liberación de los silicatos solubles, debido a que esta se ve afectada por el grado de disolución de las partículas en las soluciones de hidróxido durante la preparación del activador y al desarrollo de calor durante esta reacción que modifica el comportamiento posterior de la pasta, ya que no todas las nanopartículas se disuelven completamente en la solución de hidróxido, y los oligómeros que se forman pueden ser de menor tamaño, resultando en una menor viscosidad [73]. De manera similar, esto puede asociarse a los resultados obtenidos en esta investigación, al haberse realizado la dispersión de las nanopartículas en la solución activadora alcalina previo a la mezcla con el precursor.

Especies oligómeros de cadena más corta podrían explicar también el comportamiento mecánico de los geopolímeros y por qué su resistencia a la edad de 1 día permanece por debajo de la referencia.

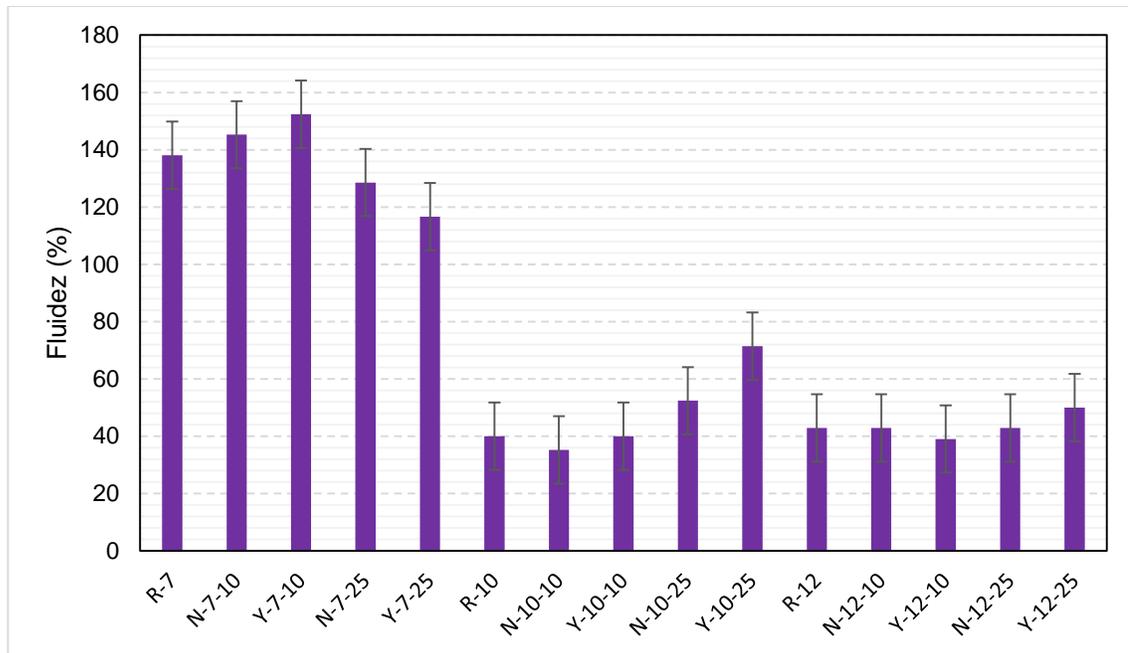


Figura 26. Fluidez de los geopolímeros.

#### 4.4. Espectroscopía infrarroja

En la **Figura 27**, se muestran los espectros FTIR del precursor (MK) comparado con los espectros de las pastas R-7, R-10 y R-12 a la edad de 28 días. En los espectros se puede observar las bandas de absorción ubicadas entre los 3700 y 3000  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden al estiramiento simétrico del grupo  $-\text{OH}$  e indican la presencia de agua. En el caso del MK, esta banda ha desaparecido en el proceso de calcinación debido a la deshidroxilación de la caolinita [74]. También se puede apreciar la banda de absorción en los 1600  $\text{cm}^{-1}$  adjudicada al grupo O-H-O, también debida a la presencia de agua [54]. Los espectros de R-7, R-10 y R-12 muestran una banda de absorción entre 2400 y 2300  $\text{cm}^{-1}$ , la cual

corresponde al grupo funcional O=C=O. De igual forma en los tres espectros se localiza entre los 2000 y 1800  $\text{cm}^{-1}$  la banda correspondiente al grupo C=O, esto puede ser debido a ser expuestos al  $\text{CO}_2$  del ambiente durante la preparación y manejo de las muestras para el análisis, pudiendo estar atrapado en las cavidades o adsorbido [75]. Además, se observó la presencia de la banda de absorción ubicada en 1400  $\text{cm}^{-1}$ , la cual se atribuye al grupo funcional O-H asociado con  $\text{CO}_3^{2-}$ , lo que implica que el  $\text{Na}^+$  proveniente del activador alcalino se difunde a las superficies de las muestras, reaccionando con el  $\text{CO}_2$  y dando lugar a la formación de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [54] [74] [52].

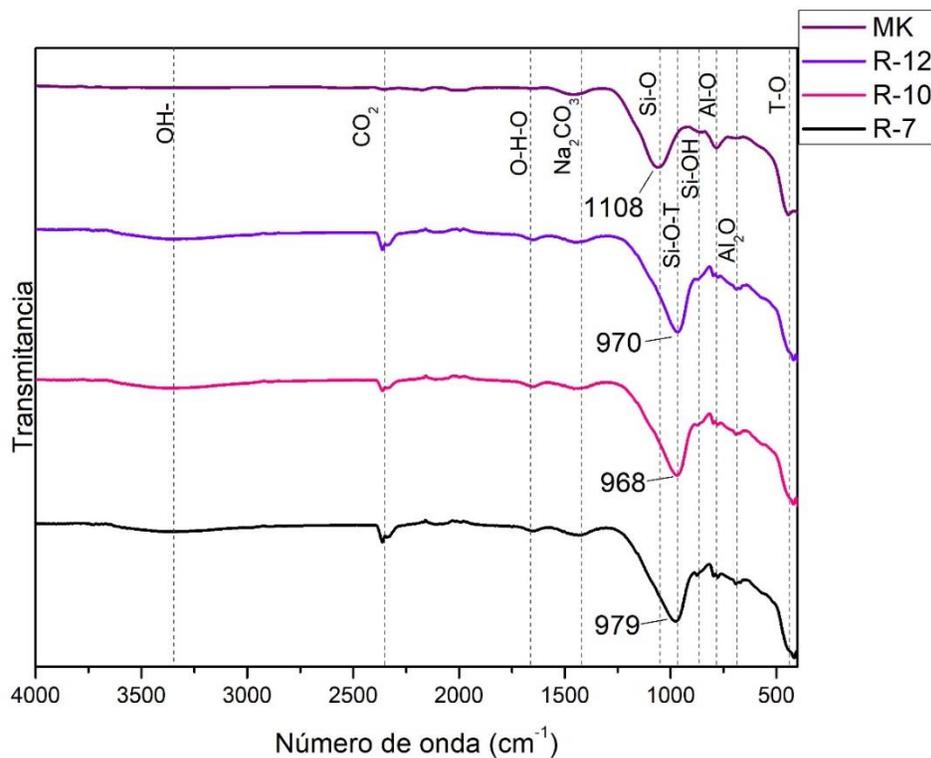


Figura 27. Espectro FTIR del MK y de los geopolímeros de referencia a la edad de 28 días.

En números de onda menores, encontramos lo que se conoce como la huella dactilar de los geopolímeros, en esta zona encontramos bandas de absorción asociadas a los grupos funcionales atribuidos a las especies silicoaluminosas que están presentes en los precursores y en los en los productos de reacción. La banda ubicada en  $1108\text{ cm}^{-1}$  en el MK, es atribuida al estiramiento asimétrico de los enlaces Si-O, el desplazamiento de esta banda a números de onda menores indica la disolución de estos enlaces y la formación de nuevas fases ricas en aluminio [54].

Este desplazamiento resulta evidente al comparar la posición de la banda inicial en el precursor (MK) contra la posición de las pastas tras la activación:  $979\text{ cm}^{-1}$ ,  $968\text{ cm}^{-1}$ ,  $970\text{ cm}^{-1}$  en R-7, R-10 y R-12 respectivamente, a la edad de 28 días, esta banda de absorción es atribuida al estiramiento simétrico de los enlaces T-O (T= Si o Al). Estos desplazamientos, aunados a la variación en la intensidad de los picos, nos dan un indicio del avance del proceso de policondensación [76]. Se ha asociado el corrimiento a números de onda menores a mayores a la transformación de gel 1 en gel 2, así como el desplazamiento de esta banda a menores números de onda al avance de la de geopolimerización y la formación de geles N-A-S-H [9]. La muestra R-12 y R-10 ( $970\text{ cm}^{-1}$  y  $968\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente) presentaron mayor desplazamiento de la banda principal que la muestra R-7 ( $979\text{ cm}^{-1}$ ), observado por la intensidad máxima del pico. Lo anterior, entra en concordancia con lo encontrado en la sección 4.3.1 de este capítulo, en el que se observó mayor resistencia en estas

muestras, lo cual es signo de una mayor disolución de los precursores debida a la mayor concentración de NaOH y, por tanto, mayor desarrollo de productos de reacción.

En la **Figura 28** se muestra un acercamiento a la zona de huella dactilar, en la que se presentan los espectros de los geopolímeros R-10, N-10-10 y Y-10-10 a las edades de 3, 7 y 14, 28 y 91 días. En esta región se presenta la banda de absorción principal debida a los grupos T-O, descrita anteriormente. Álvarez et. al., asocian la disminución de la intensidad de los picos en transmitancia en esta banda de absorción al incremento en la longitud de las cadenas de polímeros de aluminosilicato. Lo cual coincidía con un mayor desempeño en la resistencia a compresión en geopolímeros con un contenido menor al 5% de zeolita tipo X [71].

En el presente caso, el desplazamiento a frecuencias menores de Y-10-10, que pasa a  $974\text{cm}^{-1}$  a 3 y 7 días,  $972\text{cm}^{-1}$  a 14 días, y posteriormente a  $968\text{cm}^{-1}$  a 28 y 91 días. La disminución de la intensidad en la transmitancia concuerda con el incremento constante de la resistencia a compresión. En el caso de R-10, se observa a 3 y 7 días que esta banda de absorción se mantiene centrada en  $974$  y  $973\text{cm}^{-1}$  pero con un decremento en la intensidad del pico y disminuye a la frecuencia de  $970\text{cm}^{-1}$  a 14 días, y a continuación se mantiene centrada en  $972\text{cm}^{-1}$  a los 28 y 91 días. Por otro lado, N-10-10 presenta estas señales en  $972\text{cm}^{-1}$  a 7 días y luego a  $971\text{cm}^{-1}$  a 14 días, pasando a un número de onda de  $972\text{cm}^{-1}$  a los 28 días, con un corrimiento a  $968\text{cm}^{-1}$  a los 91 días,

disminuyendo el porcentaje de transmitancia. Puede decirse que la fluctuación en la transmitancia de estos sistemas a edades tempranas es signo de que, como se mencionó anteriormente, los sistemas aún no llegan a una estabilización en la formación de productos de reacción. Lo anterior se atribuye a que, en las primeras etapas de la reacción, la velocidad de formación de monómeros disueltos es mayor que la velocidad de precipitación del gel [33]. Por otro lado, a edades más avanzadas se observó que Y-10-10 tuvo un desplazamiento mayor en esta banda, llegando a un número de onda de  $968\text{ cm}^{-1}$  desde la edad de 28 días, mientras que N-10-10 el desplazamiento de la banda a  $968\text{ cm}^{-1}$  se observó hasta los 91 días. Finalmente, en el sistema R-10 la señal se puede apreciar en un número de onda de  $972\text{ cm}^{-1}$  a los 91 días.

De acuerdo al estudio realizado por Rees et. al., los puntos de nucleación que proporciona al sistema la incorporación de nanopartículas de alúmina y sílice aceleran la reacción de geopolimerización. Por lo tanto, se muestra en los resultados un mayor desarrollo de la banda principal (T-O) y mayor porcentaje de absorbancia desde el tiempo cero en comparación con la muestra de control sin nanopartículas [32]. Los resultados encontrados en esta investigación coinciden con este comportamiento, a medida que avanza el tiempo y la reacción de geopolimerización el porcentaje de transmitancia y el desplazamiento a frecuencias menores es mayor en esta banda para el geopolímero Y-10-10.

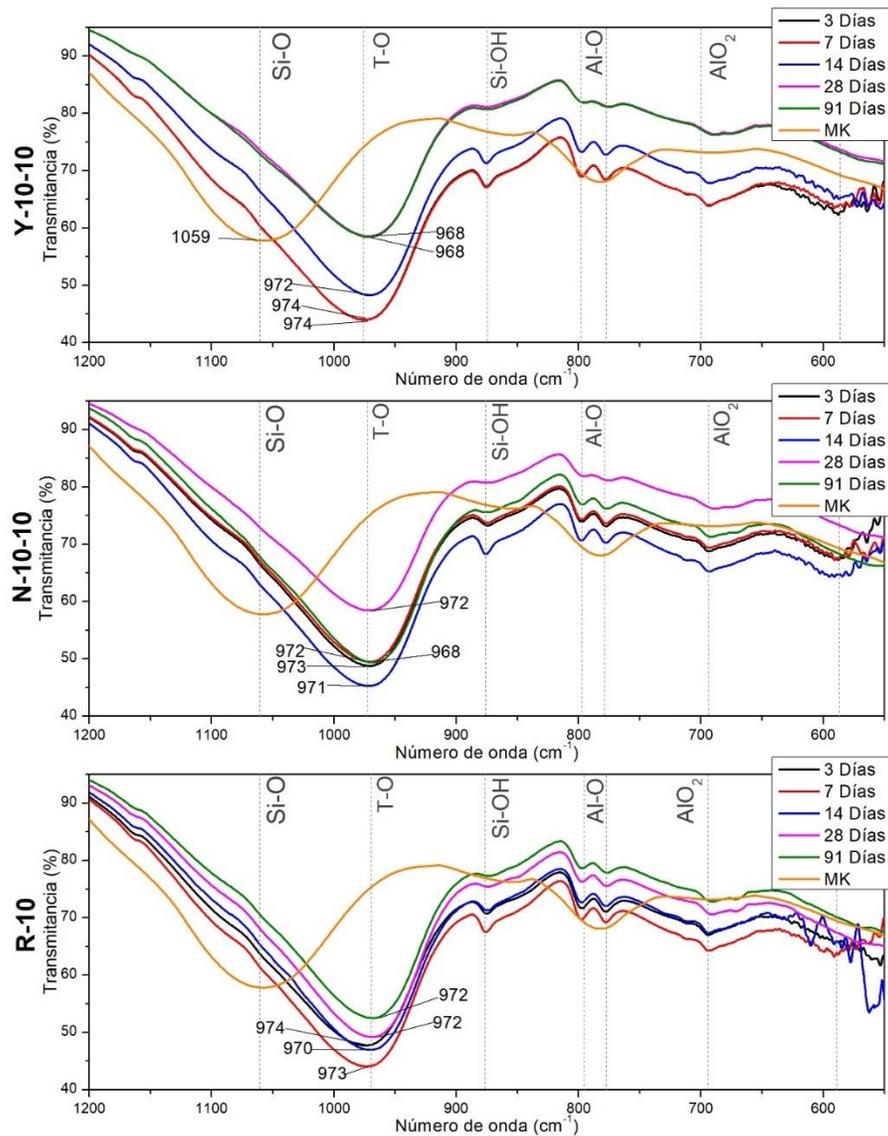


Figura 28. Espectros FTIR de los geopolímeros con concentración 10M del NaOH en el activador y 0.10% de remplazo del precursor.

La banda de absorción ubicada en la zona de los  $875\text{ cm}^{-1}$  es atribuida al grupo funcional Si-OH, debida a la presencia de pequeños oligómeros la cual se presenta a edades temprana indicando un bajo grado de reacción [52]. Esta banda de absorción se puede observar a las edades de 3, 7 y 14 días en los tres

sistemas mostrados, volviéndose más intensa en los sistemas R-10 y N-10-10 a la edad de 7 y 14 días, respectivamente. En Y-10-10 se observa que esta banda ha desaparecido completamente desde los 28 días, mientras que en R-10 y N-10-10 aún se aprecia una señal de baja intensidad a esta edad. Esta banda puede ser asociada con la formación de los primeros geles, ya que inmediatamente después de la disolución del precursor en presencia de los iones  $\text{OH}^-$  favorece la ruptura de los enlaces covalentes Si-O-Si, Si-O-Al y Al-O-Al presentes en el precursor, liberando el silicio y aluminio y dándose la formación de especies oligómeros ricos en Si-OH y grupos Al-OH [33]. La ausencia de las señales correspondientes a los enlaces Si-OH indican un mayor progreso en la reacción de polimerización.

Por otro lado, la doble banda de absorción en los números de onda de los 796 y 777  $\text{cm}^{-1}$  ha sido atribuida principalmente al grupo funcional Al-O. Sin embargo, de acuerdo con Kröl et.al. esto también podía indicar la presencia de cuarzo, ambos presentes en el precursor [71] [77]. La disminución de la intensidad de la señal de estos picos en Y-10-10 coincide con la desaparición de la banda del grupo funcional Si-OH a los 28 días, de igual forma para N-10-10 a la edad de 91 días, sin embargo, en R-10 a la edad de 91 días aun es visible este doble pico. La disminución en la intensidad de la señal del grupo Al-O en Y-10-10 y N-10-10 indica una mayor disolución del aluminio que en el geopolímero de referencia, el cual presenta un menor grado de reacción. Esto coincide con un

menor desplazamiento de la banda principal de los enlaces T-O, y con una menor resistencia, de acuerdo con lo encontrado en la sección 4.2.

Por otro lado, la banda cercana a los  $720\text{ cm}^{-1}$  que se encuentra en el MK se atribuye al estiramiento de los grupos Si-O-Si/Si-O-Al, al interactuar con el activador alcalino se ve desplazada a  $690\text{ cm}^{-1}$  y con menor intensidad de transmitancia en las pastas conforme avanza el tiempo. La banda de  $580\text{ cm}^{-1}$ , es asignada al estiramiento simétrico de los tetraedros internos de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$  que forman la estructura del geopolímero. Esta banda de absorción aparece en los espectros de N-10-10 y Y-10-10, a la edad de 3 días, y que posteriormente, a edad de 7 días se aprecia también en R-10, indicando un avance más lento de la polimerización en la pasta sin sustitución de zeolitas. Además, se observa que esta banda comienza a correrse a frecuencias menores a partir de los 14 días, que, de acuerdo con la literatura, podría llegar hasta los  $460\text{ cm}^{-1}$  en geopolímeros, por lo que ya no es visible en los espectros de 28 y 91 días [46] [9].

De lo anterior, pueden decirse que la pasta Y-10-10 con remplazo de zeolita Y tuvo una reacción más rápida, así como un mayor grado de polimerización. Lo anterior se atribuye a la presencia de la banda asignada a los tetraedros  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$  a la edad de 3 días, la desaparición de la banda designada al grupo Si-OH a los 28 días, un mayor desplazamiento de la banda principal, aunado a un mayor desarrollo de resistencia a la compresión en relación a los sistemas R-10 y N-10-10. Por otro lado, su contraparte con remplazo de zeolita N, mostró disminución en la intensidad de las bandas correspondientes a los

grupos Si-OH y Al-O hasta los 91 días. Este cambio coincide con el incremento en su resistencia a la compresión a la edad mencionada y el desplazamiento de la banda principal, en contraste con el geopolímero de referencia. Este último, alcanza su máxima resistencia desde los 28 días y no presenta mayor desplazamiento en la en la banda T-O, obteniendo tan solo 0.1 MPa de diferencia entre estos dos sistemas en la resistencia final.

### 4.5 Difracción de rayos X

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de las pruebas de DRX, mediante los cuales se investigó la formación de fases cristalinas en la matriz de los cementantes geopolímeros en estudio en esta investigación. En la **Figura 29** se presentan los difractogramas de rayos X de los geopolímeros con concentración 7M de NaOH en el activador alcalino a las edades de 1 y 91 días. En estos se puede observar que las fases cristalinas encontradas corresponden en su mayoría a los encontrados en el precursor, salvo la fase carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), que como se mencionó en previamente, es producto de la carbonatación del  $\text{Na}^+$  libre proveniente del activador al combinarse con el  $\text{CO}_2$  del medio ambiente, en concordancia con los resultados obtenidos en el análisis FTIR, y la fase bloedita, identificada en el pico de baja intensidad ubicado en la posición de  $23.45^\circ$  en  $2\theta$ .

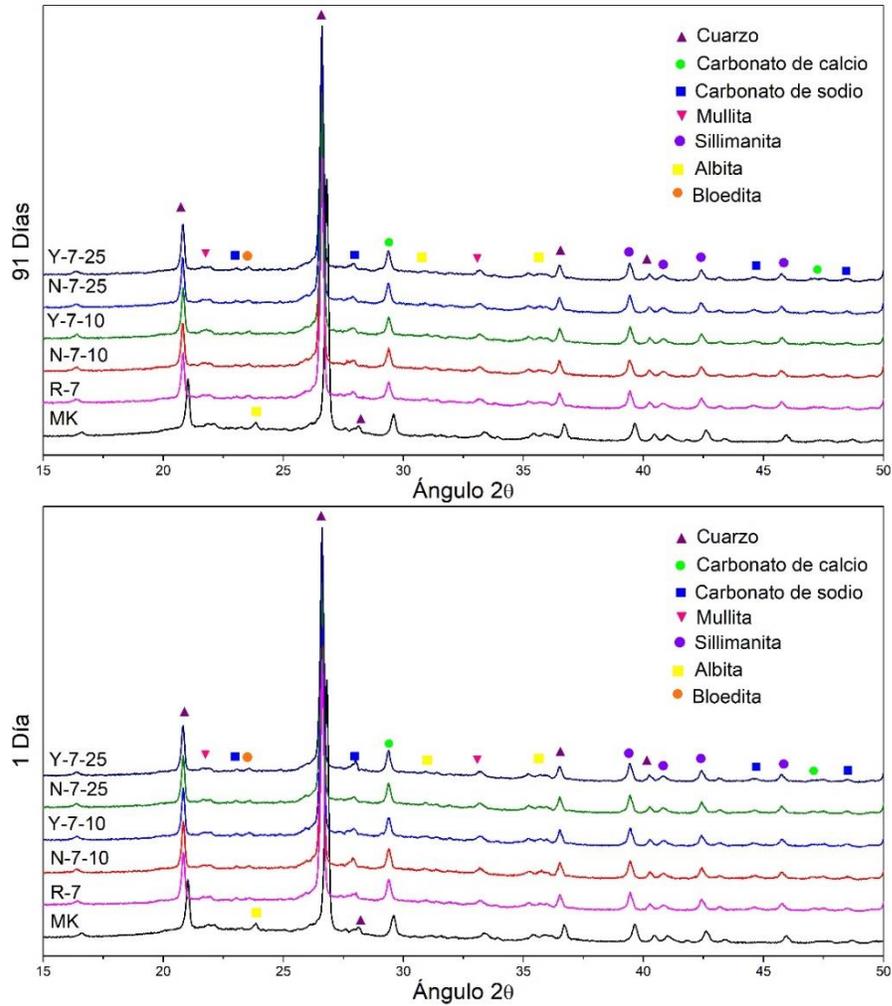


Figura 29. Difractogramas de rayos X de los geopolímeros con concentración 7M de NaOH en el activador alcalino a las edades de 1 y 91 días.

En las **Figura 30 y Figura 31**, se presentan los difractogramas de rayos X de los sistemas con concentración de 10M y 12M de NaOH en el activador alcalino, respectivamente. En ambas figuras se observa al igual que en los sistemas 7M se obtuvo la formación de carbonato de sodio en todas las muestras. Por otro lado, a la edad de 1 día se dio la formación de la fase faujasita ( $\text{Si}_{192}\text{O}_{384}$ ),

tanto para los sistemas 10M como para 12M, observable en los picos de baja intensidad ubicados en los ángulos  $32.37^\circ$  y  $34.01^\circ$  en  $2\theta$ .

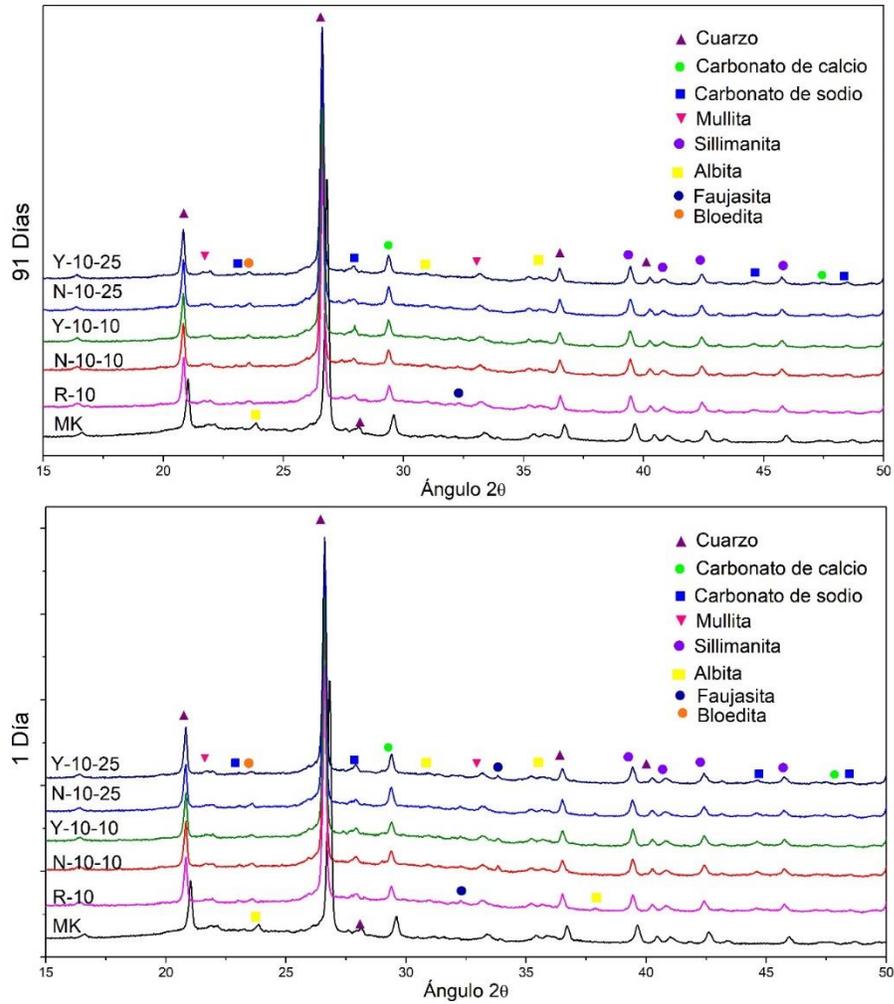


Figura 30. Difractogramas de rayos X de los geopolímeros con concentración 10M de NaOH en el activador alcalino a las edades de 1 y 91 días.

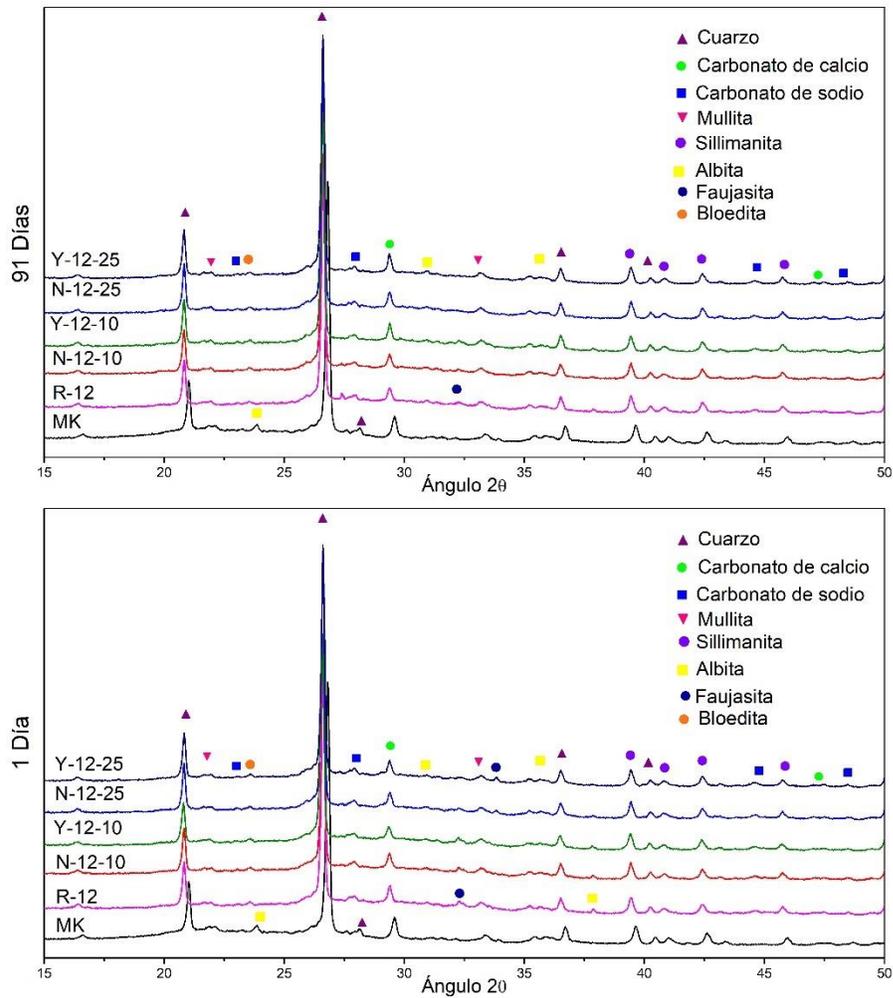


Figura 31. Difractogramas de rayos X de los geopolímeros con concentración 12M de NaOH en el activador alcalino a las edades de 1 y 91 días.

Como se encontró en la sección 4.2.1, la formación de productos cristalinos zeolíticos se da a partir de temperaturas de 60°C, misma que fue establecida como temperatura de curado. Esta es la temperatura que se establece como límite en para la formación de zeolitas, de acuerdo con estudios realizados por Provis et. al. [78]. En este caso se dio la formación de este producto cristalino en los sistemas 10M y 12M, la concentración del hidróxido de sodio es un factor que puede influir en la formación de productos zeolíticos en

matrices geopoliméricas, de acuerdo con Davidovits [79]. Nasab et. al. encontraron al disminuir la relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  promueve la formación de especies zeolitas cristalinas, lo que ocurre en este caso al incrementar la concentración del NaOH [80]. No obstante, para los geopolímeros con 0.25% de zeolitas ZN y ZY, se observa que esta fase ya no se encuentra presente en la matriz a la edad de 91 días, pudiendo deberse a la disolución de la misma y su transformación en productos amorfos, al ser sistemas con mayor reactividad dada por la incorporación de las zeolitas, como se observó en el capítulo anterior.

### 4.6 Microscopía electrónica de barrido

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de los análisis por microscopía electrónica de barrido. Mediante esta técnica es posible comparar de manera visual la microestructura de los geopolímeros, así como la morfología de los productos de reacción en las diferentes edades del geopolímero. Además, se realizó mapeo elemental y análisis puntual mediante EDX, para analizar la distribución de los elementos que componen la muestra.

#### 4.6.1 Pastas de referencia.

En la **Figura 32** se presentan las micrografías de las pastas de referencia R-7, R-10 y R-12 a las edades de 3 y 91 días. En estas es posible comparar el grado de reacción de los sistemas, a la edad de tres días en la muestra R-7 y R-10, pueden observarse partículas pequeñas y cúmulos parecidos a nubes, que indican la formación de los geles N-A-S-H, así como algunas partículas sin

reaccionar; mientras que en R-12 se presenta la formación de un gel sólido compacto continuo con menor porosidad visible.

A la edad de 91 días el geopolímero R-7 presenta todavía esta apariencia nubosa y porosa, siendo signo de una geopolimerización pobre; mientras que R-10 presenta un mayor grado de densificación, observándose cómo estas partículas nubosas se van precipitando alrededor de la formación del gel más compacta. Por otro lado, en el geopolímero R-12 se observa mayor aparición de estos cúmulos nubosos, pequeños cristales alargados y estructura de apariencia hueca. Mediante el análisis EDX, presentado en la **Figura 33** se encontró que son formaciones ricas en Na y sulfato de sodio.

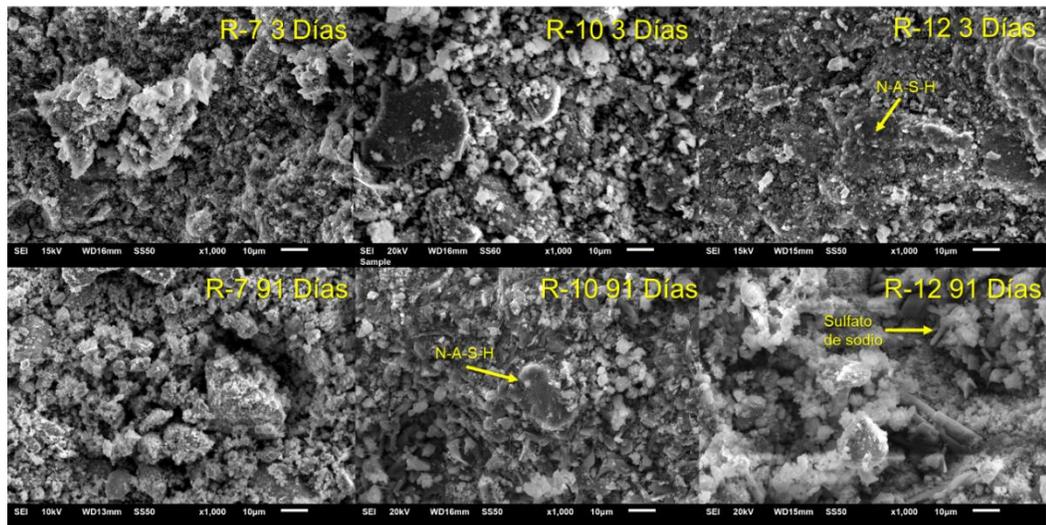


Figura 32. Micrografía de las pastas de referencia R-7, R-10 y R-12 a edades de 3 y 91 días.

Por otro lado, es conocido que el grado de porosidad y densificación de la matriz cementante tiene una gran influencia en su comportamiento mecánico, es decir, una matriz muy porosa presentará una resistencia a compresión baja [81]. Al realizar esta comparación entre las pastas, la cual es consistente con lo encontrado en los ensayos de resistencia a compresión, se observó que los geopolímeros con mayor concentración del NaOH presentaron mayor resistencia, y la formación de una microestructura más compacta.

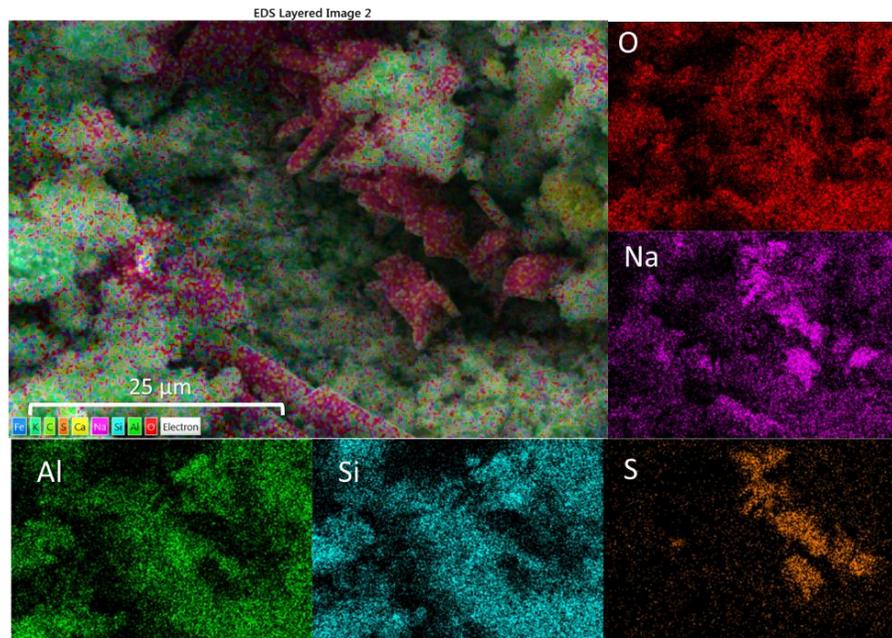


Figura 33. Mapeo elemental EDX del geopolímero R-12 a edad de 91 días.

#### 4.6.2 Pastas con sustitución de ZY

A continuación, se presentan las micrografías de las pastas con sustitución de ZY, la cuales causaron especial interés debido a su comportamiento mecánico.

En las **Figura 34** y **Figura 36** se presentan las micrografías de los geopolímeros Y-10-10 y Y-12-25, comparados con los geopolímeros de referencia R-10 y R-12, respectivamente, a las edades de 3 y 28 días. En estas imágenes es posible observar la formación de geles N-A-S-H desde los 3 días en las pastas. En los geopolímeros 10M se puede apreciar un grado de densificación semejante a los 3 días, se observa también la aparición de carbonato de sodio, en correspondencia con lo encontrado en los análisis FTIR y DRX. A la edad de 28 días se puede apreciar una clara diferencia entre los dos sistemas, mientras que en R-10 aparecen las formaciones nubosas y mayor porosidad, en el Y-10-10 se aprecian geles más compactos y formaciones más compactas de productos ricos en Na, de acuerdo con el mapeo EDX (**Figura 35**). Por otro lado, en el geopolímero R-12 se puede ver un grado de densificación similar a los 3 y 28 días, mientras que en Y-12-25 se observa desde la edad de 3 días las formaciones tubulares de Na (**Figura 37**), así como la aparición de los cúmulos nubosos. A la edad de 28 días, este geopolímero presenta mayor densificación de estos dos productos, formando una matriz más compacta.

La formación de estructuras huecas en las pastas Y-10-10 y Y12-25, que mediante el análisis EDX logró identificarse que están compuestas principalmente por Na, aparece también en menor grado en R-12 a los 91 días. Este tipo de productos encontrados en las pastas, fue reportada por Meftah et. al. en geopolímeros base metacaolín, quienes lo describen simplemente como estructura tubular, por otro lado, debido a su morfología y composición se

asemejan a compuestos de sodio del tipo bloedita, identificado en el análisis DRX [82] [83] [84]. Sin embargo, en la investigación mencionada no se discute su aportación a la resistencia mecánica del sistema. En el presente caso, se encontró visiblemente mayor formación de este tipo de productos en los sistemas con sustitución de ZY que en los de referencia, los cuales presentaron también mayor resistencia a la compresión.

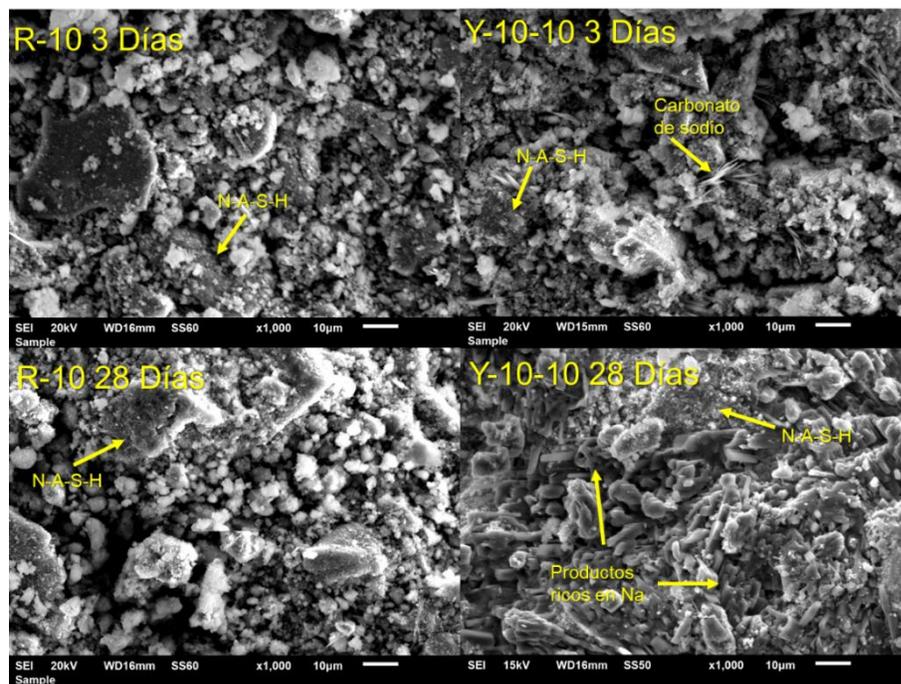


Figura 34. Micrografía MEB de las pastas R-10 y Y-10-10 a las edades de 3 y 28 días.

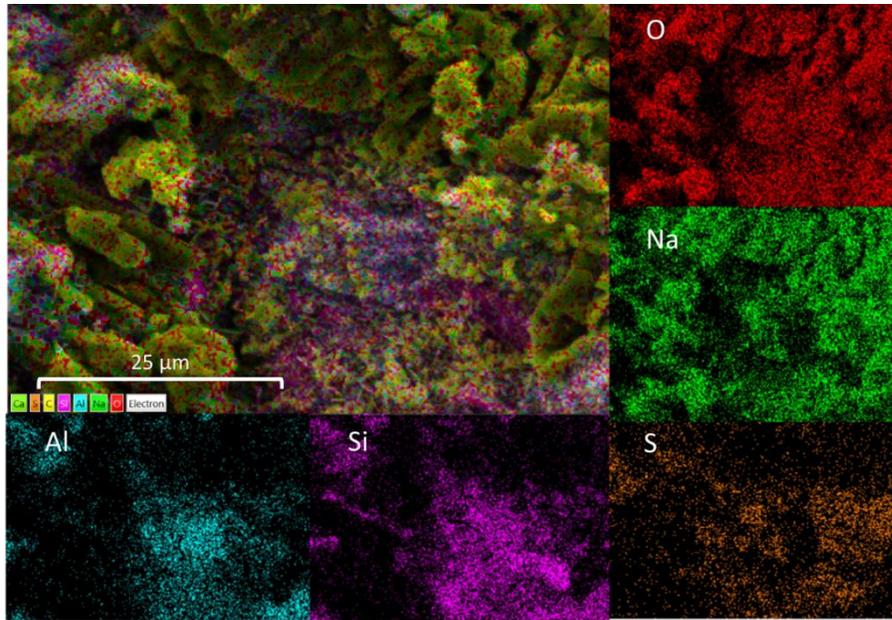


Figura 35. Mapeo elemental EDX de Y-10-10 a los 28 días de edad

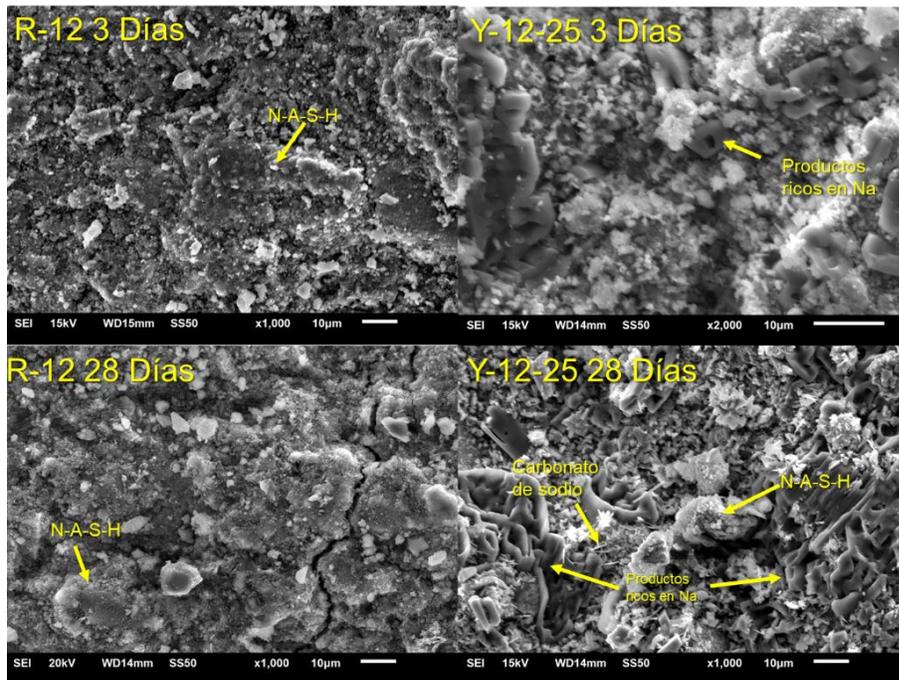


Figura 36. Micrografía MEB de las pastas R-12 y Y-12-25 a las edades de 3 y 28 días.

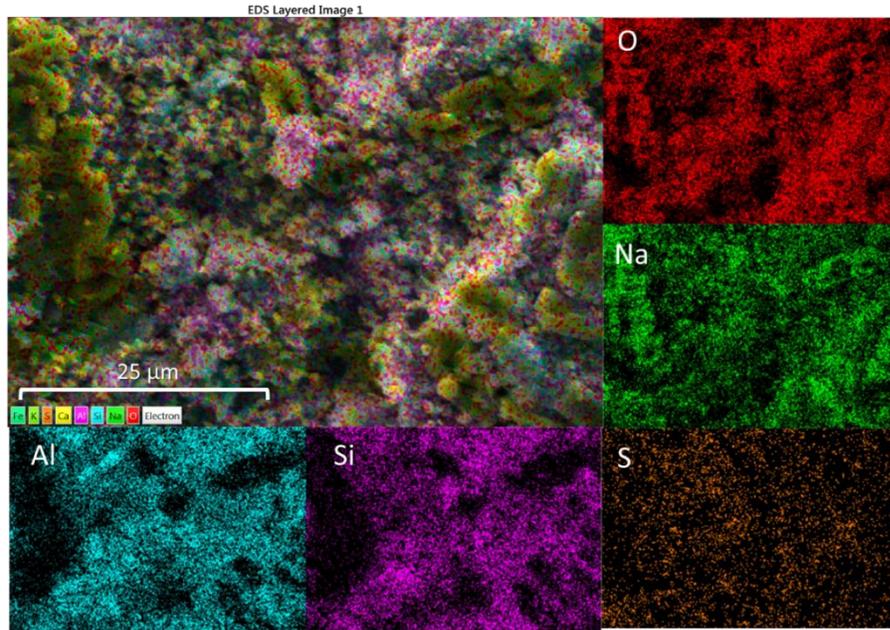


Figura 37. Mapeo elemental EDX de Y-12-25 a los 3 días de edad

## CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

### 5.1 Síntesis de ZY

La temperatura de síntesis para la obtención de nanozeolita amorfa es de 55°C. A temperaturas superiores comienza la formación de productos cristalinos. A esta temperatura se obtuvieron tamaños de partícula con distribución entre los 57 y 363 nm.

### 5.2 Resistencia a la compresión

Los geopolímeros con remplazo del 0.10% de zeolita ZY mostraron una mejoría en la resistencia en relación a los sistemas de referencia en las tres diferentes concentraciones de NaOH. Sin embargo, al dosificar un 0.25% se ve afectada la resistencia del geopolímero con concentración 7M. El remplazo por 0.25% del precursor por la zeolita natural o sintética no resulto favorecedor para el geopolímero de concentración 7M del hidróxido de sodio, pudiendo ser atribuido a menor disolución de los precursores y la mala compactación, debida a la pérdida de trabajabilidad como se observó en los ensayos de fluidez.

En general, los sistemas con sustitución por ZY presentaron mayor resistencia a la compresión que aquellos con ZN, promoviendo el incremento acelerado de resistencia en los primeros 7 días y el incremento ésta a edades posteriores. La zeolita sintética modifica el mecanismo de reacción acelerando el periodo de inducción, atribuido al efecto de nucleación de las nanopartículas al

proveer más puntos de contacto entre la nanozeolita para la formación de los geles en las primeras etapas de reacción, lo cual se confirmó en el análisis de espectro FTIR, en el cual se observó la aparición de la banda asociada a la formación de los tetraedros desde la edad de tres días, mientras que en la referencia aparece hasta los 7 días.

Se encontró que la incorporación de ZY en 0.10% o 0.25% evita la pérdida de resistencia mostrada por otros sistemas a edades de 28 y 91 días, pudiendo ser atribuido a una mayor densificación de la matriz al presentar mayor desarrollo de la geopolimerización, y menor porosidad como se vio en las micrografías MEB. El geopolímero Y-12-25 presentó la resistencia más alta, 50% mayor al control, lo cual se atribuye a mayor grado de disolución de los precursores al presentar mayor concentración de hidróxido de sodio aunado a un mayor grado de policondensación por efecto de la nanozeolita.

### 5.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Mediante los resultados obtenidos se puede relacionar el comportamiento mecánico de los geopolímeros con los procesos químicos que ocurren en la matriz, pudiendo observar que los cambios en las posiciones e intensidad de las bandas de absorción corresponden a los procesos de polimerización y despolimerización, y que tienen un efecto directo en el comportamiento mecánico.

Las posiciones e intensidad de las bandas de absorción relacionadas a los grupos funcionales presentes en el geopolímero y los cambios observados en estas nos muestran el grado de avance en las diferentes etapas de la geopolimerización, desde la disolución de los precursores hasta la formación de la estructura polimérica, y corresponden con el desarrollo de resistencia a la compresión a través del tiempo. La presencia de la banda asignada a los tetraedros  $\text{SiO}_4$  y  $\text{AlO}_4$  a la edad de tres días en los geopolímeros con sustitución de ZY y la ausencia de la misma a esta edad en las pastas de referencia, indica una reacción acelerada por la presencia de la nanopartícula, esto debido a que el efecto de nucleación acelera el periodo de inducción, en correspondencia con el incremento de resistencia acelerada los primeros 7 días.

La presencia de la banda de absorción asignada al grupo Si-OH indica un bajo grado de reacción en los primeros días de edad, ya que inmediatamente después de la disolución del precursor en presencia de los iones  $\text{OH}^-$  se da la ruptura de los enlaces covalentes Si-O-Si, Si-O-Al y Al-O-Al presentes en el precursor, propiciándose la formación de especies oligómeros ricos en Si-OH y grupos Al-OH. La desaparición de esta señal en los sistemas con sustitución de ZY a los 28 días aunado al desplazamiento de la banda principal T-O y el incremento constante en la transmitancia se atribuyen a un mayor grado de polimerización, ya que para los sistemas con sustitución de ZN y los geopolímeros de referencia, esta señal sigue siendo perceptible a esta edad. Lo

cual corresponden a un mayor desarrollo de resistencia a compresión por parte de los sistemas con sustitución de ZY.

Las pastas con remplazo de zeolita ZY tuvieron una reacción más rápida, así como un mayor grado de polimerización. La incorporación de la nanozeolita sintética ayuda a disminuir el período de estabilización de los productos de reacción, logrando mayor resistencia a compresión en comparación con las pastas de referencia y con sustitución de ZN, confirmando la hipótesis planteada.

### 5.4 Difracción de rayos X y Microscopía electrónica de barrido.

La disminución de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  promueve la formación de especies zeolitas cristalinas, identificándose la formación de fase zeolítica faujasita ( $\text{Si}_{192}\text{O}_{384}$ ) en los sistemas con concentración 10M y 12M del NaOH en el activador. Sin embargo, no se observó decaimiento en la resistencia a la compresión asociable a la presencia de estos productos.

La aparición de bloedita identificada en el DRX se pudo observar en las microscopías de Y-10-10 y Y-12-25, en las cuales se observó visiblemente mayor densificación de este producto, así como de geles N-A-S-H y otras formaciones, coincidiendo con mayor resistencia a la compresión y la desaparición de los picos correspondientes a la faujasita antes mencionada a la edad de 91 días. Esto puede ser atribuido al mayor contenido de hidróxido de sodio, el cual promueve la disolución de los precursores sólidos, resultando en mayor formación de geles

N-A-S-H, sin embargo, el exceso de sodio en el sistema deriva en la formación de otros productos ricos en sodio, como el antes mencionado.

En esta investigación se abordó la evaluación de la idoneidad del geopolímero a base metacaolín como alternativa al CP en materiales de construcción desde un enfoque mecánico, al valorar su estabilidad estructural mediante pruebas de resistencia, y desde un punto de vista microestructural mediante FT-IR y MEB para comprender mejor los procesos involucrados en la reacción de geopolimerización, así como los efectos que tiene sobre esta la incorporación de la nanozeolita tipo faujasita Y en su fase amorfa, y cómo se desempeña el cementante nanomodificado.

De lo anterior, se puede decir que un cementante cuya química no es estable deriva en un material poco robusto estructuralmente, tal es el caso de los geopolímeros de referencia y algunas mezclas con sustitución de ZN, cuya resistencia mecánica presentó fluctuaciones que no son deseables en un material de construcción. Por otro lado, los sistemas con sustitución de ZY mostraron un comportamiento más estable y una tendencia a incrementar la resistencia, estos resultados obtenidos nos indican que este tipo de material podría ser considerado para su aplicación en la construcción, sin embargo, su uso podría estar orientado a elementos prefabricados o piezas de mampostería como bloques y tabiques, debido al tratamiento térmico aplicado y a la naturaleza cáustica de los activadores.



## **TRABAJO A FUTURO Y RECOMENDACIONES**

Debido al endurecimiento rápido del geopolímero, se dificultó la etapa de encofrado, por lo que se sugiere el uso de un aditivo que permita mejorar la trabajabilidad de la mezcla.

Se recomienda investigar los límites en la concentración del hidróxido de sodio y zeolita Y en la que se puedan establecer parámetros para obtener la robustez deseada en el sistema. También realizar otros ensayos mecánicos para la determinación de módulo de elasticidad y módulo de ruptura, ya que en este trabajo sólo se determinó la resistencia a la compresión.

Es preciso también que se investigue la afectación en la estabilidad volumétrica que pudieran causar los productos sulfatados encontrados en la matriz geopolimérica. De igual forma, se recomienda investigar los efectos de la carbonatación en las propiedades mecánicas y durabilidad del material.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. Davidovits, «Geopolymer cement, a review,» *Institut Géopolymère*, 2013.
- [2] J. G. Olivier, G. Janssens-Maenhout, M. Muntean y J. A. Peters, «Trends in global CO2 emissions: 2016 Report,» PBL Netherlands Environmental Assessment Agency, The Hague, 2016.
- [3] M. Schneider, M. Romer, M. Tschudin y H. Bolio, «Sustainable cement-present and future,» *Cement and concrete research*, p. 642–650, 2011.
- [4] M. Juenger, F. Winnefeld, J. Provis y J. Ideker, «Advances in alternative cementitious binders,» *Cement and Concrete Research*, p. 1232–1243, 2011.
- [5] B. Singh, I. G., M. Gupta y S. Bhattacharyya, «Geopolymer concrete: A review of some recent developments,» *Construction and building materials*, p. 78–90, 2015.
- [6] I. Odler, SPECIAL INORGANIC CEMENTS, London and New York: E & FN Spon, 2000.
- [7] A. M. Rashad, «Alkali-activated metakaolin: A short guide for civil Engineer – An overview,» *Construction and Building Materials* , nº 41, p. 751–765, 2013.

- [8] A. Mehta y R. Siddique, «An overview of geopolymers derived from industrial by-products,» *Construction and Building Materials*, nº 127, p. 183–198, 2016.
- [9] L. Yun-Ming, H. Cheng-Yong, M. M. A. Bakri y K. Hussin, «Structure and properties of clay-based geopolymer cements: a review,» *Progress in Materials Science*, p. 595–629, 2016.
- [10] J. V. Smith, «Definition of a zeolite,» *Zeolites*, vol. 4, nº 4, pp. 309-310, 1984.
- [11] A. Palomo, M. Blanco-Varela, M. Granizo, F. Puertasa, T. Vazqueza y M. Grutzeck, «Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin,» *Cement and concrete research*, vol. 29 , nº 997–1004, p. 29 (1999) 997–1004, 1999.
- [12] P. Rozek, M. Król y W. Mozgawa, «Geopolymer-zeolite composites: A review,» *Journal of cleaner production* , nº 2030, pp. 557-579, 2019.
- [13] K. T. Ramesh, *Nanomaterials Mechanics and Mechanisms*, New York: Springer, 2009.
- [14] N.B.Singh, S.K.Saxena y M. Kumar, «Effect of nanomaterials on the properties of geopolymer mortars and concrete,» *Materials today: proceedings*, p. 9035–9040, 2018.
- [15] C. Kenneth, Curry y H. G. van Oss, «Cement, Minerals Yearbook,» USGS Science for a changing World, USA, 2017.

- [16] C. A. Pierre, Binder for durable and sustainable concrete, 2008.
- [17] S. Caijun, R. Della y K. Pavel, Alkali-Activated Cement and Concretes, 2005.
- [18] 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*, nº 22, pp. 1305-1314, 2008.
- [19] J. Davidovits, «Polymers and Geopolymers,» de *Geopolymers Chemistry and applications*, Saint-Quentin, Institut Géopolymère , 2020, pp. 1-18.
- [20] F. Pacheco-Torgal, J. A. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo y P. Chindapasirt, Handbook of Alkali-activated Cements, Mortars and Concretes, Cambridge, UK: Elsevier, 2015.
- [21] J. L. Provis y J. S. J. v. Deventer, Geopolymers: Structure, processing, properties and industrial applications, Cambridge, UK: Woodhead Publishing Limited, 2009.
- [22] H. C.-Y. M. M. A. B. K. H. Liew Yun-Ming, «Structure and properties of clay-based geopolymer cements: a review,» *Progress in Materials Science*, p. 595–629, 2016.
- [23] C. Shi, P. V. Krivenko y D. Roy, Alkali activated cement and concrete, Abingdon : Taylor & Francis, 2006.

- [24] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. Provis, G. Lukey, A. Palomo y J. van, «Geopolymer Technology: The Current State the art,» *J Mater Sci*, p. 2917–2933, 2007.
- [25] J. V. D. J.L. Provis, Introduction to geopoymers, woodhead Publishing, 2009, pp. 1-11.
- [26] R. P. a. M. Cyr, «Metakaolin-based geopolymer concretes: from dry to fluid concretes».
- [27] K.-W. Lo, K.-L. Lin, T.-W. Cheng, Y.-M. Chang y J.-Y. Lan, «Effect of nano-SiO<sub>2</sub> on the alkali-activated characteristics of spent catalyst metakaolin-based geopolymers,» *Construction and building materials*, nº 143, p. 455–463, 2017.
- [28] J. L. Provis, G. C. Lukey y J. S. J. v. Deventer, «Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results,» *Chem. Mater.* , vol. 17, pp. 3075-3085, 2005.
- [29] C. Zhang, J. Wang, J. Xu, P. Qu, Zhou y H. Han, «The Effect of Alkali on Compressive of Metakaolin Based Geopolymeric Cement,» *Advanced Materials Research* , Vols. %1 de %2554-556, pp. 327-330, 2012.
- [30] K. Dombrowski y A. Buchwald, «Life-cycle analysis of geopolymers,» de *Geopolymers: Structure, processing, properties and industrial applications*, CRC Press, 2019, pp. 194-2010.

- [31] M. B.C., W. R.P., L. J., V. R. A. y C. G.D, «Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement,» *Journal of Cleaner Production* , vol. 19, pp. 1080-1090 , 2011.
- [32] C. A. Rees, J. L. Provis, G. C. Lukey y J. S. v. Deventer, «The mechanism of geopolymer gel formation investigated through seeded nucleation,» *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, nº 318 , p. 97–105, 2008.
- [33] A. F. Jiménez, A. Palomo, I. Sobrados y J. Sanz, «The role played by the reactive alumina content in the alkaline activation of fly ashes,» *Microporous and Mesoporous Materials* , nº 91, p. 111–119, 2006.
- [34] C. P. Poole Jr. y F. J. Owens, *Introducción a la nanotecnología*, Barcelona, España: REVERTÉ S.A., 2007.
- [35] K.Gajanana y S. Tijareb, «Applications of nanomaterials,» *Materials Today: Proceedings* , vol. 5, p. 1093–1096, 2018.
- [36] M. Sumesh, U. J. Alengaram, M. Z. Jumaat, K. H. Mo y M. F. Alnahhal, «Incorporation of nano-materials in cement composite and geopolymer based paste and mortar – A review,» *Construction and Building Materials* (), vol. 148, p. 62–84, 2017.
- [37] T. Xie y C. Fang, «Nanomaterials Applied in Modifications of Geopolymer Composites: a Review,» *Australian Journal of Civil Engineering*, vol. 17, nº 1, pp. 32-49, 2019.

- [38] P. S. Deb, P. K. Sarker y S. Barbhuiya, «Effects of nano-silica on the strength development of geopolymer cured at room temperature,» *Construction and building materials* , nº 101, p. 675–683, 2015.
- [39] T. Phoo-ngernkham, P. Chindaprasirt, V. Sata, S. Hanjitsuwan y S. Hatanaka, «The effect of adding nano-SiO<sub>2</sub> and nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on properties of high calcium fly ash geopolymer cured at ambient temperature,» *Materials and Design*, pp. 1-36, 2013.
- [40] G. Kang, L. Kae-Long, W. D. Ying, H. Chao-Lung, T. B. L. Anh, S. Hau-Shing y C. Ta-Wui, «Effect of nano-SiO<sub>2</sub> on the alkali-activated characteristics of metakoalin-based geopolymers,» *Construction and Building Materials*, vol. 48, pp. 441-447, 2013.
- [41] B. B. Jindal y R. Sharma, «The effect of nanomaterials on properties of geopolymers derived from industrial by-products: A state-of-the-art review,» *Construction and Building Materials* , vol. 252 , pp. 2-3, 2020.
- [42] J. Zhang, YanHe, Yi-pinWang, JinMao y Xue-minCui, «Synthesis of a self-supporting faujasite zeolite membrane using geopolymer gel for separation of alcohol/water mixture.,» *Materials Letters*, vol. 116, p. 167–170, 2014.
- [43] S. Andrejkovičová, A. Sudagar, J. Rocha, C. Patinha, W. Hajjaji, E. F. d. Silva, A. Velosa y F. Rocha, «El efecto de la zeolita natural sobre la microestructura, las propiedades mecánicas y de adsorción de metales

- pesados de los geopolímeros a base de metacaolín,» *Applied Clay Science*, vol. 126, pp. 141-152, 2016.
- [44] E. Papa, V. Medri, S. Amari, J. Manaud, P. Benito, A. Vaccari y E. Landi, «Zeolite-geopolymer composite materials: Production and characterization,» *Journal of Cleaner Production* , vol. 171, pp. 76-84, 2018.
- [45] A. W. Chester y E. G. Derouane, *Zeolite Characterization and Catalysis A Tutorial*, New York: Springer, 2009.
- [46] N. S. Ahmedzeki, S. Yilmaz y B. A. Al-Tabbakh, «Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Zeolite Y,» *Al-Khwarizmi Engineering Journal*, vol. 12, nº 1, pp. 79- 89, 2016.
- [47] G. Cao, *NANOSTRUCTURES & NANOMATERIALS Synthesis, Properties & Applications*, London: Imperial College Press, 2004 .
- [48] S. Patwardhan, «Sol-Gel Sinthesis of Zeolites: Effect of the Process Parameters,» pp. 1-13, 2001.
- [49] Synthesis comision of the International Zeolite Asociation, *VERIFIED SYNTHESSES OF ZEOLITIC MATERIALS*, ESEVIER, 2016.
- [50] Sinthesis Comision of the International Zeolite Asociation, *Verified Sintheses of Zeolitic Materias*, Amsterdam: Elsevier Science B.V., 2001.
- [51] E. Rodríguez, R. M. d. Gutiérrez, S. Bernal y M. Gordillo, «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*, vol. 2, pp. 595-600 , 2019.
- [52] M. Zhang, M. Zhao, G. Zhang y T. El-Korchi, «A multiscale investigation of reaction kinetics, phase formation, and mechanical properties of metakaolin geopolymers,» *Cement and Concrete Composites*, vol. 78, pp. 21-32, 2017.
- [53] M. Rahman, M. Awang y A. Yusof, «Preparation, Characterization and Application of Zeolite-Y (Na-Y) for Water Filtration,» *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, vol. 6, pp. 50-54, 2012.
- [54] N. Belmokhtar, M. Ammari, J. Brigui y L. B. Allal, «Comparison of the microstructure and the compressive strength of two geopolymers derived from metakaolin and an industrial sludge,» *Construction and Building Materials* , vol. 146, p. 621–629, 2017 .
- [55] C. Villa, E. Pecina, R. Torres y L. Gómez, «Geopolymer synthesis using alkaline activation of natural zeolite,» *Construction and Building Materials*, vol. 24, p. 2084–2090, 2010.
- [56] C. Villa, E. Pecina, R. Torres y L. Gómez, «Geopolymer synthesis using alkaline activation of natural zeolite,» *Construction and building materials*, vol. 24, p. 2084–2090, 2010.
- [57] M.-L. A. d. J., F.-L. N. C., P.-M. Y. A, P.-C. O., C.-d. L. G., G.-R. S. P. y G.-Z. M., «Caracterización de clinoptilolita natural y modificada con Ca<sup>2+</sup>

- por distintos métodos físico-químicos para su posible aplicación en procesos de separación de gases,» *Superficies y Vacío* , vol. 1, nº 28, pp. 5-11, 2014.
- [58] J. L. Provis, G. C. Lukey y J. S. J. v. Deventer, «Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results,» *Chem. Mater.*, pp. 3075-3085, 2005.
- [59] Z. Liu, C. Shi, DanWu, S. He y B. Ren, «A Simple Method of Preparation of High Silica Zeolite Y and Its Performance in the Catalytic Cracking of Cumene,» *Journal of Nanotechnology*, pp. 1-6, 2016.
- [60] N. Taufiqurrahmi, A. R. Mohamed y S. Bhatia, «Nanocrystalline Zeolite Y: Synthesis and Characterization,» *Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, vol. 17, pp. 1-6, 2011.
- [61] L. Yun-Ming, H. Cheng-Yong, M. M. A. Bakri y K. Hussin, «Structure and properties of clay-based geopolymer cements: a review,» *Progress in Materials Science*, p. 595–629, 2016.
- [62] S. Alonso y A. Palomo, «Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: Influence of temperature, activator concentration and solids ratio,» *Mater. Lett.*, vol. 47, p. 55–62, 2001.
- [63] P. Rozek, M. Krol y W. Mozgawa, «Geopolymer-zeolite composites: A review,» *Journal of Cleaner Production*, vol. 230 , pp. 557-579, 2019.

- [64] Al-shathr, B. Salah y T. S. Al-attar, «Effect of curing system on metakaolin based geopolymer concrete,» *Journal of Unioversity of Babylon-Engineering Sciences*, vol. 24, nº 3, pp. 569-576, 2016.
- [65] C. Shi, P. V. Krivenko y D. Roy, *Alkali activated cements and concretes*, New York: Taylor & Francis Group, 2006.
- [66] A. D. Rossi, L. Simão, M. Ribeiro, R. Novais, J. Labrincha, D. Hotza y R. Moreira, «In-situ synthesis of zeolites by geopolymerization of biomass fly ash and metakaolin,» *Materials letters*, 2019.
- [67] J. Zhang, YanHe, Yi-pinWang, JinMao y Xue-minCui, «Synthesis of a self-supporting faujasite zeolite membra neusing geopolymer gel for separation of alcohol/water mixture,» *Materials Letters*, nº 116, pp. 167-170, 2014.
- [68] K.-W. Lo, K.-L. Lin, T.-W. Cheng, Y.-M. Chang y J.-Y. Lan, «Effect of nano-SiO<sub>2</sub> on the alkali-activated characteristics of spent catalyst metakaolin-based geopolymers,» *Construction and Building Materials* , vol. 143, p. 455–463, 2017.
- [69] T. Alomayri, «Experimental study of the microstructural and mechanical properties of geopolymer paste with nano material (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),» *Journal of Building Engineering*, vol. 25, 2019.
- [70] M. Sumesh, U. J. Alengaram, M. Z. Jumaat, K. H. Mo y M. F. Alnahhal, «Incorporation of nano-materials in cement composite and geopolymer

- based paste and mortar – A review,» *Construction and Building Materials*, vol. 148, p. 62–84, 2017.
- [71] E. A. E. Álvarez-Ayuso, X. Querol, F. Plana, A. Alastuey, N. Morenoa y M. Izquierdo, «Environmental, physical and structural characterisation of geopolymer matrixes synthesised from coal (co-)combustion fly ashes,» *Journal of Hazardous Materials*, nº 154, p. 175–183, 2008.
- [72] F. A. MEMON, M. F. NURUDDIN, S. KHAN, N. SHAFIQ y T. AYUB, «EFFECT OF SODIUM HYDROXIDE CONCENTRATION ON FRESH PROPERTIES AND COMPRESSIVE STRENGTH OF SELF-COMPACTING GEOPOLYMER CONCRETE,» *Journal of Engineering Science and Technology* , vol. 8, nº 1, pp. 44 - 56, 2013.
- [73] E. Rodriguez Martinez, S. Bernal, J. Provis, J. Paya Bernabeu y J. Monzó Balbuena, «Effect of nanosilica-based activators on the performance of an alkali-activated fly ash,» *Cement and Concrete Composites*, vol. 35, pp. 1-11, 2013.
- [74] C. Villa, E. Pecina, R. Torres y L. Gómez, «Geopolymer synthesis using alkaline activation of natural zeolite,» *Construction and Building Materials* , vol. 24, p. 2084–2090, 2010.
- [75] National Institute of Standards and Tecnology, «Libro del Web de Química del NIST, SRD 69,» 2018. [En línea]. Available: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C124389&Units=SI&Mask=80#IR-Spec>. [Último acceso: Marzo 2020].

- [76] L. Y. Ming, H. C. Yong, M. M. A. Bakri y K. Hussin, «Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review,» *Progress in materials science*, p. 595–629, 2016.
- [77] M. Krol, J. Minkiewicz y W. Mozgawa, «IR spectroscopy studies of zeolites in geopolymeric materials derived from kaolinite,» *Journal of Molecular Structure*, pp. 1-7, 2016.
- [78] J. L. Provis, G. C. Lukey y J. S. J. v. Deventer, «Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results,» *hem. Mater.* , vol. 17, pp. 3075-3085, 2005.
- [79] J. Davidovits, *Geopolymer chemistry and applications*, Saint Quentin, France: Institute Geopolymere, 2008.
- [80] G. Nasab, F. Golestanifard y K. MacKenzie, «The effect of the SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O ratio in the structural modification of metakaolin-based geopolymers studied by XRD, FTIR and MAS\_NMR.,» *Journal of Ceramic Science Technology*, vol. 5, pp. 92-185, 2014.
- [81] T. Alomayri, «Experimental study of the microstructural and mechanical properties of geopolymer paste with nano material (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),» *Journal of Building Engineering* , vol. 25, 2019.
- [82] M. Meftah, W. Oueslati, N. Chorfi y A. B. H. Amara, «Intrinsic parameters involved in the synthesis of metakaolin based geopolymer: Microstructure analysis,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 688, pp. 946-956, 2016.

- [83] V. Ranst, E. Shitumbanuma, V. Tembo y F. Mees, «Soil Salinization and Dental Fluorosis as a Result of Water Use in Zambia,» *Meded. Zitt. K. Acad. Overzeese Wet*, vol. 4, pp. 431-446. , 2007.
- [84] B. Buck, J. King y V. Etyemezian, «Effects of Salt Mineralogy on Dust Emissions: Salton Sea California, USA,» *Soil Science Society of America Journal*, nº 75, pp. 1958-1972, 2011.